



00550
2

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

TEMA DE TESIS

**ESTUDIO DE LOS HIDROCARBUROS AROMÁTICOS
POLICÍCLICOS ADSORBIDOS A LAS AEROPARTÍCULAS $\leq 10 \mu\text{m}$
DEL SUROESTE DE LA CIUDAD DE MÉXICO**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q.I. OMAR AMADOR MUÑOZ



Ciencias
Químicas

TUTOR: Dr. RAFAEL VILLALOBOS PIETRINI
2003

A

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

AGRADECIMIENTOS

Académicos

Al Dr. Rafael Villalobos Pietrini por la dirección de la tesis y la transmisión de su conocimiento.

A los Doctores Luis Gerardo Ruíz Suárez, Armando Báez Pedrajo, Martha Patricia Camacho, Michel Grütter y Jose Luis Bravo Cabrera, por la revisión de la tesis y sus acertados comentarios.

Al Dr. Stefan Marian Waliszewski Kubiak por las facilidades otorgadas para el uso del cromatógrafo de gases acoplado al espectrómetro de masas Varian, en las instalaciones del Instituto de Medicina Forense de la Universidad Veracruzana.

Al Dr. Agustín Muhlia Velázquez por la información de los datos meteorológicos obtenidos del Observatorio de Radiación Solar del Instituto de Geofísica de la UNAM.

A la Dirección de Protección Civil de la UNAM, por la información del área forestal afectada por los incendios.

Técnicos

Al Dr. Jose Luis Bravo Cabrera por la asesoría en el análisis estadístico de los datos.

Al Biólogo Leonel Hernández Mena y a la Q.I. Zenaida Munive Collín por el apoyo en los muestreos de las partículas suspendidas y en el procesamiento analítico de las muestras.

Institucionales

Este proyecto se llevó a cabo en las instalaciones del Centro de Ciencias de la Atmósfera, UNAM, con el apoyo del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, proyecto No. 34340-T y del Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT), No. IN213100.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

INDICE

CONTENIDO	PAGINA
RESUMEN	i
1. INTRODUCCIÓN	1
2. DEFINICIÓN DEL PROBLEMA (OBJETIVO)	5
3. HIPÓTESIS	6
4. ANTECEDENTES	6
4.1. CLASIFICACIÓN DE LOS CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS	6
4.2. ESTÁNDARES DE LA CALIDAD DEL AIRE	7
4.3. DIÁMETROS AERODINÁMICO Y DE STOCKS	9
4.4. CLASIFICACIÓN DE LAS PARTÍCULAS	9
4.4.1. POR LA DISTRIBUCIÓN EN LA NATURALEZA	9
4.4.2. POR LOS MECANISMOS DE FORMACIÓN	10
4.4.3. POR LA CAPACIDAD DE PENETRACIÓN EN EL TRACTO RESPIRATORIO	15
4.5. MUESTREADORES	16
4.6. REMOCIÓN DE LAS PARTÍCULAS DE LA ATMÓSFERA	17
4.7. COMPOSICIÓN DE LAS PARTÍCULAS SUSPENDIDAS	18
4.7.1. CARBÓN ELEMENTAL	19
4.7.2. CARBÓN ORGÁNICO	20
4.7.2.1. MUESTREO DE LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS	20
4.7.2.2. REACCIONES ENTRE COMPUESTOS PRESENTES EN EL AEROSOL	21
4.7.2.3. CONTAMINANTES ORGÁNICOS INDICADORES DE FUENTES EMISORAS	21
4.7.2.4. HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS (HAP)	22
4.7.2.4.1. PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DE LOS HAP	22
4.7.2.4.2. DISTRIBUCIÓN DE LOS HAP EN FUNCIÓN DEL DIÁMETRO AERODINÁMICO	24
4.7.2.4.3. REACCIONES Y REACTIVIDAD DE LOS HAP	24
4.7.2.4.4. CLASIFICACIÓN DE LOS HAP	25
4.7.2.4.5. EFECTOS DE LOS HAP EN EL CUERPO HUMANO	25

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

C

INDICE

CONTENIDO	PAGINA
5. METODO	28
5.1. MUESTREO DE LAS PM ₁₀	28
5.1.1. DETERMINACIÓN DE LA VARIACIÓN EN EL PESADO DE LOS FILTROS	28
5.1.2. PROCEDIMIENTO PARA EL MUESTREO DE LAS PM ₁₀	29
5.1.2.1. ACONDICIONAMIENTO DE FILTROS	29
5.1.2.2. PM ₁₀ EN MUESTREOS DE 24H	29
5.1.2.3. PROMEDIO MENSUAL DE PM ₁₀	32
5.2. EVALUACIÓN TÉCNICA DEL MÉTODO PARA DETERMINAR LA MOE	33
5.2.1. LIMPIEZA DEL MATERIAL DE LABORATORIO	33
5.2.2. EVALUACIÓN Y REPRODUCIBILIDAD DE LA PÉRDIDA DE MOE DEBIDO AL PROCESO DE SEQUEDAD	33
5.2.3. EFICIENCIA DEL MÉTODO PARA LA RECUPERACIÓN DE MOE	35
5.2.4. REPRODUCIBILIDAD DEL MÉTODO PARA LA OBTENCIÓN DE MOE	36
5.2.5. COMPARACIÓN DE LOS SISTEMAS DE EXTRACCIÓN ULTRASONIDO Y SOXHLET PARA LA DETERMINACIÓN DE MOE	36
5.3. DETERMINACIÓN DE LA MOE	37
5.3.1. MOE EN MUESTREOS DE 24 H	38
5.3.2. PROMEDIO MENSUAL DE MOE	39
5.2.3. PORCENTAJE DE LA MOE PRESENTE EN LAS PM ₁₀	39
5.4. EVALUACIÓN TÉCNICA DEL MÉTODO PARA DETERMINAR LOS HAP	40
5.4.1. CALIFICACIÓN DEL CG-EM	44
5.4.1.1. CURVA DE CALIBRACIÓN	44
5.4.1.2. CRITERIO TÉCNICO ACEPTABLE	44
5.4.1.2.1. FACTORES DE RESPUESTA RELATIVOS MÍNIMOS ACEPTABLES	44
5.4.1.2.2. REPRODUCIBILIDAD DE LOS FACTORES DE RESPUESTA RELATIVOS	45
5.4.1.2.3. LÍMITES DE DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN INSTRUMENTAL	45
5.4.2. EVALUACIÓN DEL MÉTODO ANALÍTICO	47
5.4.2.1. DETERMINACIÓN DE LOS HAP EN EL POLVO DE REFERENCIA DEL NIST	47

D

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

INDICE

CONTENIDO	PAGINA
5.4.2.2. DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE DE RECUPERACIÓN DE LOS HAP	48
5.4.2.3. DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE DE PÉRDIDA DE LOS HAP DEBIDO AL PROCESO DE SEQUEDAD	49
5.4.2.4. LÍMITES DE DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN DEL MÉTODO	49
5.5. IDENTIFICACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE LOS HAP	50
5.5.1. CONDICIONES DE OPERACIÓN DEL CG-EM	50
5.5.2. DETERMINACIÓN MENSUAL DE LOS HAP EN EL SUROESTE DE LA CIUDAD DE MÉXICO DURANTE 1998	51
5.5.2.1. EN EL ACUMULADO MENSUAL DE LA MATERIA ORGÁNICA EXTRAÍDA (MOE)	51
5.5.2.2. EN LA ATMÓSFERA	52
5.6. PARÁMETROS METEOROLÓGICOS	53
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	54
6.1. MUESTREO DE LAS PM ₁₀	54
6.1.1. DETERMINACIÓN DE LA VARIACIÓN EN EL PESADO DE LOS FILTROS	54
6.1.2. PROCEDIMIENTO PARA EL MUESTREO DE LAS PM ₁₀	54
6.1.2.1. ACONDICIONAMIENTO DE FILTROS	54
6.1.2.2. PM ₁₀ EN MUESTREOS DE 24H	55
6.1.2.3. PROMEDIO MENSUAL DE PM ₁₀	59
6.2. EVALUACIÓN TÉCNICA DEL MÉTODO PARA DETERMINAR LA MOE	62
6.2.1. LIMPIEZA DEL MATERIAL DE LABORATORIO	62
6.2.2. EVALUACIÓN Y REPRODUCIBILIDAD DE LA PÉRDIDA DE MOE DEBIDO AL PROCESO DE SEQUEDAD	62
6.2.3. EFICIENCIA DEL MÉTODO PARA LA RECUPERACIÓN DE MOE	62
6.2.4. REPRODUCIBILIDAD DEL MÉTODO PARA LA OBTENCIÓN DE MOE	64
6.2.5. COMPARACIÓN DE LOS SISTEMAS DE EXTRACCIÓN ULTRASONIDO Y SOXHLET PARA LA DETERMINACIÓN DE LA MOE	64
6.3. DETERMINACIÓN DE LA MOE	66
6.3.1. MOE EN MUESTREOS DE 24 H	66
6.3.2. PROMEDIO MENSUAL DE LA MOE	68

INDICE

CONTENIDO	PAGINA
6.3.3. PORCENTAJE DE MOE PRESENTE EN LAS PM ₁₀	69
6.3.4. CORRELACIÓN ENTRE PM ₁₀ , MOE Y PARÁMETROS METEOROLÓGICOS	73
6.3.4.1. OBSERVACIONES INDIVIDUALES	73
6.3.4.2. OBSERVACIONES MENSUALES	80
6.4. EVALUACIÓN TÉCNICA DEL MÉTODO PARA DETERMINAR HAP	83
6.4.1. CALIFICACIÓN DEL CG-EM	83
6.4.1.1. CURVA DE CALIBRACIÓN	83
6.4.1.2. CRITERIO TÉCNICO ACEPTABLE	85
6.4.1.2.1. FACTORES DE RESPUESTA RELATIVOS MÍNIMOS ACEPTABLES	85
6.4.1.2.2. REPRODUCIBILIDAD DE LOS FACTORES DE RESPUESTA RELATIVOS	86
6.4.1.2.3. LÍMITES DE DETECCIÓN Y DE CUANTIFICACIÓN INSTRUMENTAL	88
6.4.2. EVALUACIÓN DEL MÉTODO ANALÍTICO	88
6.4.2.1. DETERMINACIÓN DE LOS HAP EN EL POLVO DE REFERENCIA DEL INSTITUTO NACIONAL DE ESTÁNDARES Y TECNOLOGÍA (NIST) Y PORCENTAJES DE RECUPERACIÓN	88
6.4.2.2. DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE DE PÉRDIDA DE LOS HAP DEBIDO AL PROCESO DE SEQUEDAD	92
6.4.2.3. LÍMITES DE DETECCIÓN Y DE CUANTIFICACIÓN DEL MÉTODO	93
6.5. IDENTIFICACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE LOS HAP	94
6.5.1. CONDICIONES DE OPERACIÓN DEL CG-EM	94
6.5.2. DETERMINACIÓN MENSUAL DE LOS HAP EN EL SUROESTE DE LA CIUDAD DE MÉXICO DURANTE 1998	95
6.5.2.1. EN EL ACUMULADO MENSUAL DE LA MOE	95
6.5.2.2. EN LA ATMÓSFERA	103
6.5.2.3. CORRELACIÓN DE LOS HAP CON LOS PARÁMETROS METEOROLÓGICOS	110
6.5.2.4. COMPARACIÓN DE LOS HAP EN EL AIRE CON OTROS ESTUDIOS	111
6.5.2.5. POSIBLES FUENTES DE EMISIÓN DE HAP	115
7. CONCLUSIONES	122
8. RECOMENDACIONES	125
9. REFERENCIAS	126

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

INDICE

CONTENIDO	PAGINA
10. APÉNDICE A	151
10.1. INCERTIDUMBRE EN LA DETERMINACIÓN DE LAS PARTÍCULAS SUSPENDIDAS MENORES A 10 μm (PM_{10}) [$\text{IC}_{\text{PM}_{10}}$]	152
10.1.1. POR MUESTREO [$\text{IC}_{\text{PM}_{10}/\text{MUESTREO}}$]	152
10.1.1.1. INCERTIDUMBRE DE LA MASA DE LAS PARTÍCULAS ($\text{Im}_{\text{PM}_{10}}$)	154
10.1.1.2. INCERTIDUMBRE DEL VOLUMEN DE AIRE (IV_{AIRE})	154
10.1.1.3. EJEMPLO DEL CÁLCULO DE INCERTIDUMBRE EN LA DETERMINACIÓN DE $\text{PM}_{10}/\text{MUESTREO}$	154
10.1.2. EN LOS PROMEDIOS MENSUALES [$\text{IC}_{\text{PM}_{10}/\text{MENSUAL}}$]	155
10.1.2.1. EJEMPLO DEL CÁLCULO DE INCERTIDUMBRE EN LA DETERMINACIÓN DE $\text{PM}_{10}/\text{MENSUAL}$	155
10.2. INCERTIDUMBRE EN LA DETERMINACIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA EXTRAÍDA (MOE) [IC_{MOE}]	156
10.2.1. POR MUESTREO [$\text{IC}_{\text{MOE}/\text{MUESTREO}}$]	156
10.2.1.1. INCERTIDUMBRE DE LA MASA DE LA MOE [Im_{MOE}]	157
10.2.1.1.1. INCERTIDUMBRE DE LA ALICUOTA DE LA MASA DE MOE [$\text{Im}_{\text{ALICUOTA}}$]	158
10.2.1.1.1.1. INCERTIDUMBRE DE LA CALIBRACIÓN DE LA BALANZA [$\text{I}_{\text{CAL-BAL}}$]	158
10.2.1.1.1.2. INCERTIDUMBRE DE LA RESOLUCIÓN MÍNIMA DE LA BALANZA [$\text{I}_{\text{RM-BAL}}$]	158
10.2.1.1.2. INCERTIDUMBRE DEL VIAL AFORADO [IV_{AFORO}]	159
10.2.1.1.3. INCERTIDUMBRE DEL VOLUMEN DE LA ALICUOTA DE LA MOE TOMADA DEL AFORO [$\text{IV}_{\text{ALICUOTA}}$]	159
10.2.1.1.3.1. INCERTIDUMBRE DE LA CALIBRACIÓN DE LA MICROJERINGA [$\text{I}_{\text{CAL-WJ}}$]	159
10.2.1.1.3.2. RESOLUCIÓN MÍNIMA DE LA MICROJERINGA [$\text{I}_{\text{RM-WJ}}$]	159
10.2.1.1.4. INCERTIDUMBRE DEL FACTOR DE CORRECCIÓN TOTAL [I_{FC}]	159
10.2.1.1.4.1. INCERTIDUMBRE DEL FACTOR DE CORRECCIÓN DEBIDO AL PROCEDIMIENTO DE SEQUEDAD [I_{FCS}]	160
10.2.1.1.4.2. INCERTIDUMBRE DEL FACTOR DE CORRECCIÓN DEBIDO AL PROCEDIMIENTO DE RECUPERACIÓN [I_{FCR}]	160
10.2.1.2. EJEMPLO DEL CÁLCULO DE INCERTIDUMBRE EN LA DETERMINACIÓN DE LA MOE POR MUESTREO	162
10.2.2. EN EL PROMEDIO MENSUAL [$\text{IC}_{\text{MOE}/\text{MENSUAL}}$]	163
10.2.2.1. EJEMPLO DEL CÁLCULO DE INCERTIDUMBRE EN LA DETERMINACIÓN MENSUAL DE LA MOE	164
10.2.3. INCERTIDUMBRE EN LA DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE DE LA MOE PRESENTE EN LAS PM_{10} [$\text{I}_{\% \text{MOE}}$]	164
10.2.3.1. POR MUESTREO [$\text{I}_{\% \text{MOE}/\text{muestreo}}$]	164

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

INDICE

CONTENIDO	PAGINA
10.2.3.1.1. EJEMPLO DEL CÁLCULO DE INCERTIDUMBRE EN LA DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE DE LA MOE POR MUESTREO	165
10.2.3.2. EN EL PROMEDIO MENSUAL [$U\%_{MOE/MENSUAL}$]	166
10.2.3.2.1. EJEMPLO DEL CÁLCULO DE INCERTIDUMBRE EN LA DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE DE MOE/MENSUAL	166
10.3. INCERTIDUMBRE EN LA DETERMINACIÓN DE LOS HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS (HAP)	167
10.3.1. INCERTIDUMBRE EN LA EVALUACIÓN DEL MÉTODO ANALÍTICO	167
10.3.1.1. INCERTIDUMBRE DEL PORCENTAJE DE RECUPERACIÓN DE LOS HAP [$I\%_{REC-HAP}$]	167
10.3.1.1.1. INCERTIDUMBRE DE LA CONCENTRACIÓN DEL HAP INDICADA EN EL CERTIFICADO DEL NIST [$IC_{HAP-certificado}$]	168
10.3.1.1.2. INCERTIDUMBRE EN LA DETERMINACIÓN DE HAP EN EL POLVO DE REFERENCIA DEL NIST [$IC_{HAP-DETERMINADO}$]	169
10.3.1.1.2.1. INCERTIDUMBRE DE LA MASA DE POLVO DEL NIST EXTRAÍDO [<i>masa de polvo</i>]	170
10.3.1.1.2.2. INCERTIDUMBRE DE LA MASA DEL HAP EN LA MOE DEL POLVO DEL NIST [$IM_{HAP-MOE-NIST}$]	170
10.3.1.1.2.2.1. INCERTIDUMBRE DEL HAP PRESENTE EN LA ALÍCUOTA DE LA MOE DEL POLVO DEL NIST ANALIZADA EN EL CG-EM [$IC_{HAP-MOE-NIST-CGEM}$]	172
10.3.1.1.2.2.2. INCERTIDUMBRE DEL VOLUMEN TOMADO DEL ESTÁNDAR DE LOS 5-HAP-d [IV_{5HAP-d}]	173
10.3.1.1.2.2.2.1. INCERTIDUMBRE DE LA CALIBRACIÓN DE LA MICROJERINGA (UCAL-MJ)	173
10.3.1.1.2.2.2.2. INCERTIDUMBRE DE LA RESOLUCIÓN MÍNIMA DE LA MICROJERINGA (IRM-MJ)	173
10.3.1.1.2.2.3. INCERTIDUMBRE DEL VOLUMEN TOMADO DE MOE PARA EL ANÁLISIS DEL HAP EN CG-EM [$IV_{Alc-MOE}$]	173
10.3.1.1.2.2.4. INCERTIDUMBRE DEL VOLUMEN DE AFORO [IV_{Aforo}]	174
10.3.1.1.2.2.5. INCERTIDUMBRE DE LA MASA DEL HAP EN EL BLANCO DEL NIST ANALIZADO EN EL CG-EM [$IM_{HAP-Blanco-determinado}$]	174
10.3.1.2. EJEMPLO: INCERTIDUMBRE DEL PORCENTAJE DE RECUPERACIÓN DEL BENZO(GH)PERILENO	175
10.3.1.3. INCERTIDUMBRE DEL PORCENTAJE DE PÉRDIDA DE HAP DEBIDO AL PROCESO DE SEQUEDAD [$I\%_{PÉRDIDA DE HAP}$]	178
10.3.2. INCERTIDUMBRE EN LA DETERMINACIÓN DE LOS HAP	181
10.3.2.1. EN LA MATERIA ORGÁNICA EXTRAÍDA ACUMULADA MENSUALMENTE ($IC_{HAP-AM-MOE}$)	181
10.3.2.1.1. INCERTIDUMBRE DE LA MASA DEL HAP PRESENTE EN LA ALÍCUOTA DEL ACUMULADO MENSUAL DE LA MOE ANALIZADA EN EL CG-EM [$IM_{HAP-AM-MOE-CGEM}$]	183
10.3.2.1.1.1. INCERTIDUMBRE RELATIVA DE LOS FACTORES DE RESPUESTA RELATIVOS ($ICV_{REL-FRR}$)	184

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

H

INDICE

CONTENIDO	PAGINA
10.3.2.1.1.2 INCERTIDUMBRE RELATIVA DEL VOLUMEN TOMADO DEL AFORO DEL ACUMULADO MENSUAL DE LA MOE ANALIZADA EN EL CG-EM $\left(\frac{V_{Alic MOE CGEM}}{V_{Alic MOE CGEM}} \right)$	184
10.3.2.1.2. INCERTIDUMBRE DE LA MASA DE LA ALÍCUOTA DEL ACUMULADO MENSUAL DE LA MOE, ANALIZADA EN EL CG-EM ($IMOE_{Alic - CGEM}$)	185
10.3.2.1.3. EJEMPLO DEL CÁLCULO DE LA INCERTIDUMBRE EN LA DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DEL BENZO(GHI)PERILENO EN AGOSTO DE 1998	185
10.3.2.2. EN EL AIRE ($IC_{HAP-AIRE}$)	187
10.3.2.2.1. INCERTIDUMBRE DE LA MASA MENSUAL DE LA MATERIA ORGÁNICA EXTRAÍDA DE LAS PARTÍCULAS	188
10.3.2.2.2. INCERTIDUMBRE DEL VOLUMEN TOTAL DE AIRE FILTRADO MENSUALMENTE ($IV_{AIRE MENSUAL}$), EN m^3	188
10.3.2.2.3. EJEMPLO DEL CÁLCULO DE LA INCERTIDUMBRE EN LA DETERMINACIÓN DEL BENZO(GHI)PERILENO EN EL AIRE	188

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

INDICE DE TABLAS

TABLA	CONTENIDO	PAGINA
I	Estándares de calidad del aire en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para diferentes países y organizaciones.	8
II	Propiedades fisicoquímicas de los HAP.	23
III	Escala de reactividad de las reacciones electrofílicas sobre los HAP (disminuye de I a VI).	25
IV	Clasificación del riesgo carcinogénico de HAP de acuerdo con EPA (1994a,b,c).	27
V	20 HAP más 5 HAP deuterados.	40
VI	Factores de respuesta relativos (F_{RR}) mínimos requeridos por la EPA (1999b) para el análisis de HAP por CG-EM.	45
VII	Variación del peso de filtro de fibra de vidrio sin muestra.	54
VIII	Area total afectada por los incendios en los alrededores de la zona de muestreo durante 1998.	57
IX	Promedio por temporada de la concentración de PM_{10} , en $\mu\text{g}/\text{m}^3$.	58
X	PM_{10} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) y volumen de aire (m^3) promedio mensual durante 1998, corregidas a condiciones de temperatura (298 K) y presión (1 atm) de referencia (EPA 2002).	59
XI	Comparación de la concentración de PM_{10} en diversas regiones.	60
XII	Eficiencia del método para la recuperación de la materia orgánica extraída (MOE) del polvo urbano SRM1649a del NIST.	63
XIII	Reproducibilidad del método para la obtención de la MOE en el rango de 47 a 147 mg de partículas suspendidas.	64
XIV	Comparación de la concentración de materia orgánica extraída (mg/mL) de veinte muestras de PM_{10} , con Soxhlet (16 h de extracción) y ultrasonido (1.5 h de extracción).	65
XV	Promedio de la concentración de MOE por temporada, $\mu\text{g}/\text{m}^3$.	68
XVI	MOE ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) y volumen de aire (m^3) promedio mensual durante 1998, corregidas a condiciones de temperatura (298 K) y presión (1 atm) de referencia (EPA 2002).	69
XVII	Porcentaje mensual de la MOE presente en las PM_{10} durante 1998.	70
XVIII	Promedio del porcentaje de MOE por temporada.	71
XIX	Comparación de la MOE determinada en el suroeste de la Ciudad de México con otras regiones.	71
XX	Correlación entre PM_{10} y MOE con cinco parámetros meteorológicos durante 1998. Las observaciones durante el año fueron, 73 en la temporada de incendios y 29 en la de no incendios.	75
XXI	Valores calculados de cinco parámetros climatológicos durante 1998.	80
XXII	Relación entre los promedios mensuales de cuatro variables meteorológicas y la suma mensual de la lluvia con las concentraciones mensuales de PM_{10} y MOE y el % de MOE.	82
XXIII	Tiempos de retención y coeficientes de correlación y de determinación de la curva de calibración realizada en el CG-EM.	84
XXIV	Comparación de los factores de respuesta relativos establecidos por el método TO13A de la EPA y los obtenidos de la 4a. dilución (400-600 $\text{pg}/\mu\text{L}$) de la curva de calibración.	85
XXV	Factores de respuesta relativos promedios en el intervalo de 40 a 2800 $\text{pg}/\mu\text{L}$.	87
XXVI	Límites de detección y cuantificación instrumental para 20 HAP, en $\text{pg}/\mu\text{L}$.	88

I

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

INDICE DE TABLAS

TABLA	CONTENIDO	PAGINA
XXVII	Eficiencia en la extracción de los HAP por el método empleado en este trabajo e incertidumbres asociadas a la medición.	89
XXVIII	Variación de los porcentajes de recuperación de los HAP en el intervalo de 47 a 147 mg de polvo del NIST SRM 1649a.	91
XXIX	Pérdida de los HAP debido al proceso de sequedad.	92
XXX	Límites de detección y cuantificación de los HAP en el aire, en $\mu\text{g}/\text{m}^3$.	93
XXXI	Coefficientes de correlación determinados en el CG-EM.	94
XXXII	HAP identificados mensualmente durante 1998 en $\text{ng HAP} / \text{mg de MOE}$.	95
XXXIII	Porcentaje en masa de 20 HAP con respecto a la cantidad mensual de MOE durante 1998.	102
XXXIV	HAP identificados mensualmente durante 1998 en $\text{ng HAP} / \text{m}^3$ de aire.	103
XXXV	Correlaciones entre las concentraciones mensuales de los 17 HAP identificados en 1998 contra el promedio mensual de cuatro parámetros meteorológicos y la suma mensual de la lluvia.	110
XXXVI	Distribución porcentual de los HAP presentes en la fase particulada, colectados con muestreadores de grandes volúmenes.	112
XXXVII	Concentraciones de algunos hidrocarburos aromáticos policíclicos en el aire establecidos para diversos sitios.	113
XXXVIII	Suma de 15 HAP* hallados en este y otros estudios.	113
XXXIX	Relación de algunos HAP y fuentes de emisión, tomado de DeMartinis <i>et al.</i> (2002).	116
XL	Correlación entre HAP (ng/m^3), PM_{10} y MOE ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) durante 1998.	118-119
XLI	Concentración e incertidumbres de 15 HAP establecidos en el certificado del NIST (1998).	168
XLII	Cantidad de polvo del NIST (1998) extraído, porcentajes de recuperación y sus incertidumbres del benzo(ghi)perileno.	177
XLIII	Porcentajes de recuperación promedio e incertidumbres de los HAP en el intervalo de 47 a 147 mg de polvo del NIST SRM 1649a.	178
XLIV	Pérdida de los HAP debido al proceso de sequedad y sus incertidumbres.	180
XLV	Porcentajes de variación de los factores de respuesta relativos de nueve inyecciones de la 3a. dilución (3380 ng/mL) de la curva de calibración realizada en el CG-EM.	184
XLVI	Incertidumbres relativas en la determinación de la concentración de HAP por mg de MOE. Agosto de 1998.	186
XLVII	Incertidumbres relativas en la determinación de la concentración de HAP en la atmósfera.	189

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

INDICE DE FIGURAS

FIGURA	CONTENIDO	PAGINA
1	Distribución idealizada del material particulado de acuerdo con su diámetro aerodinámico (Da) (Wilson y Suh 1996).	10
2	Distribución del tamaño del aerosol atmosférico, principales fuentes de emisión y procesos que afectan el incremento o la disminución de la masa en cada rango (Whitby y Sverdrup 1980).	11
3	Distribución de las partículas: gruesas (g), en el intervalo de acumulación (a) y en el de nucleación (n), de acuerdo con el número (N), el área superficial (S) y el volumen (V) por centímetro cúbico. Diámetro geométrico promedio (Dg), en función del número (DGN), en función del volumen (DGV) y en función del área superficial (Whitby 1978).	12
4	Partículas suspendidas colectadas con equipo de grandes volúmenes para PM ₁₀ , durante 1998 en el Centro de Ciencias de la Atmósfera al suroeste de la Ciudad de México. Análisis por microscopía electrónica de barrido del Instituto de Física de la UNAM.	13-14
5	Deposición de las partículas según su diámetro en el tracto respiratorio humano. Modificado de Hinds (1982).	15
6	Penetración de las partículas, a través de un cabezal ideal de tamaño selectivo para cuatro criterios diferentes de muestreo. Curvas para PM ₁₀ , inhalable (MPI), torácico (MPT) y respirable (MPR), los cortes de los tamaños fueron calculados de las definiciones dadas por la American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH 1994).	16
7	a. Muestreador de altos volúmenes para PM ₁₀ (Andersen-General Metal Works), b. Filtro de fibra de vidrio colocado en el cabezal y c. Filtro antes (izquierda) y después (derecha) de 24 h de colecta.	17
8	a. Cuenca del Valle de México y b. zona de estudio ubicada al suroeste de la Zona Metropolitana del Valle de México.	29-30
9	Estructuras de los hidrocarburos aromáticos policíclicos, fórmula condensada, peso molecular (PM) y el Chemical Abstract Service (CAS) (Información de compuestos químicos). El orden de los HAP es el mismo en que eluyeron de la columna.	41-42
10	Cromatogramas de los extractos orgánicos de los filtros de fibra de vidrio a. antes del tratamiento térmico (133 compuestos orgánicos), b. después del tratamiento térmico (10 compuestos orgánicos).	55
11	PM ₁₀ en condiciones de referencia (760 mm Hg y 298 K) (EPA 2002). Muestréos de 24 h en el suroeste de la Ciudad de México durante 1998. Las barras indican la incertidumbre asociada al procedimiento de medición igual al 5.8 % del valor de las PM ₁₀ .	56
12	Area total afectada por los incendios en los alrededores de la zona de muestreo durante 1998.	56
13	Histograma de la concentración de PM ₁₀ durante 1998, a. Aritmética y b. Geométrica. n=102.	57
14	Promedio por temporada de la concentración de PM ₁₀ , en µg/m ³ .	58
15	Promedios aritméticos mensuales de PM ₁₀ en condiciones de referencia (760 mm Hg y 298 K) (EPA 2002) en el suroeste de la Ciudad de México durante 1998. Los intervalos mayores indican la desviación estándar y los menores, la incertidumbre asociada a la determinación.	59
16	Comparación entre la materia orgánica extraída (mg/mL) de veinte muestras de PM ₁₀ , con Soxhlet (16 h de extracción) y ultrasonido (1.5 h de extracción).	66

L

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

INDICE DE FIGURAS

FIGURA	CONTENIDO	PAGINA
17	MOE en condiciones de referencia (760 mm Hg y 298 K). Muestréos de 24 h realizados en el suroeste de la Ciudad de México durante 1998. Las barras indican la incertidumbre asociada al procedimiento de medición igual al 13.4 % del valor de la MOE.	67
18	Histograma de la concentración de MOE durante 1998 (n=102), a. Distribución aritmética y b. Distribución geométrica.	67
19	Promedio aritmético de la concentración de MOE por temporada, $\mu\text{g}/\text{m}^3$.	68
20	Promedios aritméticos mensuales de MOE en condiciones de referencia (760 mm Hg y 298 K) (EPA 2002) en el suroeste de la Ciudad de México durante 1998. Los intervalos mayores indican la desviación estándar y los menores, la incertidumbre asociada al procedimiento de medición.	68
21	Porcentajes de MOE relativos a las PM_{10} en condiciones de referencia (760 mm Hg y 298 K). Muestréos de 24 h realizados en el suroeste de la Ciudad de México durante 1998. Las barras indican la incertidumbre asociada al procedimiento de medición igual al 14.8 % del valor del porcentaje de la MOE.	69
22	Promedios mensuales, desviación estándar (intervalos mayores) e incertidumbre asociada al método (intervalos menores), de los porcentajes de la MOE relativa a las PM_{10} durante 1998, en el suroeste de la Ciudad de México.	70
23	Promedio aritmético del porcentaje de MOE presente en las PM_{10} , por temporada.	71
24	Correlación entre las concentraciones de PM_{10} y MOE de 102 observaciones realizadas durante 1998.	73
25	Correlación entre las concentraciones desestacionalizadas de PM_{10} y MOE de 102 observaciones realizadas durante 1998.	73
26	Comportamiento durante 1998 de PM_{10} y MOE con respecto a cinco parámetros meteorológicos.	74
27	Correlaciones durante 1998 de las concentraciones anuales desestacionalizadas (residuales) de, a. PM_{10} vs Temperatura, b. MOE vs Temperatura, c. MOE vs % Humedad relativa. En la temporada de incendios: d. PM_{10} vs Temperatura, e. MOE vs Temperatura, f. MOE vs % Humedad relativa y g. PM_{10} vs Iluvia (la lluvia no fue desestacionalizada).	76
28	Rosas de los vientos durante 1998, 102 valores promedios de 24 h, obtenidos de la estación meteorológica del Observatorio de Radiación Solar del Instituto de Geofísica, UNAM. Norte (N), Noreste (NE), Este (E), Sureste (SE), Sur (S), Suroeste (SO), Oeste (O) y Noroeste (NO).	79
29	Dirección predominante del viento durante 1998.	79
30	Correlación entre los promedios aritméticos mensuales de PM_{10} y MOE en condiciones de referencia durante 1998 en el suroeste de la Ciudad de México.	81
31	Comportamiento anual durante 1998 de los promedios mensuales de: a. temperatura, b. presión atmosférica, c. humedad relativa y d. velocidad del viento y e. suma por mes de la lluvia.	81
32	Cromatograma de 20 HAP más 5 HAP deuterados inyectados en "SIM" analizados en el CG-EM. Los tiempos de retención se indican en la tabla XXIII .	83
33	Curvas de calibración de cuatro HAP con diferente número de anillos.	84-85
34	Comparación de los 20 F_{RR} calculados de la 4ª. dilución de la curva de calibración y los indicados en el método TO13A de la EPA (1999b).	86

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

M

INDICE DE FIGURAS

FIGURA	CONTENIDO	PAGINA
35	Coefficientes de variación de los 20 F_{RR} en el intervalo de trabajo indicado por EPA (1999b) (40 a 2800 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$).	87
36	a. Concentraciones de los HAP presentes en el polvo de referencia del NIST. b. Porcentajes de recuperación de los HAP indicados en la tabla XXVII . Las barras indican la incertidumbre de la medición.	90
37	Comparación entre la variación debida a la reproducibilidad del método y la asociada con la incertidumbre de la medición.	91
38	Comparación de las concentraciones de los HAP en el polvo del NIST, en el extracto orgánico no llevado a sequedad con respecto al que se secó.	93
39	HAP identificados durante 1998 en la MOE. Las barras representan las incertidumbres asociadas a la medición.	98-99
40	Veinte HAP analizados durante 1998, en ng/mg MOE a. Promedio anual, las barras pequeñas indican la incertidumbre de la medición y las grandes, la desviación estándar y b. Suma mensual, las barras indican la incertidumbre de la medición.	101
41	Porcentaje mensual en masa de 20 HAP con respecto al total de MOE durante 1998.	102
42	HAP identificados durante 1998 en ng/m^3 . Las barras representan las incertidumbres asociadas a la medición.	106-107
43	Veinte HAP analizados durante 1998, en ng/m^3 , a. Promedio anual, las barras pequeñas indican la incertidumbre de la medición y las grandes, la desviación estándar y b. Suma mensual, las barras indican la incertidumbre de la medición.	109
44	Comparación de la concentración anual de algunos HAP encontrados en el suroeste de la Ciudad de México con otras regiones.	115
45	Correlación de la concentración de algunos HAP con el área afectada por los incendios en los alrededores de la zona de muestreo. Las letras en negritas y de mayor tamaño, indican que sólo éstos compuestos fueron significativos por lo menos a $p < 0.05$.	121
46	Contribución de las incertidumbres indicadas en el certificado del NIST y de la calculada por el procedimiento empleado en este estudio, a la incertidumbre del porcentaje de recuperación de los HAP.	167
47	Contribución porcentual de las incertidumbres del procedimiento sin llevar a sequedad y después de hacerlo en el cálculo de la pérdida de HAP.	179
48	Incertidumbres relativas en la determinación de la concentración de HAP por mg de MOE.	186
49	Incertidumbres relativas en la determinación de la concentración de HAP en la atmósfera.	189

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

RESUMEN

Se hicieron un total de 102 muestreos de partículas suspendidas menores o iguales a $10\ \mu\text{m}$ (PM_{10}) en el suroeste de la Ciudad de México durante 1998, de las que 18 colectas superaron los $150\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ establecidos como límite máximo permitido por la Norma Mexicana. Las concentraciones de PM_{10} oscilaron entre 23 y $269\ \mu\text{g}/\text{m}^3$, con media aritmética anual, desviación estándar e incertidumbre asociada a la medición de $103 \pm 50 \pm 1.3\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($k=2$), respectivamente, siendo el doble del promedio aritmético anual señalado por la misma norma ($50\ \mu\text{g}/\text{m}^3$). Las distribuciones de PM_{10} y de la materia orgánica extraída (MOE) no fueron normales, siendo mayores en la temporada de incendios (enero a junio, noviembre y diciembre) que en la de no incendios (julio a octubre).

Las concentraciones de la MOE oscilaron entre 4 y $86\ \mu\text{g}/\text{m}^3$. La media aritmética anual, la desviación estándar y la incertidumbre asociada a la medición fue $14.9 \pm 12.8 \pm 0.52\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($k=2$), respectivamente, lo que representa el $14 \pm 7\%$ de las PM_{10} . Los promedios mensuales de PM_{10} y de MOE correlacionaron significativa e inversamente proporcional con la humedad relativa, sin embargo, no se logró establecer un patrón de causa y efecto directamente ya que se desconoce la intervención de otras variables en dicha asociación.

Se identificaron 17 de 20 HAP analizados, de los que benzo(ghi)perileno, benzo(b+k)fluoranteno, coroneno e indeno(1,2,3-cd)pireno, fueron los más abundantes y cuyas concentraciones promedio anual se encontraron entre 2 y $4\ \text{ng}/\text{m}^3$, por lo que podrían ser considerados como marcadores para el suroeste de la Ciudad de México. Los HAP de $\text{PM} \leq 234\ \text{g}/\text{mol}$, presentaron diferencias significativas entre las temporadas de incendios y no incendios, siendo mayor en la primera; no así los de $\text{PM} \geq 252\ \text{g}/\text{mol}$. Debido a que los HAP de $\text{PM} \leq 234\ \text{g}/\text{mol}$ presentaron correlación proporcional y significativa con PM_{10} y MOE e inversa con la humedad relativa, se podría sugerir que la distribución de los HAP de $\text{PM} \geq 252\ \text{g}/\text{mol}$ están distribuidos en partículas de menor diámetro y los de $\text{PM} \leq 234\ \text{g}/\text{mol}$, a las de mayor tamaño. Considerando que los HAP de $\text{PM} \geq 252$ no variaron durante todo el año, probablemente las partículas más pequeñas tendrían propiedades hidrofóbicas, lo que provocaría poca afinidad al vapor de agua y el impedimento a la deposición húmeda, no obstante, se debe considerar que estas partículas tienden a seguir el movimiento del aire, desviándolas de la trayectoria que siguen los hidrometeoros, lo que también evitaría su depositación a la superficie.

Las relaciones obtenidas entre algunos HAP, confirmaron que la emisión vehicular de combustión de gasolina y de diesel fue la principal fuente para esta zona de muestreo. Sin embargo, la presencia del reno indicó la combustión de la madera por los incendios forestales en la reserva ecológica del campus universitario al suroeste del sitio de monitoreo, mientras que el pireno y el fluoranteno posiblemente fueron emitidos de la quema de llantas. Las emisiones por la quema de residuos de la destilación del petróleo y por fuentes domésticas, fueron imperceptibles.

La masa total de HAP representó menos del 0.5% del total de la masa de la MOE y menos del 0.1% de las PM_{10} . Esto refleja la complejidad de la composición orgánica de estas partículas.

El método analítico empleado permitió la recuperación del $90 \pm 12.2\%$ de la MOE del polvo de referencia certificado por el NIST (SRM1649a), en el intervalo de 47 a $147\ \text{mg}$. Se obtuvo mayor reproducibilidad con el sistema de extracción por ultrasonido que con el Soxhlet propuesto por la

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

EPA(1999b). La calificación del CG-EM cumplió con los tres criterios establecidos por la EPA (1999b) para el análisis de los HAP. Así mismo, se lograron eficiencias aceptables (EPA 1999b) para doce de quince HAP. Sin embargo, la concentración de la mayoría de los HAP fue significativamente diferente al establecido en el certificado, lo que refleja la inexactitud de este método. No obstante, la mayoría de los HAP presentaron buena reproducibilidad en los porcentajes de recobro.

El método de extracción recuperó eficientemente doce de quince HAP, sólo fenantreno, pireno y dibenzo(a,h)antraceno se encontraron fuera del intervalo señalado por el método TO-13A de la EPA establecidos entre 60 y 120 %.

Con el modelo de incertidumbre propuesto, se observó que el procedimiento para la determinación de PM_{10} contribuyó con el 5.77 % de la incertidumbre relativa asociada con la medición y para la MOE del 13.9 %.

Así mismo, la incertidumbre relativa asociada a la medición para la determinación de los HAP en la MOE osciló entre 7.8 % para el fenantreno y 16.6 % para el perileno. Por último, la incertidumbre relativa de los HAP en la atmósfera, osciló entre 8.1 % para el fenantreno y 16.8 % para el perileno. No hay norma que señale un límite máximo de incertidumbre. No obstante, la EPA indica una variación máxima del 30 % para la determinación de los HAP en las partículas suspendidas.

La reproducibilidad agrupa a la incertidumbre, por lo tanto, con sólo realizar pruebas de reproducibilidad para este método, la incertidumbre quedará involucrada.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1. INTRODUCCIÓN

Los problemas de la contaminación atmosférica en las grandes ciudades son consecuencia generalmente de las descargas incontroladas de gran variedad de compuestos cuyas concentraciones son capaces de producir efectos adversos en los organismos. De acuerdo con la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente (LGEEPA), Artículo 3º, Secciones VI y VII, la contaminación se define como "la presencia en el ambiente de uno o más contaminantes o de cualquier combinación de ellos que cause desequilibrio ecológico". Un contaminante se define como "toda materia o energía, en cualesquiera de sus estados físicos y formas, que al incorporarse o actuar en la atmósfera, agua, suelo, flora, fauna o cualquier elemento natural, altere o modifique su composición y condición natural" (SEMARNAP-PROFEPA 1997).

Algunos autores han considerado que la contaminación del aire es una de las principales causas de cáncer pulmonar en el hombre (Walker *et al.* 1982, Gil *et al.* 1991, Samet 1992, Dockery *et al.* 1993) y que son importantes tanto la fase gaseosa como la particulada. Esta última ha sido reconocida como la de mayor riesgo para la salud humana, implicando un gran interés para su estudio (Seinfeld 1989, Baek *et al.* 1991a).

Las partículas suspendidas o aeropartículas no son un contaminante sencillo, sino más bien son una mezcla de contaminantes con diferentes agentes químicos y biológicos. Son sólidas y líquidas, que al estar suspendidas en un gas forman el aerosol atmosférico. Pueden ser generadas tanto por fuentes móviles como estacionarias, de manera natural o antropogénica y que de acuerdo con su origen, condiciones de emisión, mecanismos de formación, composición atmosférica y variables climáticas dependerán sus propiedades morfológicas, termodinámicas, químicas y físicas, siendo estas características las que determinan el efecto sobre los organismos y su ambiente.

Oberdörster *et al.* (1995, 1999) y Li *et al.* (1997) han mostrado que las partículas aunque tengan composición similar, las menores a $0.1 \mu\text{m}$ causan más daño que las más grandes, mostrando mayor correlación con el área superficial disponible para la interacción con las células que con su masa y número. Algunos de los principales efectos que las partículas suspendidas producen en el hombre son: inflamación alveolar e incremento en la coagulación de la sangre, agravación de enfermedades respiratorias (enfisema, bronquitis, tos, etc.) y cardíacas, obstrucción pulmonar crónica llevando eventualmente a la muerte a personas susceptibles y a la alteración y disminución en la tasa de limpieza mucociliar, lo que puede provocar el desarrollo de bronquitis crónica (Hileman 1981, Rodes y Evans 1985, Seemayer *et al.* 1987, Lippmann 1989, Seaton *et al.* 1995, Bascom *et al.* 1996). También se les ha correlacionado con altos índices de mortalidad por cáncer pulmonar (Talcott y Harger 1980, Mass *et al.* 1987). Estas enfermedades han sido relacionadas con la deposición en las regiones alveolares del sistema respiratorio de partículas principalmente $<2 \mu\text{m}$ de diámetro, siendo especialmente peligrosas cuando contienen sustancias biológicamente activas (Infante *et al.* 1990) ya que las $>2 \mu\text{m}$ tienden a impactarse en las regiones superiores del sistema respiratorio y son removidas con mayor facilidad

(Seemayer *et al.* 1987). Estos padecimientos se encuentran ligados con la exposición de los individuos al contaminante, entendiéndose como exposición, el contacto de una sustancia con alguna superficie del cuerpo humano a una concentración determinada y durante un intervalo de tiempo específico. Sus unidades son la masa por unidad de volumen multiplicada por el tiempo de exposición. A diferencia de la concentración que sólo involucra la masa por unidad de volumen o a la dosis que representa a la cantidad del contaminante que se absorbe o deposita en el cuerpo de un individuo expuesto (Ott 1985, NRC 1991, Ryan 1991).

Las partículas suspendidas totales han sido señaladas como uno de los mejores indicadores de contaminación (Dams *et al.* 1975), siendo uno de los agentes más tóxicos de la mezcla de los diferentes contaminantes atmosféricos que contribuyen en mayor proporción a la morbilidad y a la mortalidad humanas, aumentando el riesgo conforme disminuye el tamaño de la partícula respirable (Schwartz y Marcus 1990, Schwartz 1991a,b, Dockery *et al.* 1992, 1993, Pope *et al.* 1992, 1995, Schwartz y Dockery 1992a,b, Ostro 1993, Li y Roth 1995, Moolgolvkar *et al.* 1995, Anderson *et al.* 1996, Llabaca 1996, Loomis *et al.* 1996, Moolgolvkar y Luebeck 1996, Choudhury *et al.* 1997). Por ejemplo, el incremento de $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en la concentración diaria de las partículas suspendidas totales (PST) se ha relacionado con el aumento del 6 % en la mortalidad (Schwartz 1991a). Al aumento de $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de partículas con diámetros $\leq 10 \mu\text{m}$ (PM_{10}) se le ha adjudicado un incremento del 13 % en la mortalidad total (Saldiva *et al.* 1995) y de $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ con el 1 % de la mortalidad prematura (exacerbación de las condiciones preexistentes tanto agudas como crónicas) (Dockery *et al.* 1993, Schwartz *et al.* 1996) y diaria (Ostro 1993, Dockery y Pope 1994, Ostro y Chestnut 1998). También con el aumento del 3.4 % de mortalidad debida a causas respiratorias y del 1.8 % a fallas cardiovasculares (Pope *et al.* 1992). Cifuentes *et al.* (2001) compararon el riesgo relativo de mortalidad que representa el incremento de $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de PM_{10} para las personas de todas las edades en la Ciudad de México, Sao Paulo, Brazil y Santiago de Chile, siendo en promedio del 1.2 % (Borja-Aburto *et al.* 1997), 0.85 % (Saldiva *et al.* 1995, Gouveia y Fletcher 2000) y 0.7 % (Cifuentes *et al.* 2001), respectivamente. Sin embargo, en todas las ciudades, el riesgo aumentó a 3.5 % para las personas mayores de 30 años (Pope *et al.* 1995) y a 4.0 % para los infantes menores a 1 año (Loomis *et al.* 1999).

En los últimos años, en la Ciudad de México se han llevado a cabo algunos estudios epidemiológicos que relacionan los efectos de las partículas con la salud. Loomis *et al.* (1999), realizaron uno de series de tiempo en el suroeste de 1993 a 1995, donde asociaron un incremento de $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de $\text{PM}_{2.5}$ con el 6.9% de exceso de mortalidad en niños cuando dicho aumento se presentó de 3 a 5 días antes de los decesos; en la misma zona de estudio, Borja-Aburto *et al.* (1998) encontraron que un incremento de $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de $\text{PM}_{2.5}$ estuvo asociado con el 1.4% de aumento en la mortalidad total y con algunos excesos de muertes en gente mayor a 65 años y en las que tenían problemas respiratorios y cardiovasculares. En la zona norte, Romieu *et al.* (1996) asociaron el incremento de $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de PM_{10} con el aumento del 8% en enfermedades del tracto respiratorio inferior en niños en el mismo día de exposición, mientras que un incremento promedio semanal de $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de $\text{PM}_{2.5}$ fue vinculado con el crecimiento del 21% de los

mismos síntomas. De acuerdo con Ponciano (1996), en un estudio realizado durante 1993, se encontró que la primera causa de mortalidad por tumores malignos la ocupó el cáncer de pulmón, esto resulta interesante si se considera el trabajo realizado por Dockery *et al.* (1993) en 6 ciudades de los EUA, donde demostraron que la contaminación del aire estuvo asociada con muertes por cáncer pulmonar y por enfermedades cardiopulmonares y no con muertes de otras causas consideradas conjuntamente, los resultados mostraron que la contaminación del aire por partículas y/o por una mezcla más compleja de otros contaminantes contribuyeron al exceso de mortalidad. Al considerar al ozono, a las PM₁₀ y al SO₂ simultáneamente en un estudio llevado a cabo por Borja-Aburto *et al.* (1997), observaron que sólo las partículas suspendidas presentaron una asociación con la mortalidad del 6% por cada 100 µg/m³.

La composición varía con el tamaño de la partícula, el lugar geográfico y la estación del año. Las partículas se forman por una gran cantidad de compuestos tanto orgánicos como inorgánicos (Junge 1963, Warneck 1988). En general las < 2 µm son ácidas y las mayores son básicas (Koutrakis *et al.* 1989, Waldman *et al.* 1995). Es importante considerar que la penetración de las partículas finas en el tracto respiratorio, aumenta su acidez por el incremento de la humedad relativa al 100% en el pulmón, lo que produce mayor número de especies ácidas (por ejemplo, el HSO₄⁻ en partículas que contienen sulfatos). No obstante, existen compuestos en el aire que neutralizan los aerosoles ácidos, como los de amonio (Huntzicker *et al.* 1980, Harrison y Kitto 1992). Sin embargo, Däumer *et al.* (1992), consideraron la posibilidad de que la presencia de compuestos orgánicos retarden dicha neutralización.

Existen evidencias acerca de que los efectos de las aeropartículas en la salud dependen significativamente de su tamaño y composición química (Diederer *et al.* 1985, Villalobos-Pietrini *et al.* 1995) y que el contenido de las aeropartículas respirables es potencialmente citotóxico, mutagénico y carcinogénico (Epstein *et al.* 1979, Seemayer *et al.* 1987). Los estudios epidemiológicos realizados durante los últimos 40 años sugieren que la contaminación atmosférica, básicamente la que se origina de la combustión incompleta de gasolina, diesel y otros combustibles fósiles, podría ser responsable del incremento de cáncer pulmonar (CP) en áreas urbanas (Hemminki y Pershagen 1994). Se ha demostrado que los extractos que contienen al carbón orgánico asociado a las partículas, causan alteraciones en diferentes modelos biológicos (Pitts *et al.* 1977, Nardini y Clonfero 1992, Dockery *et al.* 1993, Anderson *et al.* 1996), ya que son una mezcla compleja de cientos de compuestos orgánicos con diferentes propiedades químicas y biológicas (Hileman 1981, Salazar *et al.* 1992) y que la fracción poliaromática ha resultado la de mayor contribución al efecto mutagénico y por lo tanto la de mas riesgo en la mezcla orgánica compleja (Möller y Alfheim 1983, Alsberg *et al.* 1985, Sicherer-Roetmann *et al.* 1988, DeMarini *et al.* 1994, 1996). Se ha observado que, en general, cuando la concentración hidrocarburos aromáticos policíclicos en las partículas es elevada, también lo es la del benzo(a)pireno {B(a)P}, por ello se le ha utilizado como un indicador de la carcinogenicidad de la atmósfera, además de que el riesgo acumulado de cáncer tiene una correlación lineal con su concentración (Redmon *et al.* 1976). De acuerdo con Cederlöf *et al.* (1978), por cada nanogramo por metro cúbico de B(a)P se puede presentar un incremento del 5% en las tasas de mortalidad por cáncer pulmonar en no fumadores del sexo masculino.

Se ha adjudicado a los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) y a sus derivados (nitro, hidroxilo y alquilo) una importante contribución a la mutagenicidad y por ello se les ha considerado como uno de los grupos orgánicos más peligrosos para la salud (Pitts *et al.* 1978, Möller y Alfheim 1980, 1983, Tokiwa *et al.* 1980, Rosenkranz y Mermelstein 1983, Nardini y Clonfero 1992, Casellas *et al.* 1995, DeMarini *et al.* 1996, Rosenkranz 1996, Finlayson-Pitts y Pitts 1997 y Kuo *et al.* 1998). Chuang *et al.* (1992) asoció a los HAP con más de 4 anillos bencénicos el mayor riesgo de toda la mezcla orgánica compleja. Estos compuestos orgánicos asociados a las aeropartículas (Pandis *et al.* 1992) son contaminantes ambientales muy esparcidos en la atmósfera y han recibido especial atención por ser de los principales marcadores de contaminación por fuentes de combustión de gasolina y diesel, aceite de esquisto, carbón, aceite, madera, cigarro, emisiones del pavimentado de carreteras y la quema al aire libre de zonas forestales, agrícolas y de basura (Möller y Alfheim 1980, Tokiwa *et al.* 1980, Pistikopoulos *et al.* 1990, Baek *et al.* 1991b, Westerholm *et al.* 1992, Eskinja y Soljic 1996). También han sido señalados como marcadores de la calidad del aire en términos de mutagenicidad (Garner *et al.* 1986, de Raat *et al.* 1987, de Raat 1988). Su concentración varía de acuerdo con el tipo de fuente emisora y de las condiciones de combustión y meteorológicas (Masclat *et al.* 1988, Baek *et al.* 1991a, Seinfeld 1989, Wallace 1991). Mas de 100 HAP han sido encontrados en atmósferas urbanas y algunos de ellos han sido utilizados como estándares de referencia (Baek *et al.* 1991a).

Los HAP forman aductos con la hemoglobina, la globina y diversas proteínas de suero (Bechtold *et al.* 1991). El benzo(a)pireno y sus metabolitos han sido los HAP más ampliamente estudiados, ya que inducen daño genético en células germinales y somáticas, aberraciones, mutaciones, formación de aductos con el ADN (ácido desoxirribonucleico), intercambio de cromátidas hermanas y transformación celular neoplásica (Bayer 1979, Vogel *et al.* 1983, Morse y Carlson 1985, Wiencke *et al.* 1990, He y Baker 1991, Wielgosz *et al.* 1991, Weston *et al.* 1993). Por lo que se le utiliza como testigo positivo para demostrar la sensibilidad genotóxica de diversos sistemas de prueba. Por lo tanto, la información que se tiene acerca de sus metabolitos, es utilizada para predecir la genotoxicidad/carcinogenicidad de otros HAP que no han sido tan extensamente estudiados.

De acuerdo con la información del "Council of Environmental Quality" de los Estados Unidos de América, los niveles de benzo(a)pireno en atmósferas urbanas se redujeron en 70 % entre 1970 y 1980. En México no se han llevado a cabo estudios para determinar la presencia de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), de tal manera que hasta ahora no es posible conocer sus tendencias, ya que sólo existen algunos estudios aislados (Vega *et al.* 1995, Ruiz-Suárez *et al.* 2000, Amador-Muñoz *et al.* 2001).

Es importante mencionar que en los últimos años en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (en cinco estaciones: Tlalnepantla, Xalostoc, Merced, Pedregal y Cerro de la Estrella) se han superado los 150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de PM_{10} en observaciones de 24 h, por ejemplo, en 1995 se excedió en el 21.5 %, en 1996 el 50.8 %, en 1997 el 39.7 % y en 1998 el 32.1 % (DGGIA 2000). Tales regiones, tan diversas en cuanto a asentamientos humanos y uso del suelo, representan un gran contraste en la composición de las

partículas suspendidas para ser evaluadas en cuanto a su contenido de hidrocarburos aromáticos policíclicos de riesgo mutagénico y carcinogénico.

Debido a la gran cantidad de compuestos orgánicos presentes en las mezclas complejas ambientales, como es el caso del material orgánico extraído de las aeropartículas, el acoplamiento entre pruebas de genotoxicidad y técnicas de fraccionamiento químico, que permiten purificar o separar uno o varios compuestos específicos, proporciona una metodología muy útil en la identificación y en la evaluación de los efectos biológicos de los diferentes tipos de compuestos químicos, que pueden ser responsables de la actividad biológica observada (Kolber *et al.* 1981, Legzdins *et al.* 1995).

Por todo lo anterior, en este trabajo se planteó el requerimiento de determinar la presencia de los HAP en la materia orgánica adsorbida a las PM₁₀ en el suroeste de la Ciudad de México durante 1998. Así como su relación con algunos parámetros meteorológicos.

2. DEFINICIÓN DEL PROBLEMA (OBJETIVO)

En la Ciudad de México se han llevado a cabo diversos estudios que evalúan la calidad del aire. En este rubro las partículas suspendidas, son un contaminante potencialmente peligroso en términos de morbilidad y mortalidad. El estudio de su concentración, comportamiento, características químicas, físicas y biológicas, permiten crear un marco de referencia para prevenir, controlar, reducir, remediar y/o eliminar la contaminación atmosférica provocada por ellas, que afectan directamente al ser humano y a la sustentabilidad de su ambiente.

En México existen pocos trabajos enfocados a la composición orgánica de las partículas, aunado a la dificultad que representa su calificación y cuantificación, sin tomar en cuenta las interacciones químicas de las especies presentes que agravan su elucidación, lo que significa todo un reto para la química ambiental analítica.

Por lo anterior, en este trabajo desarrollado de enero a diciembre de 1998, se establecieron los siguientes objetivos:

1. Determinar la gravimetría de las partículas suspendidas inhalables $\leq 10\mu\text{m}$ (PM₁₀).
2. Validar el método analítico para determinar la materia orgánica extraída (MOE) y a los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) adsorbidos a las PM₁₀.
3. Determinar la materia orgánica extraída (MOE) adsorbida a las PM₁₀.
4. Caracterizar y cuantificar a los HAP adsorbidos a las PM₁₀.
5. Evaluar la correlación de PM₁₀, MOE y HAP con los parámetros meteorológicos.
6. Caracterizar las principales fuentes de emisión de PM₁₀, MOE y HAP.
7. Establecer un modelo general para evaluar la incertidumbre asociada a la determinación de PM₁₀, MOE y HAP.

3. HIPÓTESIS

Desde el punto de vista de la concentración de contaminantes en la atmósfera, el suroeste de la Ciudad de México no se caracteriza por presentar cantidades altas de partículas con relación a otras zonas, sino más bien de ozono. No obstante, éstas contribuyen en mayor porcentaje a los niveles de mortalidad, al mismo tiempo que su escaso estudio depende en gran medida a su compleja composición química, física y biológica. De esta forma, se pretende contribuir con datos de PM_{10} adicionales a los reportados por la estación Pedregal de la Red Automática de Monitoreo Atmosférico del Departamento del Distrito Federal, esperando que las concentraciones y la distribución anual sean similares a los datos históricos observados para el suroeste de la Ciudad de México.

Con la validación del método analítico para la determinación de la MOE, se establecerá por vez primera para esta zona, el porcentaje que representa el material orgánico de las PM_{10} y con la información meteorológica, se propondrá el origen antropogénico y/o natural de las fuentes emisoras.

La presencia de hidrocarburos aromáticos policíclicos en el ambiente representa un alto riesgo para el bienestar de los organismos, aunado al peligro potencial inherente de las partículas suspendidas, siendo más peligrosas cuando el tamaño disminuye, lo que aumenta su poder de penetración a regiones más profundas del sistema respiratorio. Por lo tanto, con el método analítico validado se pretende calificar y cuantificar a veinte HAP, sin embargo, debido a que sólo se estudió la fase particulada del aerosol, se espera encontrar sólo de cuatro o más anillos, con distribución anual similar a la de PM_{10} y MOE. Por vez primera para esta zona, se conocerá el porcentaje que representan estos compuestos del contenido total de la MOE presente en las PM_{10} . Por la zona de muestreo, se cree que las principales fuentes de emisión de HAP serán los automóviles de combustión de gasolina y diesel y los incendios forestales ocurridos durante 1998. Por último, con el modelo de incertidumbre propuesto se obtendrán las principales fuentes de error del método y se propondrán recomendaciones para minimizarlas.

4. ANTECEDENTES

4.1. CLASIFICACIÓN DE LOS CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS

En general, los contaminantes atmosféricos se dividen en primarios y secundarios, los primeros son aquellos que se forman y salen directamente de las fuentes de emisión, los últimos, se originan en la atmósfera por interacciones químicas de los contaminantes primarios con otros constituyentes presentes en el aire de manera natural o antropogénica (Finlayson-Pitts y Pitts 1986). Entonces las partículas pueden ser tanto primarias como secundarias. Las primeras se generan principalmente por el viento que levanta polvo del suelo, que transporta la sal de mar, por el hollín, la ceniza y la condensación de vapores generados a temperaturas altas. Las secundarias se forman por reacciones llevadas a cabo en fase gaseosa, de aquellas que involucran gases disueltos, libres o adsorbidos, generando nuevas partículas (Lioy *et al.* 1990, Hoppel *et al.* 1994, Wiedensohler *et al.* 1994, Weber *et al.* 1995, Castro *et al.* 1999) o bien por la adición del material particulado a otro ya existente (Wall *et al.* 1988, Wu y Okada 1994).

4.2. ESTÁNDARES DE LA CALIDAD DEL AIRE

Con el objeto de proteger la salud humana de los efectos causados por la exposición a las partículas suspendidas en el aire, en abril de 1971, la Agencia de Protección Ambiental de los EUA (EPA) dió a conocer los Estándares de Calidad del Aire Ambiental Nacional (NAAQS) para el material particulado primario y secundario establecidos en la sección 109 del Acta de Aire Limpio (CAA) (Federal Register 1971). Un estándar de calidad primario protege a la salud humana con un margen adecuado de seguridad y el secundario, cuida el bienestar público (aire, agua, suelo, vegetación, materiales, visibilidad, etc.) de cualquier efecto adverso causado por la presencia de algún contaminante listado en la sección 108 de la misma acta (US Code 1991). El método de referencia para medir estos estándares fue presentado en el Código de Regulación Federal de 1986 (Code of Federal Regulation 1986), en el que se utilizó un muestreador de grandes volúmenes para colectar material particulado de diámetro con punto de corte entre 25 y 40 μm , dependiendo de la velocidad y dirección del viento, dichas partículas fueron llamadas suspendidas totales (PST) y representaron al indicador original conocido como estándar primario del material particulado cuyo nivel de seguridad se estableció en $260 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en 24 h sin excederlo en más de una vez por año y de $75 \mu\text{g}/\text{m}^3$ como media geométrica anual. El estándar secundario (también medido como PST) fue de $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en 24 h, sin excederlo en más de una vez por año (AQCPM 2001).

Después de una serie de revisiones de los estándares primarios y secundarios del material particulado, en julio de 1987 (Federal Register 1987) la EPA publicó la revisión final del NAAQS, que reemplazó al indicador del estándar ambiental (PST) por uno nuevo que incluía solamente partículas con diámetro aerodinámico menor o igual que $10 \mu\text{m}$ (PM_{10}) y que sustituyó al estándar primario de 24 h de PST con el de PM_{10} establecido en $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y el anual de PST con el de PM_{10} fijado en $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (siendo ahora promedio aritmético), además de cambiar el estándar secundario de PST con los estándares de 24 h y el anual de PM_{10} iguales a los estándares primarios.

En julio de 1997, la EPA publicó una nueva revisión que incluye a las partículas $\leq 2.5 \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2.5}$), cuyo límite máximo permitido en 24 h es de $65 \mu\text{g}/\text{m}^3$, con una media aritmética anual de $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Federal Register 1997).

Aunque los estándares de referencia para partículas suspendidas de los EUA son bien conocidos, es importante mencionar que existen otros establecidos por diferentes países y organizaciones: la **Tabla I** compara estos límites permitidos para PST y PM_{10} .

Tabla I. Estándares de calidad del aire en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para diferentes países y organizaciones.

País/Organización	Partículas Suspensas Totales (PST)		Partículas $\leq 10 \mu\text{m}$ (PM_{10})		Referencias
	En 24 h	Media anual ^a	En 24 h	Media anual ^a	
México	260	75.0 ^b	-----	-----	NOM-024-SSA1-1993
	-----	-----	150	50 ^b	NOM-025-SSA1-1993
Brasil	240	80.0	150	50	CESTEB (1994)
Chile	260	75.0	150	---	CESTEB (1994)
Colombia	400	76.8	---	---	CESTEB (1994)
Perú	300	---	---	---	CESTEB (1994)
Venezuela	260	75.0	---	---	CESTEB (1994)
EPA	260	75.0	150	50 ^b	EPA (2002)
California EUA	---	---	50	30	
Japón	---	---	100	200 ^c	
Inglaterra	---	---	50	---	EPAQS (1995)
Alemania	300 ^d	150.0 ^b	---	---	Lahmann (1992)
Guías C.E.	300 ^d	150.0 ^b	---	---	WHO (1995)

^a - Promedio geométrico

^b - Promedio aritmético

^c - Promedio en una hora

^d - 98 percentil

C.E. - Comunidades Europeas

Aunque no hay un umbral identificado para observar los efectos en la salud, los límites establecidos de concentración de las partículas tienen márgenes adecuados de seguridad que dependen del impacto de los efectos potenciales, del tamaño de la población expuesta y de lo que ocurre a un nivel dado de contaminación. Por lo que las normas que establecen los límites máximos permitidos de la concentración promedio de partículas suspendidas en periodos de 24 h (los cuales no deben ser excedidos más de 1 vez por año) y anual (cuyo promedio refleja la exposición acumulada total del material particulado y las concentraciones altas por periodos cortos de tiempo al que un individuo estuvo expuesto), fueron adoptadas en México y publicadas en el Diario Oficial de la Federación del 23 de diciembre de 1994. En éste, se oficializó la aplicación de las Normas Oficiales Mexicanas, donde la NOM-024-SSA1-1993 establece un nivel de seguridad máximo de $260 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en 24 h y de $75 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en promedio aritmético anual para las PST y la NOM-025-SSA1-1993 que indica un límite de $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en 24 h y de $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en promedio aritmético anual para las PM_{10} . Por otra parte la NOM-035-ECOL-93 (anteriormente NOM-CCAM-002-ECOL/1993) establece los métodos de medición para determinar las PST y para la calibración de los equipos. Actualmente, en México no existen procedimientos para medir PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$. Los métodos de referencia propuestos por la EPA para la determinación de PST, PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ se encuentran publicados en EPA 1982, 1987a y 1996, respectivamente.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

4.3. DIÁMETROS AERODINÁMICO Y DE STOCKS

El diámetro de una partícula esférica puede ser determinado geoméricamente por microscopía electrónica u óptica, dispersión de la luz, etc. Sin embargo, la mayoría de las partículas no son esféricas y por lo tanto sus diámetros se consideran "equivalentes" al de una esfera de densidad unitaria con el mismo comportamiento físico. El *diámetro aerodinámico* y el de *Stocks* (Hinds 1982, Reist 1993), se utilizan frecuentemente para definir el tamaño de la partícula. El primero se define como el de una partícula con la misma velocidad de asentamiento que el de una esférica de densidad igual a 1 g/cm^3 , es decir, que las partículas de cualquier forma y densidad, con la misma velocidad de sedimentación, tendrán el mismo *diámetro aerodinámico*. El segundo que involucra a la densidad, es el diámetro de una partícula esférica con la misma densidad y velocidad de sedimentación que la partícula en cuestión. De esta forma, las partículas con diferente densidad e igual velocidad de sedimentación tendrán el mismo diámetro aerodinámico pero diferente el de Stocks. Las que tengan igual densidad y velocidad de sedimentación, presentarán los dos tipos de diámetros iguales, pero para aquellas con la misma densidad pero diferente velocidad de sedimentación, ambos diámetros serán diferentes (Hinds 1982, Reist 1993). El diámetro es particularmente útil debido a que facilita la determinación del tiempo de residencia en la atmósfera y por lo tanto permite hacer consideraciones sobre transporte, colecta y depositación en las diversas regiones del tracto respiratorio (Finlayson-Pitts y Pitts 1986) y por lo tanto de la ruta metabólica y del grado de disolución en los tejidos blancos (Lioy *et al.* 1984), similarmente la dinámica de las partículas en el tracto depende de su carga electrostática, higroscopicidad y composición química, así como de la geometría, la humedad relativa, la temperatura y la morfología de las vías aéreas (diámetro, longitud y ángulos de ramificación) (Raabe 1994).

4.4. CLASIFICACIÓN DE LAS PARTÍCULAS

4.4.1. POR LA DISTRIBUCIÓN EN LA NATURALEZA

De acuerdo con el tamaño de las partículas, su distribución en la naturaleza es multimodal. Whitby y Sverdrup (1980) y Kim *et al.* (1993) han observado el comportamiento bimodal con un mínimo de 1 a 3 μm de diámetro, llamando partículas *gruesas* a las que se encuentran por arriba de este mínimo y *finas* a las que están debajo. La **figura 1** ilustra la distribución idealizada del material particulado ambiental mostrando los rangos de las partículas gruesas y finas y las fracciones colectadas por diferentes muestreadores equipados con cabezales selectivos para un determinado tamaño de partículas (Wilson y Suh 1996).

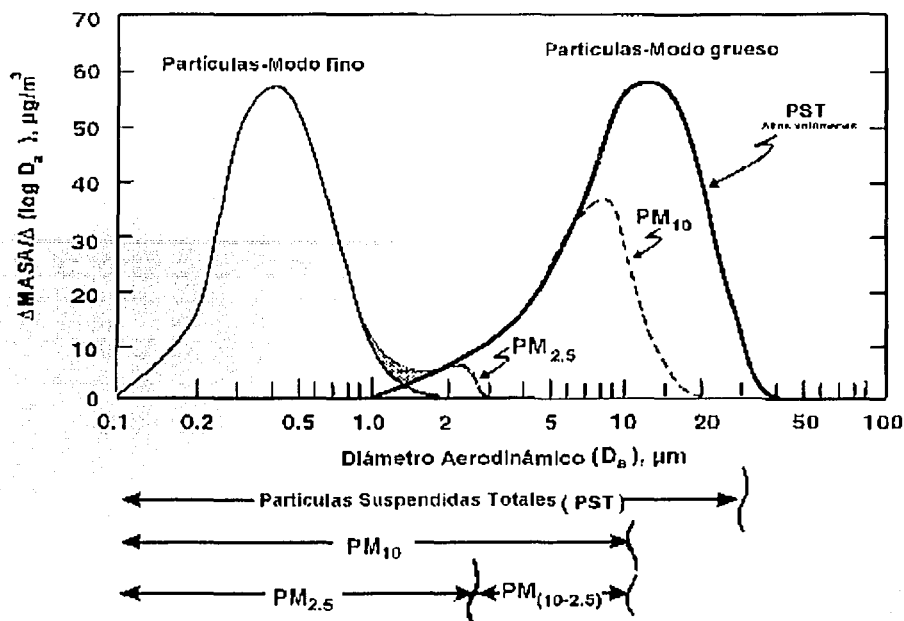


Figura 1. Distribución idealizada del material particulado de acuerdo con su diámetro aerodinámico (D_a) (Wilson y Suh 1996).

4.4.2. POR LOS MECANISMOS DE FORMACIÓN

El diámetro de las partículas puede variar desde unos cuantos nanómetros hasta cientos de micrómetros (cinco órdenes de magnitud). Existen tres modos de clasificar a las partículas de acuerdo con sus mecanismos de formación (Willeke y Whitby 1975, Whitby y Sverdrup 1980, Hering y Friedlander 1982, Finlayson-Pitts y Pitts 1986, John *et al.* 1990, Covert *et al.* 1992 y Wiedensohler *et al.* 1994). Los dos primeros intervalos pertenecen a las partículas finas (Figura 2): el de *nucleación*, con diámetros $< 0.1 \mu\text{m}$ (dividido en los núcleos de Aitken $> 15 \text{ nm}$ y las ultrafinas $< 15 \text{ nm}$), que contribuyen significativamente al incremento del número de las partículas y poco a la masa, con tiempos de vida media del orden de minutos; el de *acumulación*, cuyos tamaños oscilan entre 0.1 y $2 \mu\text{m}$ y que sólo contribuyen al aumento de la masa y del área superficial, con 5 % del número total de éstas, pero el 50 % de la masa del aerosol y el último, lo forman las partículas *gruesas* con diámetros $> 2 \mu\text{m}$ (Figura 2).

Las del rango de nucleación pueden crecer al de acumulación por coagulación, que aumenta el volumen de las partículas pero disminuye su número, aunque la coalescencia y las transformaciones en las gotas de lluvia son otros procesos de formación de partículas en el intervalo de acumulación (Figura 2).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

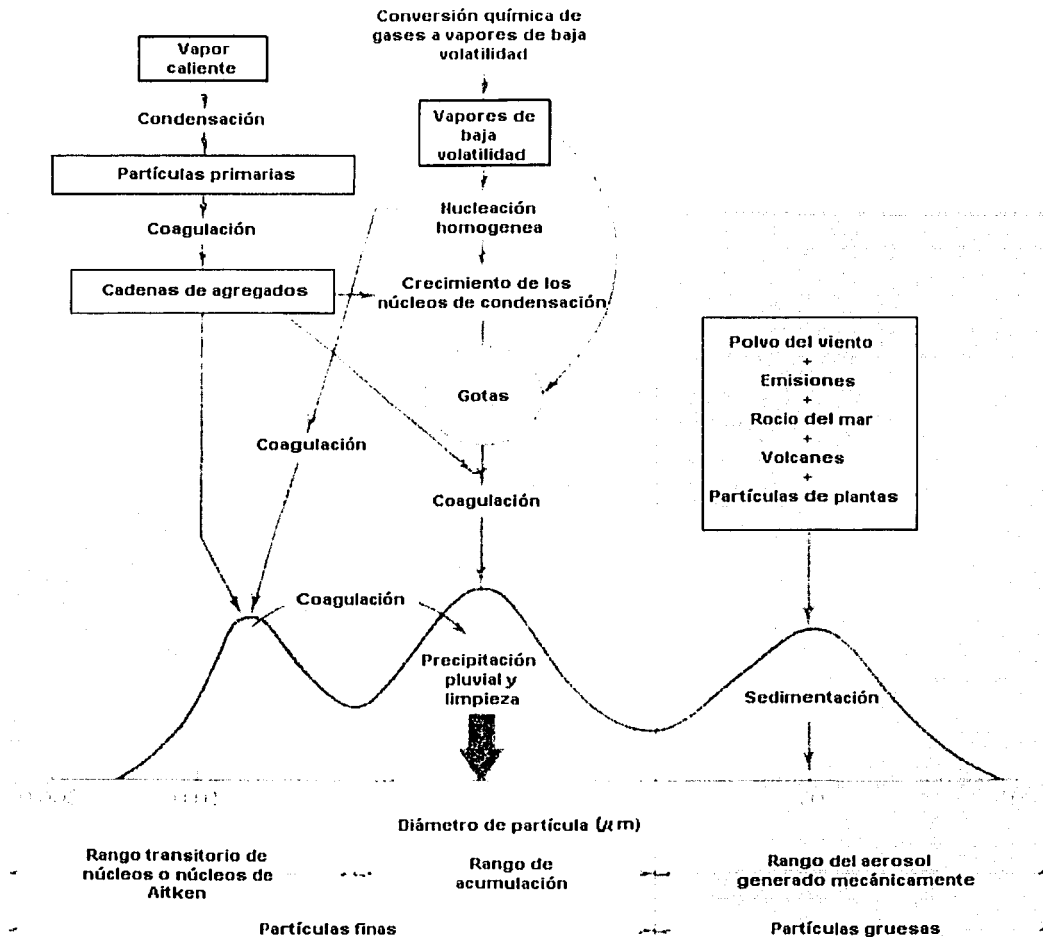


Figura 2. Distribución del tamaño del aerosol atmosférico, principales fuentes de emisión y procesos que afectan el incremento o la disminución de la masa en cada rango (Whitby y Sverdrup 1980).

Los compuestos en fase gaseosa se condensan preferentemente en las partículas más pequeñas, la tasa de condensación disminuye conforme aumenta el tamaño de éstas, por lo tanto, aquellas en el intervalo de nucleación crecen al de acumulación pero éstas no llegan al de las gruesas (Figura 2).

Las partículas en el intervalo de nucleación son el resultado de la condensación de especies gaseosas con presiones de vapor muy bajas, en la atmósfera existen cuatro principales fuentes que producen

compuestos con esta característica: vapores de la combustión del aceite que generan óxidos metálicos y metales, condensación de moléculas de C_2 generadas de la combustión para formar carbón elemental (hulla), productos de la neutralización del H_2SO_4 con amoníaco y la oxidación de compuestos orgánicos (Clark y Whitby 1975, Whitby 1978, EPA 1996, Kittelson 1998, Morawska *et al.* 1998, Kamens *et al.* 1999, Weschler y Shield 1999).

Whitby y Sverdrup (1980) han observado que los aerosoles en atmósfera rurales y limpias presentan pocas partículas en el intervalo de acumulación e imperceptiblemente en el de nucleación, mientras que en atmósferas urbanas, el de acumulación y las gruesas tienen volúmenes comparables, no así el de nucleación, que domina numéricamente. Este último adquiere mayor importancia cerca de las fuentes de especies condensables, como el caso de las emisiones vehiculares (Wilson *et al.* 1977). La figura 3 muestra la distribución de las partículas en los tres intervalos de acuerdo con el número, el área superficial y el volumen (Whitby 1978).

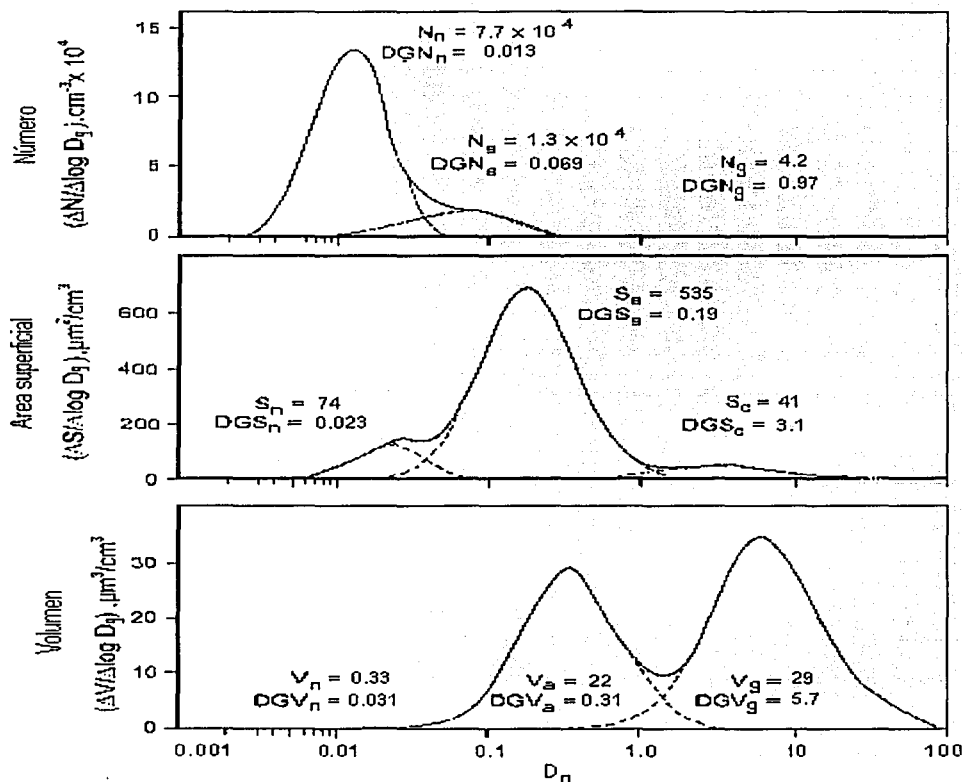
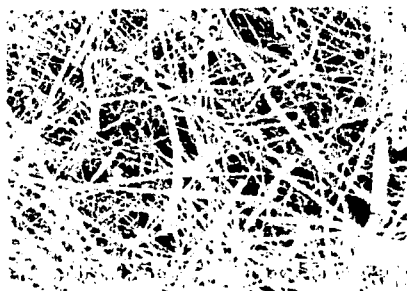
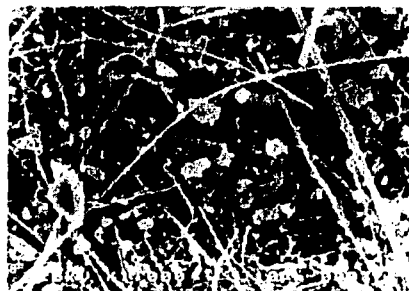
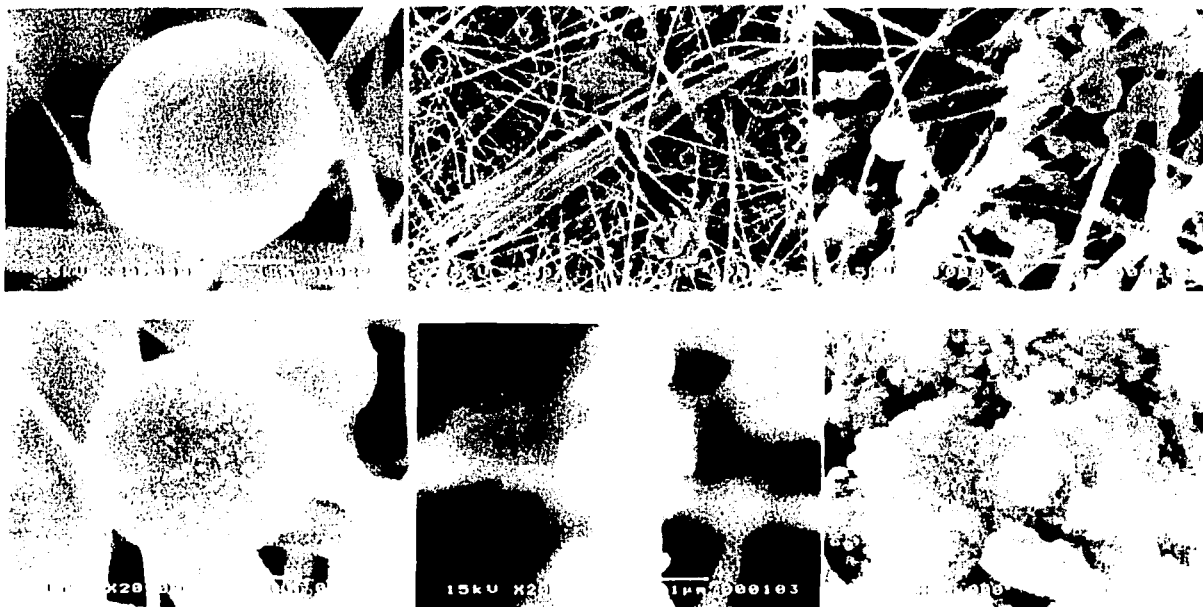


Figura 3. Distribución de las partículas: gruesas (g), en el intervalo de acumulación (a) y en el de nucleación (n), de acuerdo con el número (N), el área superficial (S) y el volumen (V) por centímetro cúbico. Diámetro geométrico promedio (Dg), en función del número (DGN), en función del volumen (DGV) y en función del área superficial (Whitby 1978).

Las partículas que provengan de la conversión de gases a temperatura ambiente o de la condensación de vapores calientes sobresaturados emitidos en los procesos de combustión (humo de tabaco, emisión vehicular, generación de energía, etc.) y aquellas que se producen en los procesos fotoquímicos pueden tener diámetros desde 0.003 hasta 2 μm y las cenizas producidas por la combustión del carbón, de 0.1 hasta 50 μm ó más. El polen, los fragmentos de plantas, el polvo presente en el viento y el generado por la industria del cemento tienen diámetros $> 2 \mu\text{m}$ (Pistikopoulus *et al.* 1990, Covert *et al.* 1992, Clarke 1992, Lin *et al.* 1993), que llegan a medir hasta 100 μm (Lin *et al.* 1993). La figura 4 muestra algunos tamaños y formas de partículas colectadas durante 1998 a 8 m del nivel del suelo en el Centro de Ciencias de la Atmósfera al suroeste de la Ciudad de México.



Filtro de fibra de vidrio sin partículas

Filtro de fibra de vidrio con PM₁₀

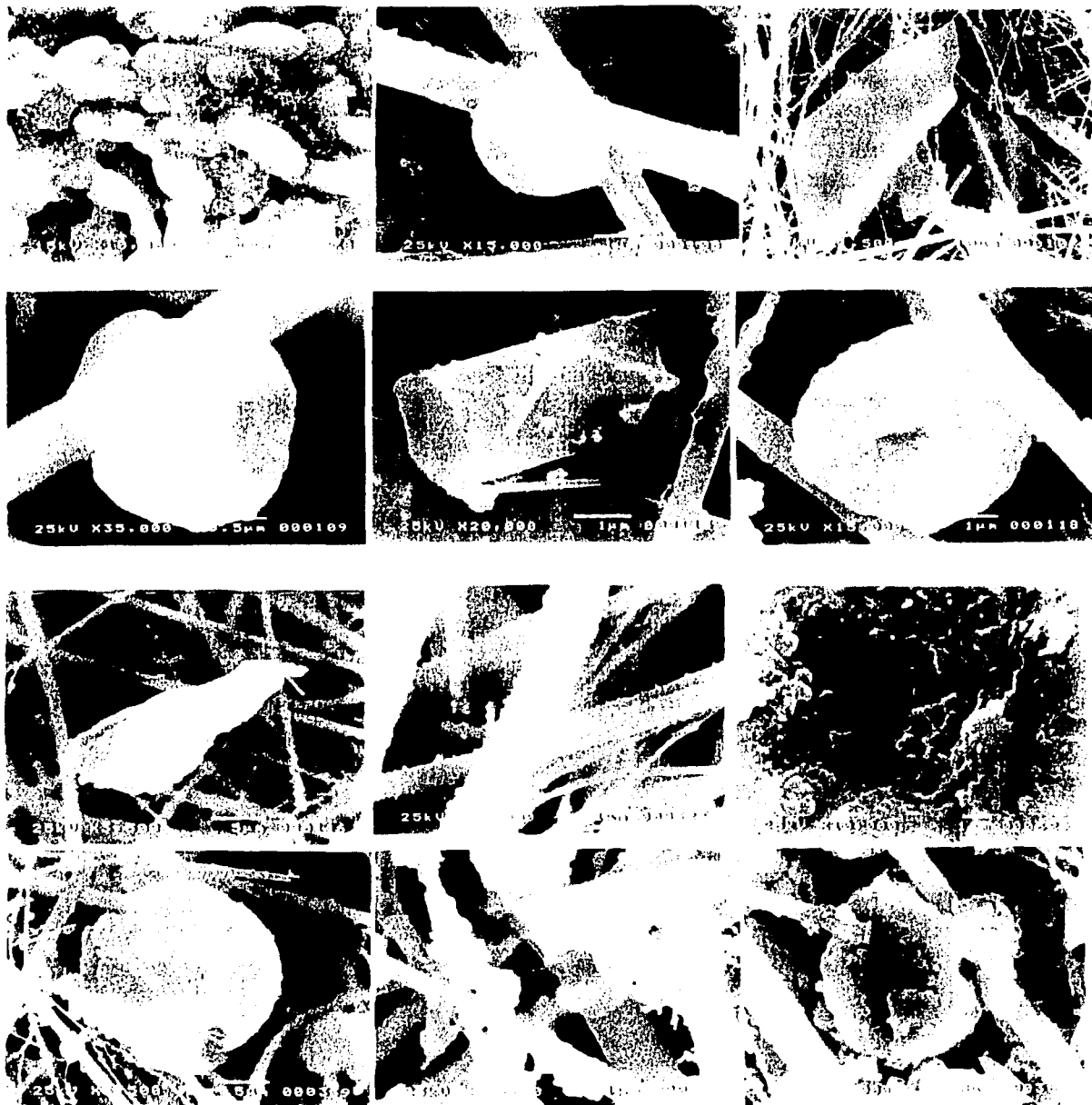


Figura 4. Partículas suspendidas colectadas con equipo de grandes volúmenes para PM_{10} , durante 1998 en el Centro de Ciencias de la Atmósfera al suroeste de la Ciudad de México. Análisis por microscopía electrónica de barrido del Instituto de Física de la UNAM.

El término "smog" ha sido utilizado para describir las gotas de niebla (*fog*) impregnadas con humo (*smoke*) y fue acuñado por H.A. Des Voeux en 1905 (Wilkins 1954), donde las partículas contenidas en ese humo tienen un tiempo de vida promedio de 2 a 3 días con velocidad de depositación de algunos centímetros por día (Brooks 1954). De acuerdo con Wilkins (1954), si la humedad de la atmósfera se condensa bajo condiciones de inversión, las gotas de niebla rodean individualmente a las partículas de hollín (con frecuencia químicamente activas) y en una atmósfera contaminada donde el número de núcleos de condensación es grande, se lleva a cabo una formación mayor de gotas más pequeñas, más opacas y persistentes que las gotas de niebla pura, lo que se traduce en la agravación de enfermedades respiratorias.

4.4.3. POR LA CAPACIDAD DE PENETRACIÓN EN EL TRACTO RESPIRATORIO

Desde el punto de vista de la salud humana y de acuerdo con la capacidad de penetración de las partículas en el tracto respiratorio (Figura 5), éstas se clasifican en *inhalables*, *torácicas* y *respirables* (Figura 6), las primeras son las que entran al tracto respiratorio superior, las segundas alcanzan las vías aéreas pulmonares y las últimas son una subserie de las anteriores y llegan solo a las regiones de intercambio de gases (ACGIH 1994). Las PM_{10} se consideran torácicas.

De acuerdo con el diámetro de las partículas, éstas se depositan en la región traqueobronquial por tres mecanismos, las mayores de $2 \mu m$ por impacto, aquellas entre 0.5 y $2 \mu m$ por sedimentación y las menores de $0.5 \mu m$ por difusión, no obstante, la exhalación del aire representa un mecanismo protector del pulmón, ya que se puede llegar a expulsar hasta el 90% de partículas con diámetros entre 0.1 y $1.0 \mu m$ (Hinds 1982, Lippmann 1989).

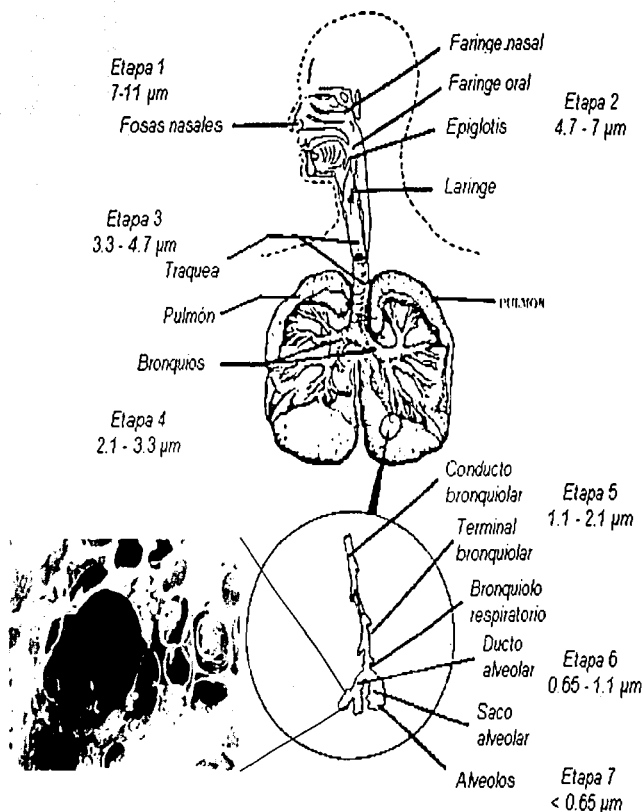


Figura 5. Deposición de las partículas según su tamaño en el tracto respiratorio humano. Modificado de Hinds (1982).

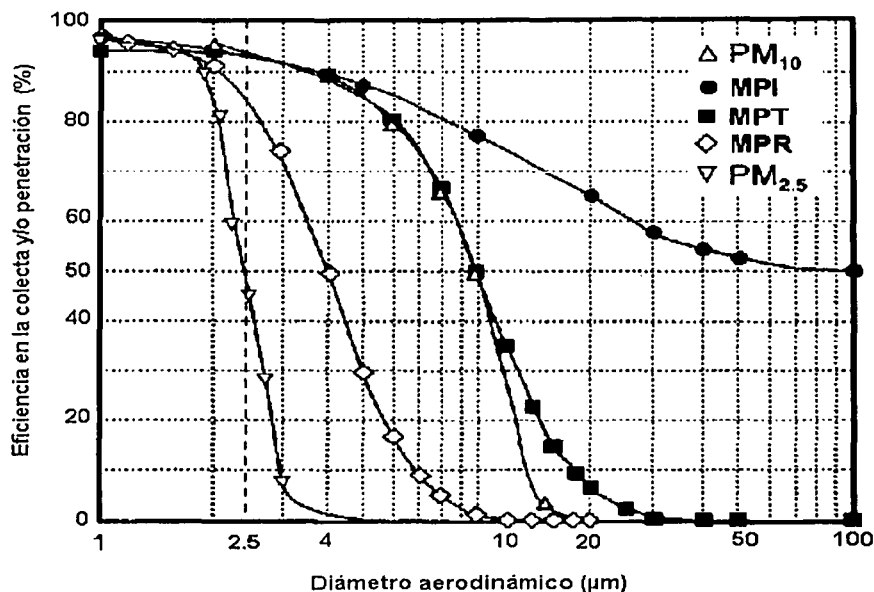


Figura 6. Penetración de las partículas, a través de un cabezal ideal de tamaño selectivo para cuatro criterios diferentes de muestreo. Curvas para PM₁₀, inhalable (MPI), torácico (MPT) y respirable (MPR), los cortes de los tamaños fueron calculados de las definiciones dadas por la American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH 1994).

4.5. MUESTREADORES

Considerando a las figuras 4 y 6, se han construido una variedad de monitores que colectan cierto tamaño específico de partículas y que de manera general y comercial se clasifican como muestreadores para PST, PM₁₀ y PM_{2.5}, cuyos flujos de aire pueden variar generalmente de 1.1 a 1.7 m³/min para volúmenes grandes y < 20 L/min para volúmenes bajos. John *et al.* (1983a,b) demostraron que la eficiencia y los mecanismos de colecta dependen de la velocidad del flujo de aire. También existen muestreadores y accesorios que pueden colectar rangos de tamaños de partículas en una sola toma, (impactadores de cascada, dicotómicos, etc.). El muestreo de cierto tipo de partículas, se refiere a la captura de éstas en un rango inferior o igual al tamaño aerodinámico especificado, usualmente definido por un punto de corte de dicho tamaño con eficiencia del 50 %. El estándar de PM₁₀ discutido anteriormente, es un ejemplo de este tipo de muestreo (Federal Register 1987). De acuerdo con el apéndice J del Código de Regulaciones Federales número 40, parte 50 (EPA 1999a), los muestreadores de PM₁₀ (Figura 7) colectan todas las partículas finas y parte de las gruesas, teniendo un punto de corte superior en 10±0.5 μm de diámetro a un flujo de 1.13 m³/min (40 pies cúbicos/min) ± 10 %, donde el 50 % de las partículas muestreadas tienen un diámetro aerodinámico entre 9.5 y 10 μm. La eficiencia en el

muestreo incrementa $\approx 100\%$ para las más pequeñas y tiende a cero para las mayores. Una de las características de los equipos con un punto de corte de $10\ \mu\text{m}$ es que su eficiencia depende menos del viento, lo que se manifiesta en resultados más reproducibles que aquellos que colectan diámetros mayores (Hileman 1981).

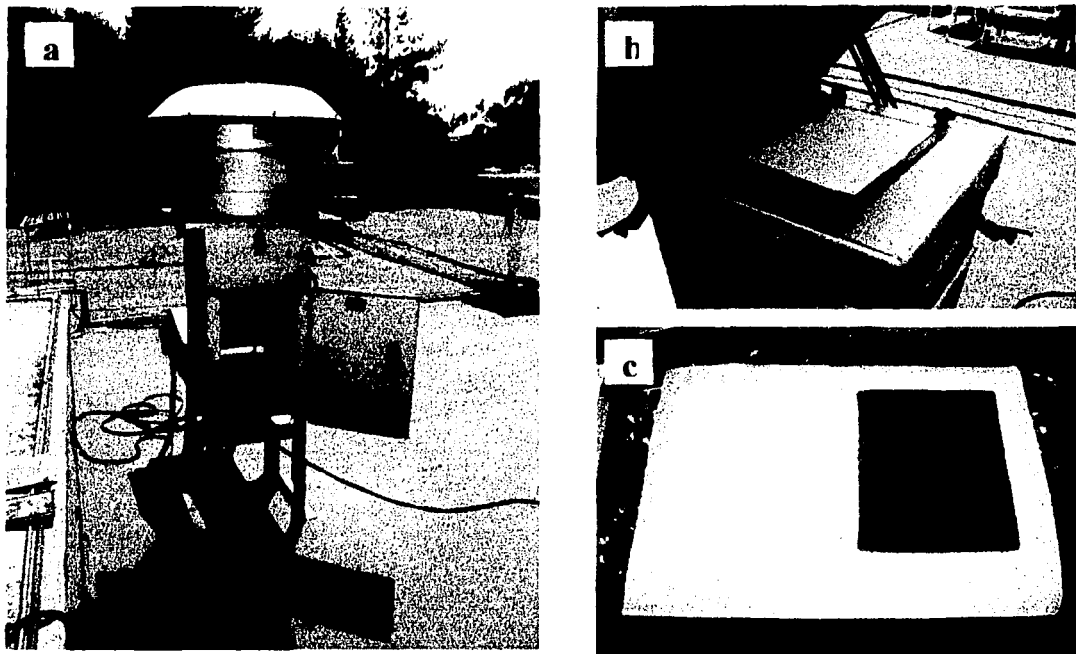


Figura 7. a. Muestreador de altos volúmenes para PM_{10} (Andersen-General Metal Works), b. Filtro de fibra de vidrio colocado en el cabezal y c. Filtro antes (izquierda) y después (derecha) de 24 h de colecta.

4.6. REMOCIÓN DE LAS PARTÍCULAS DE LA ATMÓSFERA

Las aeropartículas tienden a desplazarse de acuerdo con su tamaño, de esta manera las más pequeñas están sujetas al movimiento Browniano, que es una movilidad aleatoria constante a través de un camino irregular causada por el contacto con el aire. Por su parte las más grandes, quedan sujetas a la fuerza gravitacional de la tierra caracterizada por una velocidad de sedimentación. De esta forma en un segundo una partícula de $0.1\ \mu\text{m}$ recorrerá una distancia de $40\ \mu\text{m}$ por movimiento Browniano y caerá solo $1\ \mu\text{m}$ debido a la gravedad, mientras que una de $1\ \mu\text{m}$ avanzará $8\ \mu\text{m}$ debido al movimiento Browniano y $35\ \mu\text{m}$ debido a la gravedad para el mismo segundo.

Existen dos tipos de depositación de las partículas:

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Depositación seca, que es el proceso donde en ausencia de precipitación pluvial, tanto los gases como las partículas son transportados por el viento a la superficie de la tierra, este se lleva a cabo en tres pasos: el transporte a la cercanía de la tierra por un proceso de mezclado turbulento, la difusión através de una capa de aire cuasi-laminar y la adherencia directa a la superficie. La remoción por este procedimiento, depende de la afinidad entre la partícula y el material de la superficie (suelo, agua, vegetación, etc.), de su tamaño y de las condiciones atmosféricas (Duce *et al.* 1983). La depositación por la gravedad también contribuye a la remoción de las partículas, sobre todo de aquellas con diámetros > 10 μm .

Depositación húmeda, donde los gases atmosféricos son depurados por reacciones químicas en las nubes o bien por la absorción a las gotas de agua, que depende de la solubilidad del gas en ésta y de la presencia de otras sustancias en la solución (Seinfeld 1986). Las partículas finas son depuradas principalmente en las nubes al actuar como núcleos de condensación de agua, pero también pueden ser englobadas debajo de las nubes por hidrometeoros que caen (lluvia, nieve, niebla, etc.), este último proceso es más importante para las gruesas que para las finas, ya que estas últimas tienden a seguir el movimiento del aire, desviándose de la trayectoria que siguen estos hidrometeoros (Slinn *et al.* 1978, Scott 1981).

4.7. COMPOSICIÓN DE LAS PARTÍCULAS SUSPENDIDAS

Cuando es elevada la cantidad de partículas en el aire, se altera el equilibrio radiativo y puede enfriar o calentar la atmósfera de acuerdo con su composición. Se ha observado que mientras las zonas marinas (tomadas como referencia) tienen de 100 a 400 partículas por cm^3 de aire, las áreas urbanas contaminadas contienen hasta 4,000,000 (Willeke y Whitby 1975, Whitby y Sverdrup 1980). Como se mencionó anteriormente, el número de las partículas varía inversamente con su tamaño, de esta forma, el intervalo de nucleación > acumulación > gruesas (Whitby y Sverdrup 1980). En el suroeste de la Ciudad de México, Díaz-Martínez (1999) encontró de 1985 a 1995, que el número de partículas finas por cm^3 variaba de 6,000 a 350,000, siendo que el número de éstas para una atmósfera urbana limpia es de 6,000 a 10,000 (Whitby y Sverdrup 1980). Sin embargo, parece que el número de partículas se ha estabilizado a partir de 1991 por la construcción de nuevos edificios y el crecimiento de los árboles que rodean la zona de monitoreo.

La concentración de las partículas se encuentra relacionada con algunos parámetros climatológicos como la dirección, y la velocidad del viento y la humedad relativa (Nader 1958, Stockham *et al.* 1966, Ralph y Barrett 1984, van Houdt *et al.* 1987, Burton *et al.* 1996). Las partículas atmosféricas son higroscópicas por naturaleza y adquieren agua para equilibrar su humedad, de tal forma que cuando en el ambiente hay humedad relativa menor al 50 %, las partículas adquieren una concentración de agua entre 5 y 10 % en masa (Rood *et al.* 1987), sin embargo, cuando excede el 70 %, el agua generalmente constituye el 50 % en masa de las partículas finas (Zhang *et al.* 1993). El contenido de agua en el aerosol, depende de la composición de la partícula y de la humedad relativa, de tal forma que las

especies iónicas como sulfatos, nitratos, cloruro de sodio, etc., incrementan tanto la masa como el diámetro promedio del aerosol debido a sus propiedades higroscópicas (Koutrakis *et al.* 1989), aunque McMurry *et al.* (1996), mostraron que en áreas urbanas, éstas tienden a ser menos higroscópicas por las cadenas aglomeradas de carbón y más por la presencia de azufre.

El área superficial de contacto que tienen las partículas es una característica importante (por ejemplo, 1 g/cm³ de partículas <1µm, representa un área de 60 m²), ya que en ella se llevan a cabo tres tipos de reacciones principalmente: entre sustancias que forman a la partícula, entre partículas con diferente composición química y entre partículas y especies químicas en forma de gas que la rodean. Dos de los procesos por el que se llevan a cabo estas reacciones son la absorción y la adsorción, el primero, tiene lugar cuando un gas se disuelve en una partícula líquida hasta alcanzar un punto de saturación, siendo alterado por la temperatura y por la presencia de otros compuestos. El segundo, procede por fisorsión o quimisorción, en el primero, las sustancias se adhieren a la superficie y se retienen por fuerzas electrostáticas de van der Waals y en el segundo se forman enlaces después de que una reacción se ha llevado a cabo.

Los principales precursores del aerosol urbano son los productos de los procesos de oxidación del dióxido de azufre (SO₂), los óxidos de nitrógeno (NO_x) y el amoníaco (NH₃) (Hidy *et al.* 1978). Así, las partículas finas están constituidas principalmente por sulfatos, nitratos, iones de amonio, ácidos, cloruros, agua, metales y carbón elemental y orgánico (Sandberg *et al.* 1976, John *et al.* 1990). Las partículas gruesas por Si, Al, Ti, Mg, Fe, CaCO₃, NaCl, polen, esporas, hongos, fragmentos de plantas y animales y ceniza (Wilson y Suh 1996). En México se ha encontrado que el azufre es uno de los elementos en mayor concentración (Barfoot *et al.* 1984, Miranda *et al.* 1992, Montañez y García-García 1993).

El material carbonoso es uno de los principales constituyentes de las partículas, puede ser primario o secundario dependiendo de las fuentes y de los mecanismos de formación, consiste tanto de carbón elemental (grafítico) como orgánico (amorfo) y se genera por los procesos de combustión incompleta.

4.7.1. CARBÓN ELEMENTAL

El carbón elemental (conocido como carbón negro o grafítico) tiene una compleja estructura tridimensional hexagonal con pequeñas cantidades de oxígeno, nitrógeno e hidrógeno (Chuang *et al.* 1982), generalmente se presenta en grandes cadenas aglomeradas de muchas partículas primarias globulares (carbón primario). Sin embargo, Colbeck *et al.* (1990) y Huang *et al.* (1994), demostraron que los procesos de evaporación-condensación compactan estas cadenas. Está relacionado con el carbón no volátil y es el principal responsable de la absorción de radiación visible por las partículas atmosféricas (Finlayson-Pitts y Pitts 1986, Hamilton y Mansfield 1991). Es resistente a la oxidación a temperaturas por debajo de los 400 °C y puede ser determinado por una variedad de técnicas térmicas (generalmente > 750 °C) (Mueller *et al.* 1982, Turpin *et al.* 1990). Las principales fuentes de emisión son la quema de madera y de diesel (Hansen y Rosen 1990, Burtscher 1992). Se ha observado que durante la ignición de las máquinas, se emiten partículas que contienen núcleos de carbón elemental cubiertos con

hidrocarburos aromáticos policíclicos y una capa externa de compuestos volátiles (Steiner *et al.* 1992). La capa de carbón elemental con compuestos orgánicos puede alterar su higroscopicidad y su tiempo de vida media en la atmósfera (Andrews y Larson 1993). La oxidación y la hidrólisis de los sitios reactivos accesibles en la superficie del carbón elemental provocan el incremento en la solubilidad y la acelerada remoción de la atmósfera (Chughtai *et al.* 1991).

El aerosol producido antropogénicamente representa el 15 % del generado naturalmente, pero con una fracción mayor de hollín, que es el principal responsable del incremento de la bruma (Preining 1989).

4.7.2. CARBÓN ORGÁNICO

El carbón orgánico está constituido por gran variedad de sustancias individuales que en su mayoría son solubles en disolventes orgánicos. Puede ser emitido directamente por los procesos pirogénicos de combustión (carbón primario), por fuentes antropogénicas (combustibles fósiles), biogénicas o bien formado *in situ* por la condensación de productos de la fotooxidación de hidrocarburos de baja volatilidad (carbón secundario). Dispersa la luz en forma similar a los sulfatos y nitratos (Lowenthal *et al.* 1995), pero no la absorbe intensamente. Se le asocia con la porción del carbón volátil y se puede determinar por la extracción con disolventes y el fraccionamiento con base en la polaridad o en la acidez de los compuestos orgánicos. Se identifica mediante diversas técnicas analíticas (Lioy y Daisey 1986, Gordon *et al.* 1988, Allen *et al.* 1994, Hildemann *et al.* 1994a), entre las que destacan las cromatografías de gases y de líquidos, así como la espectrometría de masas.

4.7.2.1. MUESTREO DE LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS

El muestreo de los compuestos orgánicos se vuelve complicado debido a que las presiones de vapor en el equilibrio de algunas sustancias, provoca el incremento de su concentración en la fase gaseosa (las presiones de vapor de los compuestos orgánicos semivolátiles varía entre 10^{-2} y 10^{-9} torr). Su distribución entre ésta y la fase particulada, depende de la concentración, de la presión de vapor del compuesto, del área superficial de la partícula y de la temperatura atmosférica (Junge 1977, Pankow 1987, Bidleman 1988). Esto sugiere que los subproductos pueden formarse debido a la volatilización durante el muestreo (Coutant *et al.* 1988), lo que provocaría una subestimación de la concentración de orgánicos en la fase particulada. Sin embargo, la adsorción de sustancias gaseosas sobre las partículas ya colectadas o sobre el material del mismo filtro, causaría una sobrestimación (Ligocki y Pankow 1989, McDow y Huntzicker 1990). Grimmer (1983) notó que los hidrocarburos aromáticos policíclicos con puntos de ebullición por debajo de los 400 °C como el fluoranteno y el pireno tienden a reevaporarse una vez que han sido colectados. Por otra parte, diversos autores han sugerido que durante el muestreo también ocurre la degradación de algunos compuestos (Lindskog *et al.* 1985, Arey *et al.* 1988, Parmar y Grosjean 1990).

La adsorción de los compuestos se presenta en mayor grado en filtros que ya han colectado compuestos orgánicos en su superficie que en aquellos que no han sido empleados para el muestreo, siendo los primeros, considerados como buenos adsorbentes de vapores (Cotham y Bidleman 1992).

Tanto la adsorción de los vapores orgánicos sobre los filtros como la evaporación de la masa colectada representa un error en el muestreo de aproximadamente 20 % del carbón orgánico medido en zonas contaminadas (Wolf *et al.* 1991). La mayoría de los estudios describen al carbón orgánico, únicamente como la concentración de carbón, sin tomar en cuenta la masa del aerosol debida a otros elementos (principalmente, oxígeno, nitrógeno e hidrógeno), por esta razón, las mediciones de carbón orgánico han sido multiplicadas por 1.5 (Wolff *et al.* 1991) ó por 1.4 (White y Macias 1989), para estimar la masa orgánica total.

4.7.2.2. REACCIONES ENTRE COMPUESTOS PRESENTES EN EL AEROSOL

Las interacciones de los compuestos orgánicos e inorgánicos han sido poco entendidas. Los primeros forman películas alrededor de los inorgánicos y del carbón elemental (Gill *et al.* 1983). Goschnick *et al.* (1993), concluyeron que la capa externa de las partículas contenía mayor cantidad de compuestos orgánicos, mientras que la interna, lo estaba de inorgánicos (por ejemplo, NH_4NO_3). La presencia de tales capas, puede inhibir el transporte de agua y de otras sustancias inorgánicas del aerosol (Otani y Wang 1984, Rubel y Dentry 1984). Sin embargo, el carbón orgánico puede ser tanto soluble en agua e higroscópico, como insoluble en ella (Saxena *et al.* 1995) y por ende las partículas con compuestos orgánicos pueden actuar o no como núcleos de condensación (Novakov y Penner 1993).

El agua adherida a las partículas influye en el tamaño, en las propiedades aerodinámicas (deposición a la superficie, rutas que siguen después de ser inhaladas y en los instrumentos de muestreo) y en la dispersión de la luz. La solución acuosa provee un medio para la disolución de gases, incluyendo reacciones que no se realizan en la fase gaseosa y como transporte de especies tóxicas a las regiones de intercambio de gases del sistema respiratorio, incluyendo especies que podrían haber sido removidas por deposición en las superficies húmedas de las vías aéreas superiores (Kao y Friedlander 1995, Wilson 1995).

4.7.2.3. CONTAMINANTES ORGÁNICOS INDICADORES DE FUENTES EMISORAS

Debido a que la fracción orgánica de la materia particulada generalmente es una mezcla compleja de cientos a miles de compuestos distribuidos en una gran variedad de grupos funcionales (Graedel *et al.* 1986, Mazurek *et al.* 1989, Hildemann *et al.* 1993, 1994a,b, Rogge *et al.* 1993b), el análisis químico se vuelve extremadamente complejo (Rogge *et al.* 1993a, b, c). De esta forma, solamente del 10 al 20 % del material orgánico ha sido caracterizado en términos de su estructura molecular, entre los cuales se han encontrado n-alcenos (aquellos con número de carbonos impar del C_{27} al C_{33} se consideran trazadores del carbón orgánico biogénico primario de los vegetales cerosos) (Simoneit 1989, Rogge *et al.* 1993d) y sus derivados en forma ácida (considerados marcadores del humo de la carne, p. ej. ácido mirístico, palmítico, esteárico, oléico) (Rogge *et al.* 1991), iso y anteiso-alcenos (trazadores del humo del cigarro) (Rogge *et al.* 1994), ácidos alifáticos dicarboxílicos, ácidos diterpenoides y reteno, ácidos aromáticos policarboxílicos, hidrocarburos aromáticos policíclicos y sus derivados en forma de cetonas y quinonas, esteroides (el colesterol, también podría ser usado como trazador del humo de la carne) (Rogge *et al.*

1991), benzotiazol (trazador del desgaste de llantas) (Rogge *et al.* 1993c), compuestos nitrogenados, esteranos regulares y triterpenos pentacíclicos (trazadores de fuentes vehiculares) (Rogge *et al.* 1993a).

La materia orgánica biogénica primaria consiste principalmente de lípidos, ácidos húmicos y fúlmicos y con frecuencia representan una fracción importante de la masa del aerosol carbonoso (Mazurek *et al.* 1989, Simoneit 1989).

4.7.2.4. HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS (HAP)

Los HAP son moléculas orgánicas conformadas de carbono e hidrógeno, su mecanismo de formación involucra la producción por pirólisis de radicales libres reactivos (500-800 °C) en condiciones anaeróbicas, cuando se quema materia orgánica (Badger 1962, Balanikas *et al.* 1988). Los fragmentos de C₁, C₂ y radicales mayores, se combinan rápidamente en esta zona para crear moléculas aromáticas parcialmente condensadas. Cuando la mezcla de reacción se enfría, los HAP se condensan ya sea sobre partículas coexistentes o entre ellos mismos (Finlayson-Pitts y Pitts 1986), en este sentido su distribución generalmente refleja sus estabilidades termodinámicas en la llama deficiente de oxígeno.

Los HAP de cinco anillos o más están presentes en forma particulada, los de tres y cuatro en ambas fases y aquellos de dos, en forma gaseosa (Thrane y Mikalsen 1981, Lee y Shuetzle 1983) aunque su presencia en esta última depende de la temperatura (Yamasaki *et al.* 1982, McVeety y Hites 1988). La relación de los HAP entre las fases vapor y particulada de regiones urbanas y rurales varía considerablemente con la estación del año, en climas templados, los HAP de 2 a 4 anillos se encuentran principalmente en la fase gaseosa y bajo las condiciones de temperatura invernal en los EUA su distribución es mayor en la particulada (Seinfeld 1989).

4.7.2.4.1. PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DE LOS HAP

Son compuestos hidrofóbicos, ya que en el agua pueden llegar a establecer sólo concentraciones bajas, especialmente para aquellos de 4 y 5 anillos. Son no volátiles, ya que las concentraciones en el aire son aún más bajas, especialmente cuando el número de anillos aromáticos y la masa molecular aumentan. En el ambiente, este comportamiento se manifiesta como una fuerte tendencia para emigrar del aire a las partículas del aerosol (que usualmente contienen material orgánico y están sujetas a las depositaciones seca y húmeda), al agua, suelo, vegetación, sedimentos y biota. Con excepción de algunos alquilnaftalenos, todos los HAP son sólidos a 25 °C (lo cual no se aplica cuando son emitidos por las fuentes de combustión) (Mackay y Calcott 1998). La tabla II muestra algunas propiedades fisicoquímicas de los HAP.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla II. Propiedades fisicoquímicas de los HAP.

HAP	PM g/mol	PF °C	PE °C	log K o/a	PV mmHg	Solubilidad	
						En agua, mg/L	En disolventes orgánicos
Naftaleno	128.171	80.2	218	3.37			Eter, lig sol. en Metol, Etol, Ben, Tol, CS ₂ y CH ₂ Cl
Acenaftileno	152.192	92 - 93	265-280	4.06-4.08	0.029 a 20°C ^a	3.93	Etol, eter, Ben.
Acenafteno	154.208	90 - 96	278-279	3.92-4.45	4.47x10 ^{-3b}	1.93 ⁱ	Etol, Metol, Prop, CH ₂ Cl, Ben, Tol, AAG
Fluoreno	166.219	116-118	293-295	4.18	3.2x10 ⁻⁴ a 20°C ^e	1.68-1.98 ^h	AA, Ace, Ben, CS ₂ , CCl ₄ , eter, Etol, Tol, Pir ⁿ
Fenantreno	178.229	96-101	339-340	4.57	6.8x10 ⁻⁷ 25°C ^e	1.20 a 25°C ⁱ	AAG, Ben, CS ₂ , CCl ₄ , eter, Etol, Tol ^e
Antraceno	178.229	216-219	340	4.54	1 a 145°C ^c 1.7x10 ⁻⁵ a 25°C ^c	7.6x10 ⁻²ⁱ	Ace, Ben, CS ₂ , CCl ₄ , CH ₃ Cl, eter, Etol, Metol, Tol ^c
Reteno	234.336	99	390-394			Insoluble	Ben y CS ₂ , Etol y eter caliente.
Fluoranteno	202.251	107-111	375-393	5.22	5.0x10 ⁻⁵ a 25°C ^b	0.20-0.26 ^h	Etol, eter, Ben y AA
Pireno	202.251	150-156	360-404	5.18	2.5x10 ⁻⁵ a 25°C ^b	0.077 a 25°C ⁱ	Etol, Ben, CS ₂ , eter, EP ^c
Benzo(a)antraceno	228.288	157-167	435	5.91	2.2x10 ^{-d}	1.0x10 ^{-2f}	Ace, eter, Ben, lig. sol. en AA ^c
Criseno	228.288	252-256	441-448	1.64	6.3x10 ⁻⁷ a 25°C ^b	2.8x10 ^{-3f}	Ben, lig. sol. En Ace, CS ₂ , eter, Etol, AAG, Tol y Xil caliente ^c
Benzo(b)fluoranteno	252.309	167-168	481	5.80	5.0x10 ⁻⁷ a 20-25°C ^a	1.2x10 ^{-3g}	lig. sol. En Ben y Ace ^c
Benzo(k)fluoranteno	252.309	198-217	471-480	6.00	9.59x10 ⁻¹¹	7.6x10 ⁻⁴ a 25°C	Ben, AA, Etol ^c
Benzo(e)pireno	252.309	178-179	493	6.44-7.40	5.7x10 ⁻⁹ a 25°C ^e	6.3x10 ⁻³ a 25°C ^e	Ace ⁿ
Benzo(a)pireno	252.309	177-179	493-496	4.05-8.50 (6.04)	5.6x10 ^{-9d}	2.3x10 ^{-3f}	Ben, Tol, Xil, eter. Poco en Etol y Metol
Perileno	252.309	273-278	500-503	6.40	5.3x10 ⁻⁹ - 7x10 ⁻⁷ pascales a 25°C	Insoluble	CH ₃ Cl, CS ₂ , Lig. sol, Ben, eter, Etol, Ace
Indeno(1,2,3-cd)Pireno	276.331	162-163		6.40	10 ⁻¹¹ - 10 ⁻⁵ a 20°C ^b	6.2x10 ^{-3h}	Todos los disolventes orgánicos ⁿ
Dibenzo(a,h)antraceno	278.347	266-270	524	6.75	1x10 ⁻¹⁰ a 20°C ^b	5.0x10 ^{-4c}	Ace, AA, Ben, Tol, Xil. Lig. sol. en Etol ⁱ
Benzo(ghi)perileno	276.331	275-278	525	6.50	1.03x10 ⁻¹⁰ a 25°C ^b	2.6x10 ⁻⁴ a 25°C	Ben, CM, Ace ⁿ
Coroneno	300.352	438-440	525				

PM – Peso molecular, PF – Punto de fusión, PE – Punto de ebullición, Ko/a – Coeficiente de partición octanol/agua, PV – Presión de vapor

^a – Mabey *et al.* (1982), ^b – EPA (1987b), ^c – IARC (1973), ^d – Nimalakhandan y Speece (1988), ^e – HSDB (1994), ^f – Yalkowsy *et al.* (1993), ^g – Sims y Overcash (1983), ^h – IARC (1983), ⁱ – Weast *et al.* (1988).

Etol – Etanol, Metol – Metanol, Prop - Propanol, CH₂Cl - Cloroformo, Ben - Benceno, Tol - Tolueno, Xil – Xileno, AAG – Acido acético glacial, AA – Acido acético, Ace - Acetona.

CS₂ - Disulfuro de carbono, CCl₄ - Tetracloruro de carbono, CM – Cloruro de metileno, Pir – Piridina, EP – Eter de petróleo.

lig. sol. – ligeramente soluble.

4.7.2.4.2. DISTRIBUCIÓN DE LOS HAP EN FUNCIÓN DEL DIÁMETRO AERODINÁMICO

Van Vaeck y van Cauwenberghe (1978) y Baek *et al.* (1991a), observaron que más del 95 % de los HAP, hidrocarburos heterocíclicos poliaromáticos, hidrocarburos alifáticos y ácidos carboxílicos se encuentran en partículas $<3 \mu\text{m}$ y entre 60 % y 70 % en $<1 \mu\text{m}$ (van Vaeck *et al.* 1979; 1984). Baek *et al.* (1991a) estimaron que entre 63 y 80 % de los HAP están adsorbidos en partículas $<1.1 \mu\text{m}$ y Pistikopoulos *et al.* (1990) demostraron que los HAP no volátiles permanecieron en partículas $<1 \mu\text{m}$ y los volátiles en aquellas con diámetro mayor a este, excepto el fluoranteno. Allen *et al.* (1996) mostraron que los HAP con peso molecular (PM) semejante, se encontraban distribuidos en partículas con tamaños similares (0.14 a $1.9 \mu\text{m}$), como benzo(a)fluoranteno, benzo(e)pireno, benzo(a)pireno y perileno cuyo $\text{PM}=252$. En el aerosol urbano, la concentración de los HAP en partículas con diferente tamaño varió inversamente con el PM, de manera que hubo mayor acumulación de aquellos de menor PM (≤ 228) en las partículas de mayor diámetro (D) ($0.5 \mu\text{m} \leq D \leq 2.0 \mu\text{m}$) (fenantreno y pireno) comparado con aquellos de mayor PM que se encontraron en partículas $<0.5 \mu\text{m}$ (indeno(1,2,3-cd)pireno y coroneno). Este fenómeno no se presentó en las áreas rurales donde gran parte de los HAP de mayor PM se encontraron en las partículas gruesas. Venkataraman y Friedlander (1994) observaron que los HAP siguen una distribución bimodal en el aerosol urbano con un pico entre 0.01 y $0.5 \mu\text{m}$ y otro entre 0.5 y $1.0 \mu\text{m}$.

En general, Pickle *et al.* (1990) y Mylonas *et al.* (1991) observaron que la distribución de la masa de compuestos orgánicos era bimodal, con un primer pico en las partículas con diámetro alrededor de $0.2 \mu\text{m}$ y otro en aquellas de $1 \mu\text{m}$.

4.7.2.4.3. REACCIONES Y REACTIVIDAD DE LOS HAP

Los HAP adsorbidos a la superficie de las partículas generadas de la combustión, son liberados a la atmósfera, donde otros contaminantes gaseosos como el O_3 , NO_2 , SO_2 , HNO_3 , PAN (peroxiacetilnitrato) y radicales están presentes. Una vez en ella y expuestos a la luz solar, los HAP pueden sufrir degradaciones significativas y producir compuestos más polares (National Research Council 1983), p. ej. el benzo(a)pireno reacciona con NO_2 y HNO_3 para formar mono y dinitro-HAP (Finlayson-Pitts y Pitts 1986), donde la velocidad de la reacción depende del sustrato en el aerosol (Ramdahl *et al.* 1984).

Debido a la estabilidad en la atmósfera de algunos HAP, al benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(e)pireno, indeno(1,2,3-cd)pireno y benzo(ghi)perileno se les ha considerado como indicadores de este tipo de hidrocarburos (Falk *et al.* 1956, Nielsen 1983, Nielsen 1984a,b). Sin embargo, Nielsen (1984a), propuso una clasificación de la reactividad de los HAP basada en parámetros espectroscópicos y químicos (Tabla III):

Tabla III. Escala de reactividad de las reacciones electrofílicas sobre los HAP (disminuye de I a VI).

I	Benzo(a)tetraceno, dibenzo(a,h)pireno, pentaceno, tetraceno
II	Antantreno, antraceno, benzo(a)pireno, ciclopenta(cd)pireno, dibenzo(a,l)pireno, dibenzo(a,i)pireno, dibenzo(a,c)tetraceno, perileno
III	Benz(a)antraceno, benzo(g)criseno, benzo(ghi)perileno, dibenzo(a,e)pireno, piceno, pireno
IV	Benzo(c)criseno, benzo(c)fenantreno, benzo(e)pireno, criseno, coroneno, dibenzantracenos, dibenzo(e,l)pireno
V	Acenaftileno, benzofluorantenos, fluoranteno, indeno(1,2,3-cd)fluoranteno, indeno(1,2,3-cd)pireno, naftaleno, fenantreno, trifenileno
VI	Bifenilo

Durante la noche, el pentóxido de nitrógeno (N_2O_5) produce nitraciones sobre algunos HAP, en que la reactividad es: pireno > fluoranteno > benzo(a)pireno, benzo(a)antraceno > perileno > criseno (Pitts *et al.* 1985). Los nitro-HAP se descomponen en quinonas y posiblemente en derivados fenólicos, p. ej. el 6-nitrobenzo(a)pireno sobre sílica gel, forma 1,6-, 3,6-, y 6,12-isómeros de quinonas del B(a)P y oxi-HAP (Finlayson-Pitts y Pitts 1986).

La reacción del O_3 con los HAP produce derivados oxidados. Pireno, benzo(a)pireno y antraceno, reaccionan rápidamente y los benzofluorantenos lo hacen lentamente (Finlayson-Pitts y Pitts 1986). Sin embargo, Coutant *et al.* (1988) y De Raat *et al.* (1990), sugirieron que la reacción HAP- O_3 , es despreciable bajo las condiciones típicas atmosféricas. La velocidad de fotodegradación de los HAP depende mucho de la composición química y del pH del aerosol (Valerio *et al.* 1984, Behymer y Hites 1988), sin embargo son más estables cuando se encuentran adsorbidos a las partículas que cuando se encuentran en forma pura, en solución o en superficies artificiales (Baek *et al.* 1991b). La reacción HAP-SOx es incierta (Baek *et al.* 1991b).

4.7.2.4.4. CLASIFICACIÓN DE LOS HAP

Los HAP los consideran como alternantes y no alternantes, los primeros son aquellos conformados por anillos fusionados de benceno (seis átomos de carbón), con densidad electrónica uniformemente distribuida. Los últimos, pueden contener anillos con menor o mayor número de carbonos además de los de seis átomos, sin embargo, la densidad electrónica en la molécula es heterogénea, lo que provoca que el HAP se comporte como si tuviera dos moléculas diferentes (Harvey 1998). Esta distinción entre los poliarenos, crea diferencias toxicológicas; por ejemplo, en las rutas metabólicas, para ser o no considerados como cancerígenos.

4.7.2.4.5. EFECTOS DE LOS HAP EN EL CUERPO HUMANO

La absorción de los HAP inhalados parece efectuarse a través de la mucosa de la membrana del bronquio (Bevan y Ulman 1991), su propiedad lipofílica les permite una penetración más rápida a través de las membranas celulares por difusión pasiva y la partición entre los lípidos y el agua de las células (Gerde *et al.* 1991), provocando que su permanencia en el cuerpo sea por tiempo indefinido. Sin embargo, al metabolizarse, se generan HAP-derivados que son más solubles y fácilmente excretables. El

metabolismo de los HAP ocurre en todos los tejidos en los que la ruta metabólica será determinada por la actividad y la afinidad de las enzimas presentes (ATSDR 1995). Por ejemplo, Cohen *et al.* (1976) y Aulrup *et al.* (1978), observaron que el B(a)P es metabolizado por los cultivos *in vitro* del epitelio del bronquio y del tejido pulmonar a 9,10-, 7,8- y 4,5-dihidrodiol y 3-hidroxibenzo(a)pireno. La velocidad de formación de los dihidrodioles fue mayor en el epitelio bronquial que en el pulmonar, sugiriendo que algunas áreas del pulmón son más susceptibles a los efectos de los cancerígenos.

Los intermediarios de los HAP en forma de diol o epóxidos, se consideran como una ruta fundamental de los HAP alternantes para provocar cáncer. Una vez que el epóxido se ha formado, se puede unir de forma covalente al ácido desoxirribonucleico (ADN), donde se presume, se inician la mutagénesis y la carcinogénesis. Al parecer, el sitio donde se inducen los tumores, es influido tanto por la ruta de administración como por el sitio de absorción, por ejemplo, los tumores en el estómago anterior se observan después de la ingestión, los tumores en el pulmón, sucede posterior a la inhalación y los tumores en la piel, después de una exposición dérmica (ATSDR 1995). Los HAP se almacenan principalmente en hígado, riñones, grasa y en menor grado en bazo, glándulas suprarrenales y ovarios, sin embargo, sólo permanecen algunos días y después son excretados en las heces fecales y en la orina (ATSDR 1995).

La Agencia Internacional para la Investigación sobre el Cáncer (IARC), ha determinado que el benzo(a)antraceno y el benzo(a)pireno, son cancerígenos para el humano, mientras que el benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(j)fluoranteno e indeno(1,2,3-cd)pireno son sólo posibles cancerígenos. Acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, criseno, benzo(e)pireno y benzo(ghi)perileno, no se relacionan con la cancerigenicidad en el hombre (IARC 1983,1987). Mientras que la EPA, considera que el benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, indeno(1,2,3-cd)pireno y dibenzo(a,h)antraceno, son probables cancerígenos para el humano, no así al acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno y benzo(ghi)perileno.

De acuerdo con la verificación periódica del grupo de trabajo de la EPA para la evaluación del riesgo carcinogénico de los HAP (EPA 1994a,b,c), se les ha clasificado como se indica en la **tabla IV**.

Tabla IV. Clasificación del riesgo carcinogénico de HAP de acuerdo con EPA (1994a,b,c).

HAP	Clasificación de la EPA	Factor de equivalencia tóxica
Acenafileno	D	0.001
Fluoreno	D	0.001
Fenantreno	D	0.001
Antraceno	D	0.010
Fluoranteno	D	0.001
Pireno	D	0.001
Benz(a)antraceno	B2	0.100
Criseno	B2	0.010
Benzo(b)fluoranteno	B2	0.100
Benzo(k)fluoranteno	B2	0.100
Benzo(a)pireno	B2	1.000
Indeno(1,2,3-cd)pireno	B2	0.100
Dibenzo(a,h)antraceno	B2	5.000
Benzo(ghi)perileno	D	0.010

Grupo A, carcinógenos humanos (suficiente evidencia epidemiológica).

Grupo B, probables carcinógenos humanos:

Subgrupo B1 (evidencia epidemiológica limitada).

Subgrupo B2 (datos humanos inadecuados pero suficiente evidencia de carcinogenicidad en animales).

Grupo C, posibles carcinógenos humanos (evidencia limitada de carcinogenicidad en animales y ausencia de datos humanos).

Grupo D, no clasificados, (Inadecuada evidencia en humanos y animales).

Grupo E, evidencia de no carcinogenicidad (agentes que no muestran carcinogenicidad en al menos en dos pruebas con animales de diferentes especies o en dos estudios epidemiológicos).

El factor de equivalencia tóxica fue propuesto por la EPA (1993) y por Nisbet y LaGoy (1992) y es una estimación aproximada del riesgo de cáncer provocado por los HAP, calculada con base en la potencia relativa al B(a)P (cuyo factor de potencia es 7.3 mg/kg/día) (Brune *et al.* 1981). Woodruff *et al.* (2000), estimaron que el riesgo para contraer cáncer por inhalación debido al conjunto de HAP es equivalente al 16 por ciento de la potencia¹ del benzo(a)pireno, cuyo valor es de 2.1 ng/m³ (EPA 1994d). Molina y Molina (2002) adoptaron las estimaciones de Woodruff *et al.* (2000) y aplicaron una potencia para los HAP de 0.3 ng/m³ para estimar su riesgo en la Ciudad de México, considerando que sus concentraciones sean similares a la de los Estados Unidos.

No se han encontrado decesos en humanos después de la exposición por inhalación a los 17 HAP mencionados (ATSDR 1995), sin embargo, en un estudio realizado a 667 trabajadores de una fábrica de caucho, se encontró correlación entre la concentración de partículas suspendidas y la de B(a)P (0.1 µg/m³) con la disminución en las funciones ventilatorias del empleado después de una exposición prolongada (de seis meses a más de seis años), exhibiendo prominentes marcas bronquiovasculares, inflamación de las pleuras, vómito con sangre, problemas respiratorios, dolores e irritación del tórax, irritación de la garganta y tos (Gupta *et al.* 1993). Sin embargo, algunos estudios epidemiológicos han

¹ La potencia de cáncer (o valor unitario de riesgo) es una estimación de la pendiente de la curva de dosis-respuesta, a bajas dosis. Donde se relaciona el riesgo de un individuo en desarrollar cáncer, debido a la exposición al compuesto en cuestión bajo una dosis promedio diaria durante su vida (o concentración).

mostrado incremento en la mortalidad debido a cáncer pulmonar en humanos expuestos a las emisiones de los hornos de coque (Redmon *et al.* 1976), a las del alquitrán (usado como material para cubrir los techos) (Hammond *et al.* 1976) y al humo del cigarro (Maclure y MacMahon 1980), en donde cada una de estas mezclas presentó benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(a)pireno y dibenzo(a,h)antraceno.

En México se han realizado algunos estudios que tratan de encontrar efectos de los HAP en diversos organismos, por ejemplo, durante el invierno de 1989-1990, Villalobos-Pietrini *et al.* (1995) realizaron un estudio puntual con diferentes cepas de *Salmonella typhimurium* para evaluar el potencial genotóxico de los extractos orgánicos de partículas suspendidas totales y menores a 10 micrómetros obtenidas en las zonas noroeste, noreste, centro, suroeste y sureste y encontraron mayor índice de mutagenicidad en la fracción respirable en la zona del centro (área con gran tráfico vehicular) principalmente de mutágenos indirectos, es decir que no actúan directamente sobre el ADN sino que requieren ser metabolizados. Espinosa-Aguirre *et al.* (1993), demostraron la presencia de mutágenos directos con efectos sobre el ADN con métodos específicos para nitro-aromáticos en el centro y en el noreste, Villalobos-Pietrini *et al.* (1999) obtuvieron respuesta genotóxica con los extractos orgánicos de aeropartículas en periodos cortos de muestreo de los contaminantes atmosféricos en el suroeste de la ZMCM en 1994 y Amador-Muñoz *et al.* (2001) observaron igual respuesta de mutágenos tanto directos como indirectos de los extractos orgánicos de PM₁₀ y PST sobre *Salmonella typhimurium* en el suroeste de la ZMCM en 1993.

5. MÉTODO

Con el objeto de ilustrar el procedimiento llevado a cabo en este estudio, este capítulo se subdividió en:

- 5.1. Muestreo de las PM₁₀.
- 5.2. Evaluación técnica del método para determinar la MOE.
- 5.3. Determinación de la MOE.
- 5.4. Evaluación técnica del método para determinar los HAP.
- 5.5. Identificación y cuantificación de los HAP.
- 5.6. Parámetros meteorológicos.

Para evitar la contaminación de la muestra debido a su manejo, traslado y proceso analítico, en todos los pasos descritos a continuación se utilizaron guantes de algodón y pinzas. Todas las extracciones se llevaron a cabo en un laboratorio equipado con luz amarilla para evitar la fotodescomposición de los compuestos (Grimmer 1983, Lee y Schuetzle 1983, EPA 1999b).

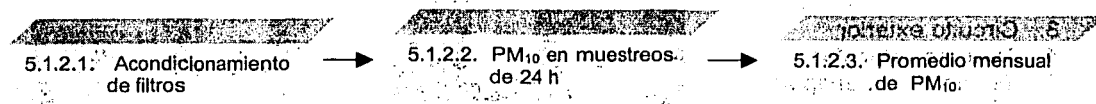
5.1. MUESTREO DE LAS PM₁₀

5.1.1. DETERMINACIÓN DE LA VARIACIÓN EN EL PESADO DE LOS FILTROS

Con el objeto de conocer el porcentaje de error que implica el procedimiento de pesado de los filtros, se pesó uno blanco que era retirado y colocado nuevamente en el desecador. Se tomaron seis mediciones durante doce días.

5.1.2. PROCEDIMIENTO PARA EL MUESTREO DE LAS PM_{10}

Diagrama del procedimiento para el muestreo de las PM_{10}



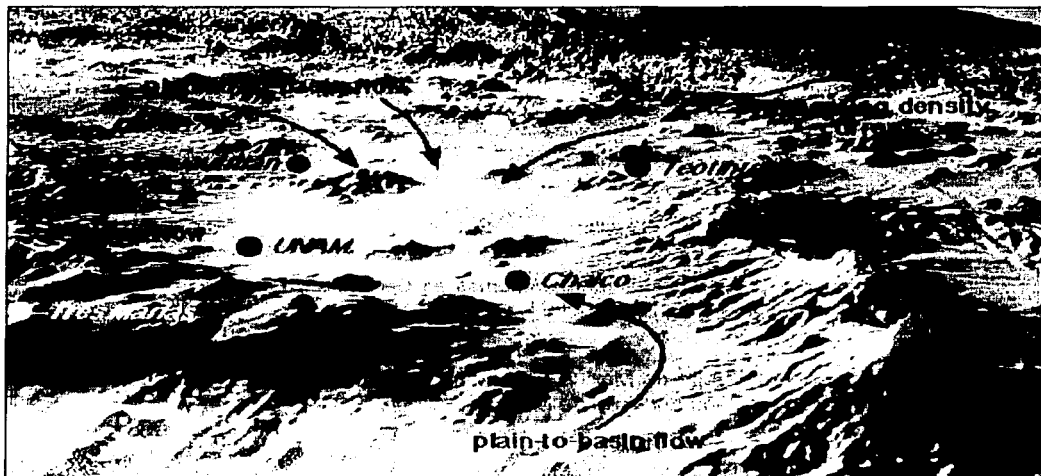
5.1.2.1. ACONDICIONAMIENTO DE FILTROS

Los filtros de fibra de vidrio (Gelman Science y Andersen) de 21.6 x 27.9 cm utilizados para el muestreo, se acondicionaron en una estufa (Felisa, FE-292) a 200 °C durante 24 h como mínimo. Se colocaron en un desecador de acrílico, opaco a la luz, con drierita para mantener la humedad relativa < 40 % por 24 h (Lee y Schuetzle 1983, EPA 1999a Apéndice J) y posteriormente, el filtro se pesó en una balanza analítica calibrada con división mínima de 0.1 mg (Sartorius GMBH).

5.1.2.2. PM_{10} EN MUESTREOS DE 24 H

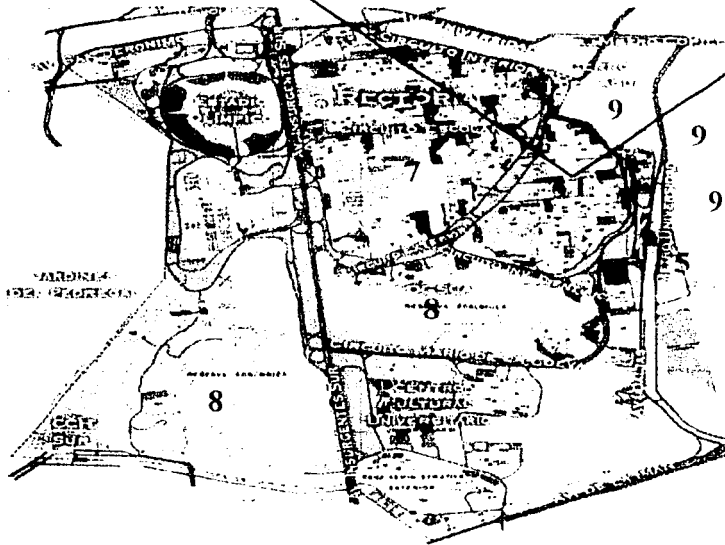
La Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM) se encuentra aproximadamente a 2,240 metros sobre el nivel del mar (msnm) y está rodeada en su mayoría por montañas de 1,000 m de altura al oeste, este y sur, encerrando un área de aproximadamente 3,500 Km² (GDF 1998) (Figura 8a). En 1998 la población creció a 16.7 millones de habitantes con 16 delegaciones y 18 municipios (INEGI 1996, IIGEC 1999), de los cuales 8.6 millones habitaban en el Distrito Federal, con una tasa de crecimiento promedio anual en el periodo de 1990 a 1995 de 1.8 % (GDF 1998).

a



b

1. Perímetro de la zona de muestreo
2. Punto de muestreo
3. Circuito exterior
4. Avenida vehicular
5. Terminal de transporte público
6. Estación del metro
7. Campus universitario
8. Reserva ecológica del campus universitario
9. Zona residencial



Fotos tomadas por el Laboratorio de Sistemas en Geografía y Percepción Remota del Instituto de Geografía, UNAM

Figura 8. a. Cuenca del Valle de México y b. zona de estudio ubicada al suroeste de la Zona Metropolitana del Valle de México.

La Ciudad de México ha sido objeto de diversos estudios en términos de contaminación atmosférica, ya que es una de las ciudades más contaminadas del mundo con inversiones térmicas que llegan a presentarse hasta en 25 días/mes en la época invernal (Kretzschmar 1994), en que la concentración de oxígeno es dos terceras partes de la encontrada a nivel del mar, por lo que la combustión en los vehículos disminuye, aumentando la generación de especies producidas por la combustión incompleta. Un ejemplo, es la generación del doble de la concentración de monóxido de carbono y de hidrocarburos que la producida a nivel del mar. Dentro de los seis contaminantes criterio medidos por la Red Automática de Monitoreo Atmosférico (RAMA) del Gobierno del Distrito Federal, el ozono y las partículas suspendidas son los agentes con mayor concentración y persistencia, por lo que representa todo un campo de estudio multidisciplinario para entender, investigar, desarrollar y establecer nuevas alternativas para la solución de este problema.

El sitio de estudio está ubicado a 2268 msnm y a una latitud de 19° 20' norte y longitud de 99° 11' oeste (<http://www.igeofcu.unam.mx/geofisica.html>). Al norte, noroeste y oeste se encuentra otra parte de la universidad, rodeada por zonas residenciales y comerciales. Al este y noreste, se localiza una area residencial y aproximadamente a 400 m del sitio de colecta hay una avenida con una afluencia continua y moderadamente alta que también involucra la zona sur del sitio de monitoreo. Al sureste se encuentra una terminal de transporte público con vehículos de combustión de gasolina y diesel y al suroeste la reserva ecológica de la universidad (**Figura 8b**).

Las colectas de las PM₁₀ se llevaron a cabo con un muestreador de grandes volúmenes Andersen-General Metals Works (RFPS-1287-064, modelo SA/G 321-B) con controlador de flujo másico, calibrado de acuerdo con el manual del equipo (Manual del PM₁₀ 1988) a un flujo de 1.13 m³/min ± 10 %. El equipo fue colocado en la azotea del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la Universidad Nacional Autónoma de México (a 8 m sobre el nivel del suelo), ubicado al suroeste de la Ciudad de México. El periodo de los muestreos fue de 24 h, con intervalos de 4 días en promedio de enero a diciembre de 1998.

Una vez concluido el muestreo, los filtros con las partículas fueron doblados por la mitad con la muestra hacia adentro para evitar pérdidas por el manejo y el transporte al desecador opaco a la luz, en el que se mantuvieron 24 h a < 40 % de humedad relativa.

La concentración se calculó en condiciones de temperatura y presión de referencia a 25 °C y 760 mmHg, respectivamente (Manual del PM₁₀ 1988, EPA 2002), empleando las ecuaciones 1 a 5.

$$\text{Masa de PM}_{10} (\mu\text{g}) = [\text{peso del filtro con PM}_{10} (\text{g}) - \text{peso del filtro (g)}] * 1 \times 10^6 \quad \text{Ecuación 1}$$

El flujo de aire (ambiental) en condiciones de temperatura y presión del sitio de medición,

$$F_{\text{ambiental}} = 1.13 \text{ m}^3/\text{min} \pm 10\% \quad \text{Ecuación 2}$$

² El flujo de aire, se obtiene de la calibración del muestreador con el variador de flujo, que es el patrón de trabajo.

La corrección del flujo de aire (ambiental) a condiciones de temperatura y presión de referencia, 25 °C y 760 mmHg, respectivamente.

$$F_{\text{referencia}}, \text{ m}^3/\text{min} = F_{\text{ambiental}} \times (P_a/P_{\text{ref}}) \times (T_{\text{ref}}/T_a)$$

Ecuación 3

Donde:

- P_a - Presión ambiental del sitio de medición, en mmHg
- P_{ref} - Presión de referencia, 760 mmHg
- T_{ref} - Temperatura de referencia, 273.18 K
- T_a - Temperatura ambiental del sitio de medición, en K

Para la presión y la temperatura ambientales se utilizaron los promedios mensuales.

El volumen de aire en condiciones de temperatura y presión de referencia (V_{ref}) a 25 °C y 760 mmHg, respectivamente,

$$\text{Volumen de aire filtrado (m}^3\text{)} = F_{\text{referencia}} (\text{m}^3/\text{min}) \times \text{Tiempo de muestreo (min)}$$

Ecuación 4

Una vez obtenido el volumen de aire filtrado, en condiciones de referencia, la concentración de PM_{10} corregida a 278 K y 1 atm, se calculó con la ecuación 5.

$$C_{\text{PM}_{10}/\text{muestreo}} (\mu\text{g}/\text{m}^3) = \frac{m_{\text{PM}_{10}} (\mu\text{g})}{V_{\text{Aire}} (\text{m}^3)}$$

Ecuación 5

Donde:

- $C_{\text{PM}_{10}/\text{muestreo}}$ - Concentración de PM_{10} en 24 h, en $\mu\text{g}/\text{m}^3$.
- m_{MOE} - Masa de PM_{10} en 24 h, en μg .
- V_{Aire} - Volumen de aire muestreado en 24 h, en condiciones de referencia a 278 K y 1 atm.

Los resultados de este cálculo fueron tomados en cuenta para compararlos con los reportados por la Norma Oficial Mexicana, con la EPA y con otros estudios.

5.1.2.3. PROMEDIO MENSUAL DE PM_{10}

La concentración promedio mensual de las PM_{10} durante 1998, se obtuvo con:

$$C_{\text{PM}_{10}/\text{mensual}} = \frac{\sum_1^n C_{\text{PM}_{10}/\text{muestreo}}}{n}$$

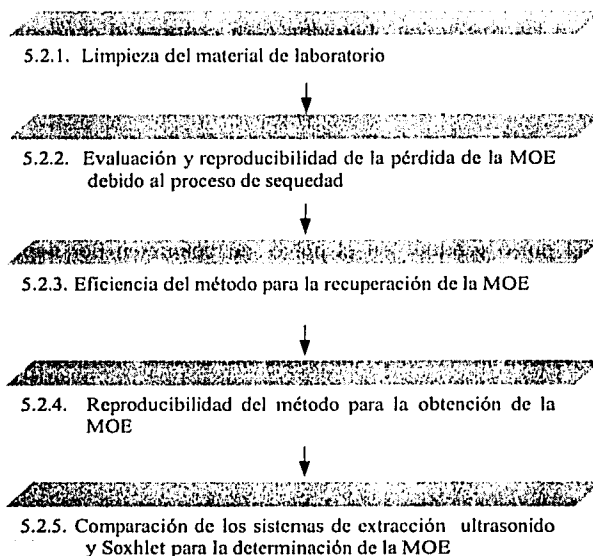
Ecuación 6

Donde:

- $C_{\text{PM}_{10}/\text{mensual}}$ - Concentración de PM_{10} en los acumulados mensuales durante 1998, en $\mu\text{g}/\text{m}^3$
- $\sum_1^n C_{\text{PM}_{10}/\text{muestreo}}$ - Suma mensual de las concentraciones de PM_{10} en cada muestreo, en $\mu\text{g}/\text{m}^3$
- n - Número mensual de muestreos

5.2. EVALUACIÓN TÉCNICA DEL MÉTODO PARA DETERMINAR LA MOE

Diagrama para evaluar el método en la determinación de la MOE



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

5.2.1. LIMPIEZA DEL MATERIAL DE LABORATORIO

El material de vidrio fue escrupulosamente lavado con jabón, se enjuagó con agua corriente, se sometió a 30 min de sonicación conteniendo extrán al 5% (Merck), se pasó por agua destilada, se dejó secar a temperatura ambiente, se bañó internamente con acetona, se colocó en la estufa a 200 °C durante 24 h, se envolvió en papel aluminio y se guardó en una gaveta.

5.2.2. EVALUACIÓN Y REPRODUCIBILIDAD DE LA PÉRDIDA DE LA MOE DEBIDO AL PROCESO DE SEQUEDAD

El Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST), es reconocido como un Sistema Internacional de Unidades que genera materiales de referencia certificados considerados como patrones primarios (Eurachem/Citac Guide 2000). Con estos materiales es posible evaluar la eficiencia de los procedimientos empleados por aquellos laboratorios que implementan, modifican o utilizan métodos analíticos para la determinación de los analitos en cuestión. Dentro de los diversos materiales de referencia, existe un polvo urbano colectado en Washington D.C. entre 1976 y 1977, certificado en 1998, con clave SRM-1649a (NIST 1998), que contiene valores certificados para 22 hidrocarburos aromáticos policíclicos, 35 bifenilos policlorados y 8 pesticidas clorados. Además contiene valores de referencia para 32 constituyentes inorgánicos, datos de carbón orgánico total y material extractable, características del tamaño de las partículas y actividad mutagénica.

Este material de referencia certificado fue adquirido y empleado en este trabajo para observar tanto la recuperación del material orgánico extraído (MOE) como de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) presentes en la matriz. Con ello, se evaluó la eficiencia del método utilizado y se calcularon factores de corrección sobre los resultados obtenidos para conocer la concentración tanto de la MOE como de los HAP en el aire.

Por lo tanto, para evaluar el porcentaje de pérdida que implica llevar a sequedad los extractos orgánicos y considerar este valor como factor de corrección de la masa de MOE, se pesaron por duplicado 200 mg en promedio del polvo de referencia, cada uno se colocó en dos de tres dedales de celulosa extraídos previamente por 8 h en Soxhlet con 100 mL de diclorometano.

Los dos dedales con el polvo y aquel sin el polvo, se colocaron por separado en tres vasos de precipitados, a cada uno se le adicionaron 70 mL de diclorometano grado HPLC (Chromanorm, Prolabo) y se sonicaron durante 30 min en ultrasonido (Branson 3210). Este procedimiento se repitió dos veces más. Los tres extractos orgánicos se reunieron por separado en tres matraces bola de fondo plano, cada uno se filtró a través de una membrana de teflón de 0.22 μm de poro y 25 mm de diámetro (Alltech) utilizando un sistema de filtración con vacío (Millipore).

Los extractos libres de sólidos, fueron concentrados en un rota-evaporador (Buchi) a 35 °C y vacío de 100 mmHg. Los tres concentrados se aforaron a 2 mL en viales clase A (Pyrex) por separado. Después de homogeneizar las tres muestras, se tomaron de cada aforo cuatro alícuotas de 400 μL con una microjeringa de 500 μL (Hamilton) calibrada de acuerdo con el procedimiento descrito en el método E 542-94 de la ASTM (1994) y se colocaron en doce viales previamente pesados en una balanza analítica (Sartorius 2434) de 0.01 mg de resolución, verificada y calibrada por el Laboratorio de Metrología acreditado de la Facultad de Química de la UNAM. Los doce extractos orgánicos fueron llevados a sequedad con nitrógeno grado cromatográfico (Infra), posteriormente, los viales fueron nuevamente pesados en la balanza. La masa de la MOE se calculó empleando la **ecuación 7**.

$$m_{\text{MOE-NIST}} = \left[\frac{[(\text{Vial con MOE} - \text{Vial})]}{V_{\text{Alícuota}}} \times V_{\text{Aforo}} \times 1 \times 10^3 \right] - m_{\text{blanco}} \quad \text{Ecuación 7}$$

Análisis dimensional:

$$m_{\text{MOE-NIST}} = \left[\frac{[(\text{g} - \text{g})]}{\mu\text{L}} \times \mu\text{L} \times 1 \times 10^3 \right] - \text{mg} = \text{mg}$$

Donde:

- $m_{\text{MOE-NIST}}$ - Masa de la materia orgánica extraída del polvo de referencia, en mg.
- Vial con MOE - Peso del vial con la alícuota de la MOE, en g.
- Vial - Peso del vial solo, en g.
- $V_{\text{Alícuota}}$ - Volumen del extracto orgánico tomado del aforo, en μL .
- V_{Aforo} - Aforo del extracto orgánico, en μL .
- 1×10^3 - Factor para convertir gramos a miligramos.
- m_{blanco} - Masa de la materia orgánica extraída del dedal (blanco). Calculada con la **ecuación 7**, sin considerar el último término de la derecha, en mg.

Posteriormente, se les adicionaron 400 μL de diclorometano a los doce viales, se agitaron en un vortex, se llevaron a sequedad nuevamente y se volvieron a pesar. La masa de MOE se calculó empleando nuevamente la **ecuación 7**. Sin embargo, el porcentaje de pérdida de la masa de MOE se obtuvo con la **ecuación 8**.

$$\% \text{ Pérdida de MOE} = \frac{(m_{\text{MOE-NIST, 1a. seq.}} \text{ mg} - (m_{\text{MOE-NIST, 2a. seq.}} \text{ mg})}{(m_{\text{MOE-NIST, 1a. seq.}} \text{ mg})} \times 100 \quad \text{Ecuación 8}$$

Donde:

- % Pérdida de MOE – Porcentaje de la materia orgánica extraída que se pierde después de ser llevada a sequedad con nitrógeno.
- $m_{\text{MOE-NIST, 1a. Seq.}}$ – Masa de la materia orgánica extraída del polvo del NIST determinada después de ser llevada a sequedad por primera vez, en mg.
- $m_{\text{MOE-NIST, 2a. Seq.}}$ – Masa de la materia orgánica extraída del polvo del NIST determinada después de ser llevada a sequedad por segunda ocasión, en mg.

Posteriormente, se calculó el porcentaje de pérdida promedio de las ocho determinaciones y su desviación estándar, ésta última representó la incertidumbre de este procedimiento.

La reproducibilidad del procedimiento de secado, se evaluó con el coeficiente de variación de los ocho extractos orgánicos obtenidos en la primera determinación de la MOE.

Una vez conocido el porcentaje de pérdida de la MOE que involucra el procedimiento de secado, se calculó un factor de corrección por sequedad (FCS), que corrige la cantidad del extracto orgánico en la alícuota llevada a sequedad:

$$FCS = 1 + \frac{\% \text{ Pérdida de MOE}}{100\%} \quad \text{Ecuación 9}$$

5.2.3. EFICIENCIA DEL MÉTODO PARA LA RECUPERACIÓN DE LA MOE

Para evaluar la eficiencia del método empleado en este trabajo sobre la recuperación del material orgánico adsorbido a las partículas, se trabajó con otros seis extractos orgánicos del material certificado por el NIST. Estos se obtuvieron al pesar por duplicado 47, 96 y 147 mg de polvo en promedio. Cada serie fue desarrollada por separado involucrando a dos analistas. Como se verá en el punto 6.1.2.2. del capítulo de resultados, este intervalo abarca los 124.5 ± 56.5 mg de PM_{10} obtenidos durante 1998. Las diferentes cantidades de polvo fueron pesadas en una balanza Sartorius (modelo 2434) y colocadas independientemente en seis de ocho dedales de celulosa extraídos previamente por 8 h en Soxhlet con 100 mL de diclorometano. Los dos dedales restantes se emplearon como “blancos del procedimiento”; uno para cada serie de polvo extraído. La masa de MOE se obtuvo por ultrasonido de acuerdo con la **ecuación 7**. El porcentaje de MOE del polvo de referencia del NIST se calculó con base en la **ecuación 10**.

$$\% \text{ MOE por el método} = \frac{m_{\text{MOE-NIST}} \text{ (mg)}}{\text{Polvo de NIST (mg)}} \times 100 \quad \text{Ecuación 10}$$

Una vez obtenidos los seis porcentajes de la MOE, cada uno fue dividido entre el porcentaje de materia orgánica a recuperar indicada en el certificado del NIST e igual a $4.6 \pm 0.4 \%$ ($k=2$). Esta relación determinó la eficiencia del método empleado en este trabajo (ecuación 11).

$$\% \text{ Eficiencia del método/MOE} = \frac{\% \text{ MOE por el método}}{\% \text{ MOE certificada por NIST}} \cdot 100\% \quad \text{Ecuación 11}$$

Se obtuvo el promedio y la desviación estándar, donde esta última representó la incertidumbre del procedimiento de recuperación. Una vez conocida la eficiencia del método para obtener la materia orgánica adsorbida a las partículas, se calculó un segundo factor de corrección debido a la recuperación (FCR) sobre la cantidad final del extracto orgánico:

$$FCR = 1 + \frac{[100\% - \% \text{ Eficiencia del método / MOE}]}{100\%} \quad \text{Ecuación 12}$$

5.2.4. REPRODUCIBILIDAD DEL MÉTODO PARA LA OBTENCIÓN DE LA MOE

Con la finalidad de observar la reproducibilidad del método para la extracción del material orgánico presente en cierta cantidad de partículas, los porcentajes de la MOE obtenidos en el punto anterior, se agruparon en tres familias. El primero fue con los dos porcentajes de la MOE obtenidos al extraer los 47 mg, el segundo a los 97 mg y el tercero a los 147 mg. Para cada nivel se calculó el promedio, la desviación estándar y el coeficiente de variación de estos porcentajes. La variabilidad del método se estableció con el promedio de los tres resultados de esta última variable.

5.2.5. COMPARACIÓN DE LOS SISTEMAS DE EXTRACCIÓN ULTRASONIDO Y SOXHLET PARA LA DETERMINACIÓN DE LA MOE

Con el objeto de desarrollar un procedimiento de extracción de materia orgánica alternativo al método TO-13A utilizado por la Agencia de Protección Ambiental (EPA) de los EUA, para la determinación de los HAP en partículas suspendidas (EPA 1999b) y en el que se emplea al Soxhlet como sistema de extracción, se realizó una comparación con la técnica por ultrasonido empleada en este trabajo. Para ello, se utilizaron muestras reales de 20 filtros con PM_{10} que fueron cortados a la mitad y cada una, fue cortada a su vez en pequeños trozos sobre una superficie libre de polvo. Los trozos de una mitad fueron colocados en un matraz Erlenmeyer, al que se le adicionaron 70 mL de diclorometano grado HPLC (Chromanorm, Prolabo) y extraídos durante 30 min en ultrasonido (Branson 3210). Este procedimiento se repitió dos veces más. Los tres extractos se reunieron en un matraz bola de fondo plano. Los trozos de la segunda mitad fueron extraídos por Soxhlet con 180 mL de diclorometano grado HPLC durante 16 h.

Los cuarenta extractos de ambos sistemas se filtraron a través de membranas de teflón de $0.22 \mu\text{m}$ de poro y 25 mm de diámetro y se concentraron en un rota- evaporador. Después de homogeneizar las muestras, se tomaron 200 μL de cada aforo con una microjeringa calibrada de 500 μL (Hamilton), dichas alícuotas se colocaron en viales de 2 mL previamente pesados en la balanza analítica; las muestras

fueron llevadas a sequedad con nitrógeno grado cromatográfico (Infra) y nuevamente pesadas en la balanza. La concentración de la MOE se calculó empleando la ecuación 13.

$$C_{MOE} = \left[\frac{[(\text{Vial con MOE} - \text{Vial})]}{V_{\text{Alícuota}}} \times 1 \times 10^3 \right] \quad \text{Ecuación 13}$$

Análisis dimensional:

$$C_{MOE} = \left[\frac{[(\text{g} - \text{g})]}{\text{mL}} \times 1 \times 10^3 \right] = \frac{\text{mg}}{\text{mL}}$$

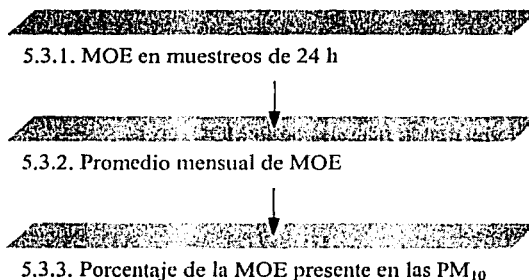
Donde:

- Concentración de MOE - Concentración de la materia orgánica extraída de las partículas, en mg/mL.
 Vial con MOE - Peso del vial con la alícuota de la MOE, en g.
 Vial - Peso del vial solo, en g.
 $V_{\text{Alícuota}}$ - Volumen del extracto orgánico tomado del aforo, en μL .
 1×10^3 - Factor para convertir gramos a miligramos.

Considerando a la muestra como constante y a los sistemas de extracción como variables, se determinó el promedio, la desviación estándar y el porcentaje de variación de las 20 observaciones, donde este último indicó la precisión de cada sistema, e involucra tres variables de dispersión: la del muestreador, la de cada sistema de extracción y la estacionalidad del periodo de colecta. Por lo tanto, para conocer únicamente la contribución de las dos primeras variaciones, los 20 muestreos fueron desestacionalizados, restando la MOE de cada muestreo al promedio del mes correspondiente. Posteriormente, se calcularon las varianzas de los residuales de cada sistema. Estos resultados expresaron únicamente la dispersión del muestreo y del sistema de extracción. Para comparar las varianzas, se utilizó la prueba "F de Fisher".

5.3. DETERMINACIÓN DE LA MOE

Diagrama para determinar la MOE



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

5.3.1. MOE EN MUESTREOS DE 24 H

Una vez registrado el peso de los filtros con las PM₁₀ después de ser estabilizados en el desecador durante 24 h a < 40 % de humedad relativa, se llevaron al laboratorio equipado con luz amarilla para evitar la fotodescomposición de los HAP (Grimmer 1983, Lee y Schuetzle 1983, EPA 1999b). Los filtros fueron cortados en trozos pequeños sobre una superficie libre de polvo y colocados dentro de un matraz Erlenmeyer de 125 mL. La extracción se llevó a cabo por ultrasonido (Branson 3210) adicionando 70 mL de diclorometano grado HPLC (Chromanorm, Prolabo), durante 30 min. Este procedimiento se repitió dos veces más. Los tres extractos se reunieron en un matraz bola de fondo plano de 250 mL. Posteriormente, se filtraron por separado a través de una membrana de teflón de 0.22 μm de poro y 25 mm de diámetro (Alltech) utilizando un sistema de filtración con vacío (Millipore). Se concentraron en rota- evaporador (Buchi) a 35 °C y vacío de 100 mmHg hasta un volumen de 1 a 2 mL. Posteriormente, con pipeta Pasteur, los extractos y sus enjuagues se pasaron a viales ámbar de 4 mL con tapón de rosca y septa de teflón (Supelco).

Todos los extractos orgánicos individualmente obtenidos de las PM₁₀ durante 1998, se aforaron a 1 mL en viales clase A (Pyrex). Después de homogeneizar la muestra, se tomaron 200 μL con una microjeringa de 500 μL (Hamilton), calibrada de acuerdo con el procedimiento descrito en el método E 542-94 de la ASTM (1994), dicha alícuota se colocó en un vial de 1 mL previamente pesado en una balanza analítica (Sartorius 2434) de 0.01 mg de resolución, verificada y calibrada por el Laboratorio de Metrología de la Facultad de Química de la UNAM, la muestra fue llevada a sequedad con nitrógeno grado cromatográfico (Infra) y nuevamente pesado en la balanza. La cantidad de la MOE se calculó empleando la **ecuación 14**.

$$m_{MOE} = \left[\frac{[(\text{Vial con MOE} - \text{Vial}) \times FCS]}{V_{\text{Alícuota}}} \times V_{\text{Aforo}} \times 1 \times 10^6 \right] \times FCR \quad \text{Ecuación 14}$$

Análisis dimensional:

$$m_{MOE} = \left[\frac{[(g - g)]}{\mu L} \times \mu L \times 1 \times 10^6 \right] = \mu g$$

Donde:

m_{MOE}	- Masa de la materia orgánica extraída de las partículas, en μg.
Vial con MOE	- Peso del vial con la alícuota de la MOE, en g.
Vial	- Peso del vial solo, en g.
$V_{\text{Alícuota}}$	- Volumen del extracto orgánico tomado del aforo, en μL.
FCS	- Factor de corrección debido al proceso de sequedad (ecuación 9), adimensional.
V_{Aforo}	- Aforo del extracto orgánico, en μL.
1×10^6	- Factor para convertir gramos a microgramos.
FCR	- Factor de corrección debido al proceso de recuperación (ecuación 12), adimensional.

Similarmente a la concentración de PM_{10} , la concentración de la MOE (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) en cada muestreo corregido por la pérdida debida al procedimiento de sequedad y por el porcentaje de recuperación, viene dada por la **ecuación 15**.

$$C_{\text{MOE/muestreo}} (\mu\text{g}/\text{m}^3) = \frac{m_{\text{MOE}} (\mu\text{g})}{V_{\text{Aire}} (\text{m}^3)} \quad \text{Ecuación 15}$$

Donde:

- $C_{\text{MOE/muestreo}}$ – Concentración de la materia orgánica extraída en 24 h, en $\mu\text{g}/\text{m}^3$.
 m_{MOE} – Masa de la materia orgánica extraída en 24 h, en μg .
 V_{Aire} – Volumen de aire muestreado en 24 h, en condiciones de referencia a 278 K y 1 atm.

5.3.2. PROMEDIO MENSUAL DE MOE

La concentración mensual de la materia orgánica asociada a las PM_{10} durante 1998, se calculó con la **ecuación 16**:

$$C_{\text{MOE/mensual}} = \frac{\sum_{i=1}^n C_{\text{MOE/muestreo}}}{n} \quad \frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3} \quad \text{Ecuación 16}$$

Donde:

- $C_{\text{MOE/mensual}}$ – Concentración mensual de la materia orgánica asociada a las PM_{10} durante 1998, en $\mu\text{g}/\text{m}^3$
 $\sum_{i=1}^n C_{\text{MOE/muestreo}}$ – Suma mensual de la MOE en cada muestreo corregido por la pérdida debida al procedimiento de sequedad y por el porcentaje de recuperación, en $\mu\text{g}/\text{m}^3$
 n – Número mensual de muestreos.

5.3.3. PORCENTAJE DE LA MOE PRESENTE EN LAS PM_{10}

Para conocer el porcentaje que representa la cantidad de la MOE con respecto a las PM_{10} , tanto en los muestreos individuales como en los promedios mensuales se empleó la **ecuación 17**:

$$\% \text{ MOE} = \frac{C_{\text{MOE}}}{C_{\text{PM}_{10}}} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 17}$$

Donde:

- $\% \text{ MOE}$ – Porcentaje de la materia orgánica extraída presente en las PM_{10} .
 C_{MOE} – Concentración de la materia orgánica extraída de las PM_{10} durante 1998, en $\mu\text{g}/\text{m}^3$.
 $C_{\text{PM}_{10}}$ – Concentración de las PM_{10} durante 1998, en $\mu\text{g}/\text{m}^3$

5.4. EVALUACIÓN TÉCNICA DEL MÉTODO PARA DETERMINAR LOS HAP

Durante el desarrollo de este estudio, la principal limitante fue el empleo de un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas (CG-EM). Por esta razón, el análisis se realizó con dos diferentes equipos, uno de la marca "Agilent Technologies" (adquirido en el 2001) y el otro de "Varian" ubicado en el Instituto de Medicina Forense de la Universidad Veracruzana. El primero se utilizó para evaluar el método analítico, realizando por consiguiente su calificación y el segundo para la determinación de los HAP en las muestras de PM₁₀ de 1998. En ambos casos el tratamiento de las muestras fue el mismo.

Se analizaron 20 HAP, de los cuales 19 son señalados por el método TO-13A de la EPA (EPA 1999b) como contaminantes prioritarios en su tipo, más 5 HAP deuterados (HAP-d) (Supelco) (Tabla V, Figura 9).

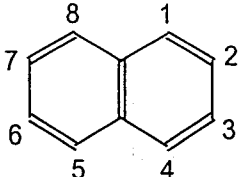
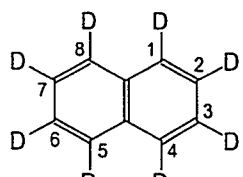
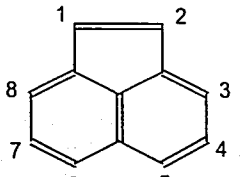
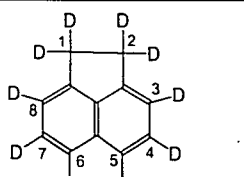
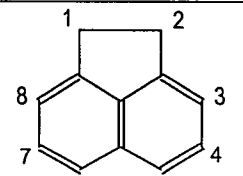
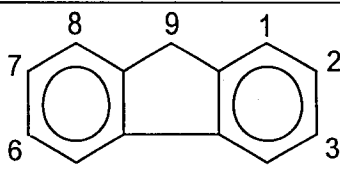
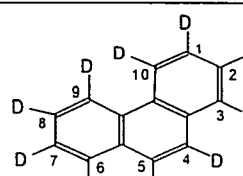
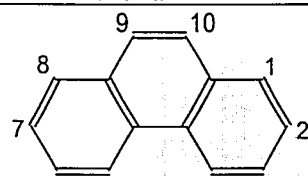
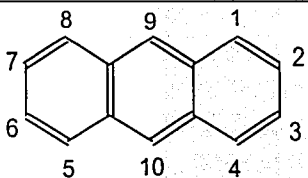
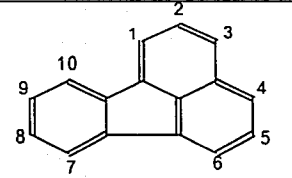
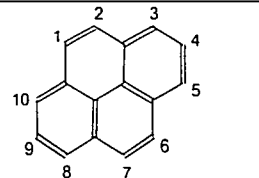
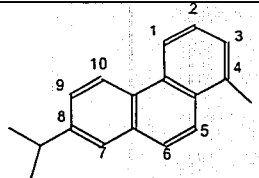
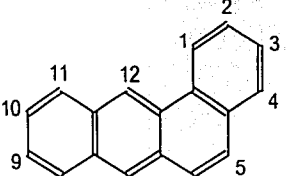
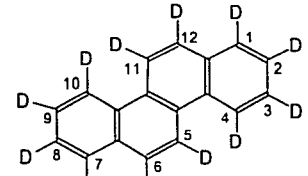
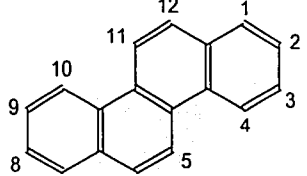
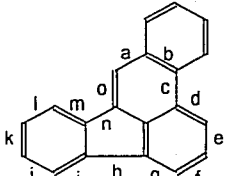
Tabla V. 20 HAP más 5 HAP deuterados.

No.	HAP y HAP-d	ión principal g/mol	ión secundario g/mol	No.	HAP y HAP-d	ión principal g/mol	ión secundario g/mol
I	Naftaleno-d8	136	137	10	Benzo(a)antraceno*	228	229
1	Naftaleno*	128	129	11	Criseno*	228	229
II	Acenafteno-d12	164	165	V	Perileno-d12	264	265
2	Acenaftileno*	152	153	12	Benzo(b)fluoranteno*	252	253
3	Acenafteno*	154	155	13	Benzo(k)fluoranteno*	252	253
4	Fluoreno*	166	167	14	Benzo(e)pireno*	252	253
III	Fenantreno-d10	188	189	15	Benzo(a)pireno*	252	253
5	Fenantreno*	178	179	16	Perileno*	252	253
6	Antraceno*	178	179	17	Indeno(1,2,3-cd)Pireno*	276	277
7	Reteno	234	219	18	Dibenzo(a,h)antraceno*	278	279
IV	Criseno-d12	240	241	19	Benzo(ghi)perileno*	276	277
8	Fluoranteno*	202	203	20	Coroneno*	300	150
9	Pireno*	202	203				

* - HAP señalados por el método TO-13A de la EPA (1999b) como contaminantes prioritarios en su tipo

El orden en que aparecen los HAP en la figura 9, es el mismo en que eluyeron de la columna cromatográfica.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

<p>I. Naftaleno, $C_{10}H_8$</p>  <p>PM 128.171 CAS 91-20-3</p>	<p>I. Naftaleno d-8, $C_{10}H_8$</p>  <p>PM 136.234 CAS 483-65-8</p>	<p>2. Acenaftileno, $C_{12}H_8$</p>  <p>PM 152.192 CAS 208-96-8</p>	<p>II. Acenafteno d-12, $C_{12}H_2$</p>  <p>PM 164.287 CAS 15067-26-2</p>
<p>3. Acenafteno, $C_{12}H_{10}$</p>  <p>PM 154.208 CAS 83-32-9</p>	<p>4. Fluoreno, $C_{13}H_{10}$</p>  <p>PM 166.219 CAS 86-73-7</p>	<p>III. Fenantreno d-10, $C_{14}H_{10}$</p>  <p>PM 188.309 CAS 1517-22-2</p>	<p>5. Fenantreno, $C_{14}H_{10}$</p>  <p>PM 178.229 CAS 85-01-8</p>
<p>6. Antraceno, $C_{14}H_{10}$</p>  <p>PM 178.229 CAS 120-12-7</p>	<p>7. Fluoranteno, $C_{16}H_{10}$</p>  <p>PM 202.251 CAS 206-44-0</p>	<p>8. Pireno, $C_{16}H_{10}$</p>  <p>PM 202.251 CAS 129-00-0</p>	<p>9. Reteno, $C_{18}H_{18}$</p>  <p>PM 234.336 CAS 483-65-8</p>
<p>10. Benzo(a)antraceno, $C_{18}H_{12}$</p>  <p>PM 228.288 CAS 56-55-3</p>	<p>IV. Criseno d-12, $C_{18}H_{24}$</p>  <p>PM 240.383 CAS 1719-03-5</p>	<p>11. Criseno, $C_{18}H_{12}$</p>  <p>PM 228.288 CAS 218-01-9</p>	<p>12. Benzo(b)fluoranteno, $C_{20}H_{12}$</p>  <p>PM 252.309 CAS 205-99-2</p>

TESIS CON
 FALTA DE ORIGEN

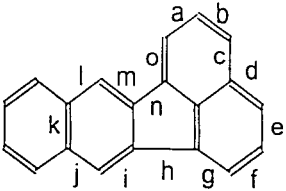
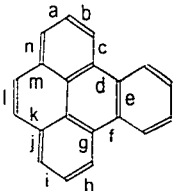
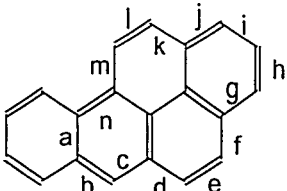
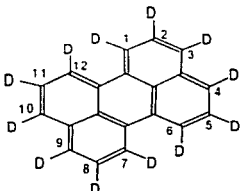
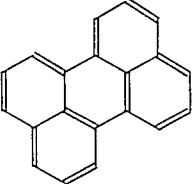
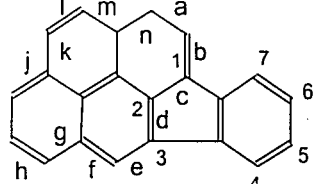
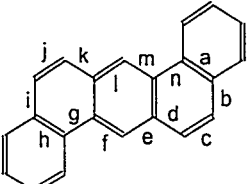
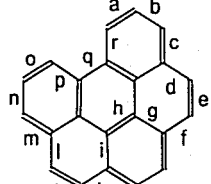
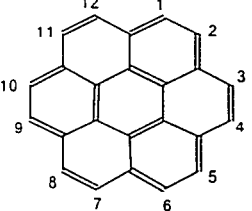
<p>13. Benzo(k)fluoranteno, $C_{20}H_{12}$</p>  <p>PM 252.309 CAS 207-08-9</p>	<p>14. Benzo(e)pireno, $C_{20}H_{12}$</p>  <p>PM 252.309 CAS 192-97-2</p>	<p>15. Benzo(a)pireno, $C_{20}H_{12}$</p>  <p>PM 252.309 CAS 50-32-8</p>	<p>V. Perileno d-12, $C_{20}H_{12}$</p>  <p>PM 264.405 CAS 1520-96-3</p>
<p>16. Perileno, $C_{20}H_{12}$</p>  <p>PM 252.309 CAS 198-55-0</p>	<p>17. Indeno(1,2,3-cd)pireno, $C_{22}H_{12}$</p>  <p>PM 276.331 CAS 193-39-5</p>	<p>18. Dibenzo(ah)antraceno, $C_{22}H_{14}$</p>  <p>PM 278.347 CAS 53-70-3</p>	<p>19. Benzo(ghi)perileno, $C_{22}H_{12}$</p>  <p>PM 276.331 CAS 191-24-2</p>
<p>20. Coroneno, $C_{24}H_{12}$</p>  <p>PM 300.352 CAS 191-07-1</p>			

Figura 9. Estructuras de los hidrocarburos aromáticos policíclicos, fórmula condensada, peso molecular (PM) y el Chemical Abstract Service (CAS) (Información de compuestos químicos). El orden de los HAP es el mismo en que eluyeron de la columna.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Este apartado se dividió en dos subcapítulos:

5.4.1. Calificación del cromatógrafo de gases acoplado al espectrómetro de masas

5.4.2. Evaluación del método analítico

Diagrama del procedimiento para la calificación del cromatógrafo de gases acoplado al espectrómetro de masas (CG-EM)

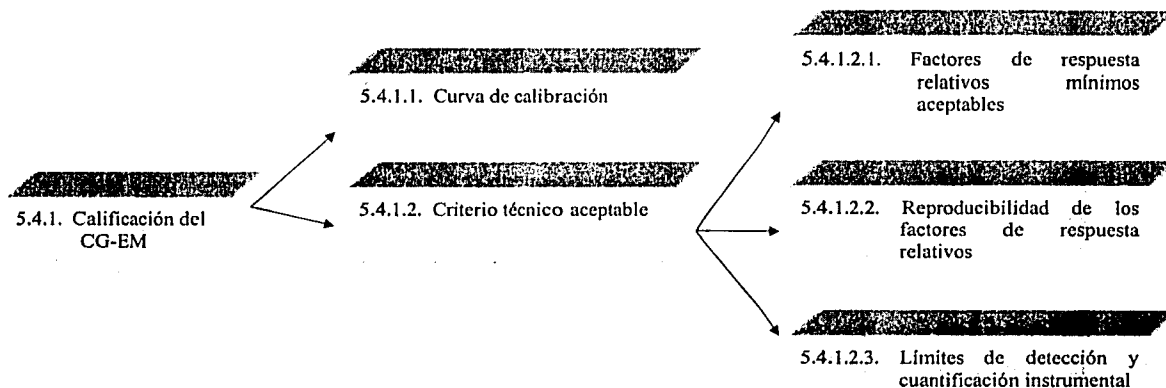
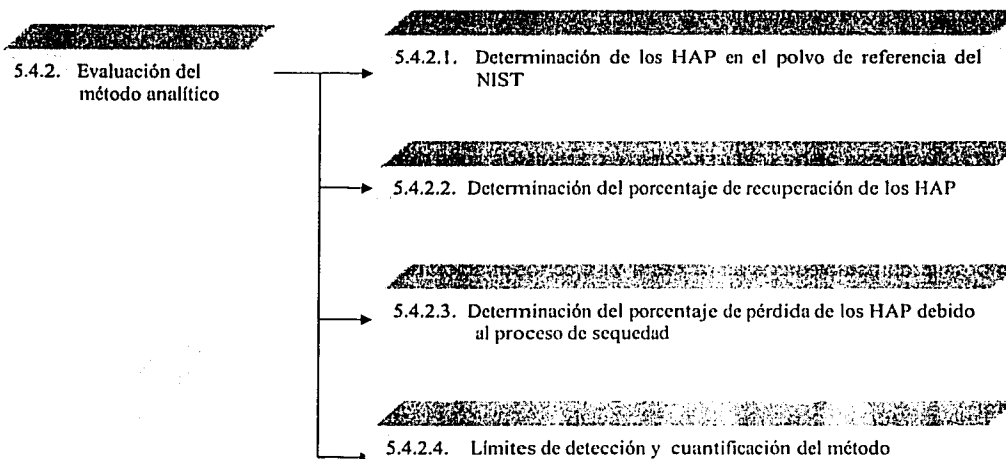


Diagrama del procedimiento para la evaluación del método analítico



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

5.4.1. CALIFICACIÓN DEL CG-EM

5.4.1.1. CURVA DE CALIBRACIÓN

Con el objeto de evaluar la eficiencia del análisis por parte del CG-EM, se llevó a cabo la calificación del cromatógrafo de gases 6890 plus acoplado a un detector selectivo de masas (CG-EM-Agilent) con filtro cuadrupolar (5973N) e inyector automático (7683) (Agilent Technologies), manteniendo las temperaturas del inyector, de la línea de transferencia, de la fuente iónica y del analizador a 300, 280, 230 y 150 °C, respectivamente. El gas de acarreo fue helio de pureza ultra alta (Praxair) a un flujo de 1 mL/min, las inyecciones se realizaron en el modo "splitless" durante 45 s, la columna capilar utilizada fue de 30 m de largo x 0.25 mm de diámetro interno y 0.25 µm de película cuya fase fue de 5 %-difenil-95 %-polidimetilsiloxano (HP-5 MS), siguiendo el programa de temperatura, 80 °C-2 min, incrementando en 5 °C/min hasta 300 °C-10 min. En este caso, los tiempos de retención relativos a cinco estándares internos deuterados obtenidos en el modo de ion seleccionado "SIM" a 2.8 ciclos/s, se utilizaron para identificar a los HAP.

La curva de calibración fue construida con ocho diluciones corregidas por pureza: 3500-4500, 2100-2800, 1000-1400, 400-600, 200-300, 40-60, 15-22, 8-11 ng/mL. Los intervalos indican las diferentes concentraciones de los 20 HAP en cada dilución. Las tres primeras diluciones se prepararon de una solución de trabajo de 14000-18000 ng/mL. De la cuarta a la sexta dilución, se prepararon de la tercera, mientras que la séptima y la octava, se prepararon del sexto punto. En este caso, el método de estándar interno fue empleado para la cuantificación. Se utilizaron 5 HAP deuterados (Tabla V) a concentración de 2475 ng/mL de cada uno, preparada de una solución "de trabajo" corregida por pureza a 49500 ng/mL. Las curvas se formaron con los promedios de las áreas relativas vs las concentraciones relativas del HAP entre el HAP-d inmediato superior al indicado en la tabla V. Se determinó la linealidad del detector obtenida con los coeficientes de regresión y de determinación, siendo el primero evaluado con análisis de varianza y "t de Student".

5.4.1.2. CRITERIO TÉCNICO ACEPTABLE

5.4.1.2.1. FACTORES DE RESPUESTA RELATIVOS MÍNIMOS ACEPTABLES

De acuerdo con el método TO-13A de la EPA, uno de los requisitos que el CG-EM debe cumplir para llevar a cabo el análisis de los HAP, es demostrar que los factores de respuesta relativos (F_{RR}) sean superiores a los establecidos en la tabla VI a concentración de 500 ng/mL. Para ello, se consideró el F_{RR} obtenido de la 4a. dilución de la curva (400-600 ng/mL) y calculado con la ecuación 18.

$$F_{RR} = \frac{A_{HAP} \cdot C_{HAP-d}}{A_{HAP-d} \cdot C_{HAP}}$$

Ecuación 18

Donde:

- F_{RR} – Factor de respuesta relativo obtenido de la 4ª dilución de la curva de calibración, es adimensional.
- A_{HAP} – Area bajo la curva del HAP, en milivolts.
- C_{HAP-d} – Concentración del HAP deuterado, en ng/mL.
- A_{HAP-d} – Area del HAP deuterado, en milivolts.
- C_{HAP} – Concentración del HAP, en ng/mL.

Tabla VI. Factores de respuesta relativos (F_{RR}) mínimos requeridos por la EPA (1999b) para el análisis de HAP por CG-EM.

HAP	F_{RR} mínimos
Naftaleno	0.70
Acenaftileno	1.30
Acenafteno	0.80
Fluoreno	0.90
Fenantreno	0.70
Antraceno	0.70
Fluoranteno	0.60
Pireno	0.60
Benzo(a)antraceno	0.80
Criseno	0.70
Benzo(b)fluoranteno	0.70
Benzo(k)fluoranteno	0.70
Benzo(a)pireno	0.70
Perileno	0.50
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0.40
Dibenzo(a,h)antraceno	0.50
Benzo(ghi)perileno	0.50
Coroneno	0.70

5.4.1.2.2. REPRODUCIBILIDAD DE LOS FACTORES DE RESPUESTA RELATIVOS

Otro de los puntos para evaluar el desempeño del equipo, es la reproducibilidad de los ocho F_{RR} determinados de la curva de calibración, donde el coeficiente de variación debe ser menor al 30 % señalado como límite máximo permitido por la EPA (1999b). Este coeficiente se obtiene multiplicando por cien la relación de la desviación estándar y el promedio.

5.4.1.2.3. LÍMITES DE DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN INSTRUMENTAL

Con las ocho diluciones, se calculó la pendiente de la curva de calibración (factor de respuesta relativo) (Ecuación 19) y el intercepto para cada HAP (Ecuación 20). Se obtuvo la línea de regresión ponderada, obteniendo el factor de ponderación de cada dilución con la ecuación 21:

$$b = \frac{\sum w_i x_i y_i - n x_w y_w}{\sum w_i x_i^2 - n x_w^2}$$

Ecuación 19

$$a = y_w - b x_w$$

Ecuación 20

Donde:

- b – Pendiente ponderada (factor de respuesta relativo).
 a – Intercepto ponderado con el eje de las ordenadas.
 w_i – Factor ponderado de la i ésima dilución.
 x_i – Relación de las concentraciones corregidas por pureza del HAP/HAP-d inmediato superior al indicado en la **tabla V**.
 y_i – Relación de las áreas del HAP/HAP-d inmediato superior al indicado en la **tabla V**.
 x_w – Centroide ponderado de "x", dado por $x_w = \frac{\sum_i w_i x_i}{n}$
 y_w – Centroide ponderado de "y", dado por $y_w = \frac{\sum_i w_i y_i}{n}$
 n – Número de diluciones que forman la curva.

$$w_i = s_i^{-2} / \left(\sum s_i^{-2} / n \right)$$

Ecuación 21

Donde:

- w_i – Factor ponderado de la i ésima dilución.
 s_i^{-2} – Inverso de la varianza de las áreas bajo la curva de la i ésima dilución.
 n – Número de diluciones que forman la curva.

Para observar los límites de detección y cuantificación, se consideró el criterio establecido en Miller y Miller (1993) donde el límite de detección (y), es la concentración del analito que da una señal igual a la del blanco (y_B), más tres veces la desviación estándar del blanco (S_B) (**ecuación 22**), y el de cuantificación es 10 veces la desviación (**ecuación 23**):

$$y = y_B + 3S_B$$

Ecuación 22

$$y = y_B + 10S_B$$

Ecuación 23

Donde:

- y – Límite de detección o cuantificación, en ng/mL.
 y_B – Señal del blanco. Igual al valor del intercepto ponderado, en ng/mL.
 S_B – Desviación estándar de la señal del blanco. Igual al valor del estadístico $s(y/x)_w$, que se calcula de acuerdo con la **ecuación 24**.

$$s_{(y/x)_w} = \left\{ \frac{\left(\sum_i w_i y_i^2 - n y_w^2 \right) - b^2 \left(\sum_i w_i x_i^2 - n x_w^2 \right)}{n - 2} \right\}^{1/2}$$

Ecuación 24

5.4.2. EVALUACIÓN DEL MÉTODO ANALÍTICO

5.4.2.1. DETERMINACIÓN DE LOS HAP EN EL POLVO DE REFERENCIA DEL NIST

Para evaluar el método empleado en la determinación de los HAP presentes en las partículas suspendidas en el aire, se utilizó el material de referencia estándar certificado de polvo urbano SRM-1649a del NIST. Como se comentó en el punto 5.2.2, contiene 22 HAP certificados, de los que solo 15 coinciden con los analizados en este trabajo. Se pesaron tres cantidades diferentes del polvo de referencia por duplicado de acuerdo con el punto 5.2.3, se colocaron en dedales de celulosa (Whatman) (previamente extraídos en Soxhlet con acetona), se extrajeron en ultrasonido, filtraron y concentraron en rota- evaporador como se indicó en el punto 5.2.2. Cada uno de los seis extractos orgánicos se aforó a 1 mL con diclorometano, se tomaron 380 μL y se adicionaron 20 μL de la mezcla de 5 HAP deuterados a 49500 ng/mL (corregida por pureza). Posteriormente se inyectaron en el CG-EM-Agilent.

Para determinar la concentración de los HAP identificados en los extractos orgánicos del polvo de referencia certificado, primero se calculó la concentración de los HAP en la alícuota de la MOE del polvo del NIST analizada en el CG-EM, la **ecuación 25** ilustra este cálculo:

$$C_{\text{HAP-MOE-NIST-CGEM}} = \left[\left(\frac{A_{\text{HAP-Alic-MOE}}}{A_{\text{HAP-d-Alic-MOE}}} - a \right) \times \left(C_{\text{HAP-d-Alic-MOE}} \right) \right] = \frac{\text{ng}}{\text{mL}} \quad \text{Ecuación 25}$$

Donde:

- $C_{\text{HAP-MOE-NIST-CGEM}}$ - Concentración del HAP en la alícuota de la MOE del polvo del NIST, analizada por CG-EM, en ng/mL.
- $A_{\text{HAP-Alic-MOE}}$ - Área del HAP en la alícuota de MOE tomada para el análisis en el CG-EM, en milivolts.
- $A_{\text{HAP-d-Alic-MOE}}$ - Área del HAP deuterado en la alícuota de la MOE tomada para el análisis en el CG-EM, en milivolts.
- b - Pendiente ponderada (factor de respuesta relativo), obtenida con la **ecuación 19**
- a - Intercepto ponderado, obtenido con la **ecuación 20**
- $C_{\text{HAP-d-Alic-MOE}}$ - Concentración del HAP deuterado, en ng/mL.

Posteriormente, con la **ecuación 26** se calculó la masa total de HAP presentes en la MOE del polvo de referencia:

Ecuación 26

$$M_{\text{HAP-MOE-NIST}} = \left[\left(C_{\text{HAP-MOE-NIST-CGEM}} \right) \times \frac{(V_{\text{Alic-MOE}} + V_{\text{SHAP-d}})}{V_{\text{Alic-MOE}}} \times V_{\text{Aforo}} \right] - M_{\text{HAP-blanco-NIST}}$$

Análisis dimensional:

$$M_{\text{HAP-MOE-NIST}} = \left[\frac{\text{ng}}{\text{mL}} \times \frac{(\text{mL} + \text{mL})}{\text{mL}} \times \text{mL} \right] - \text{ng} = \text{ng}$$

Donde:

- $M_{HAP-MOE-NIST}$ - Masa total de HAP en la MOE del polvo del NIST, en ng.
 $C_{HAP-MOE-NIST-CGEM}$ - Concentración de los HAP en la MOE del polvo del NIST, analizada por CG-EM, en ng/mL.
 $V_{Alic-MOE}$ - Volumen de la alícuota de la MOE tomado del aforo para el análisis por CG-EM, en mL.
 V_{SHAP-d} - Volumen del estándar de 5 HAP-d, en mL.
 V_{Aforo} - Volumen de aforo, en mL.
 $M_{HAP-blanco-NIST}$ - Cantidad de HAP en el blanco, calculado con la **ecuación 27**, en ng.

$$M_{HAP-Blanco-NIST} = \left[(C_{HAP-MOE-Blanco-NIST-CGEM}) \times \frac{(V_{Alic-MOE-BCO} + V_{SHAP-d})}{V_{Alic-MOE-BCO}} \times V_{Aforo} \right] \quad \text{Ecuación 27}$$

Análisis dimensional:

$$M_{HAP-Blanco-NIST} = \left[\frac{ng}{mL} \times \frac{(mL+mL)}{mL} \times mL \right] = ng$$

Donde:

- $M_{HAP-Blanco-NIST}$ - Masa total de HAP en la MOE del dedal, en ng.
 $C_{HAP-Blanco-NIST-CGEM}$ - Concentración de los HAP en la MOE del dedal, analizada en el CG-EM y calculada con la **ecuación 25**, en ng/mL.
 $V_{Alic-MOE}$ - Volumen de la alícuota de la MOE del blanco tomado del aforo para el análisis por CG-EM, en mL.
 V_{SHAP-d} - Volumen del estándar de 5 HAP-d, en mL.
 V_{Aforo} - Volumen de aforo, en mL.

Por último, se calculó la concentración de los HAP en el polvo de referencia del NIST, empleando la **ecuación 28**:

$$C_{HAP-determinado} = \frac{M_{HAP-NIST, ng}}{Polvo de NIST, mg} = \frac{ng}{mg} \quad \text{Ecuación 28}$$

5.4.2.2. DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE DE RECUPERACIÓN DE LOS HAP

Con la finalidad de observar la eficiencia del método en la recuperación de los HAP adsorbidos a las partículas, se emplearon las seis alícuotas descritas en el punto anterior, se calculó la concentración de los HAP en los extractos orgánicos aplicando la **ecuación 25** y la masa final de los HAP en la MOE con la **ecuación 26**. Posteriormente se calculó la concentración de los HAP en el polvo de referencia, empleando la **ecuación 28**:

Por lo tanto, el porcentaje de recuperación de los HAP se determinó con la **ecuación 29**, al comparar los μg de HAP por gramo de polvo extraído con los señalados en el certificado del NIST.

$$\% Rec-HAP = \frac{C_{HAP-determinado, ng/mg}}{C_{HAP-certificado, ng/mg}} \times 100\% \quad \text{Ecuación 29}$$

Este procedimiento se realizó para cada uno de los HAP en las seis determinaciones. El promedio de los porcentajes determinó la eficiencia del método empleado en este trabajo y el coeficiente de variación indicó la reproducibilidad.

5.4.2.3. DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE DE PÉRDIDA DE LOS HAP DEBIDO AL PROCESO DE SEQUEDAD

Es importante evaluar el porcentaje de pérdida de los HAP causada por la evaporación del disolvente, para conocer el impacto que tiene el arrastre de vapor con nitrógeno sobre la concentración de estos compuestos. Para ello, se utilizaron los seis extractos orgánicos tratados en el punto 5.4.2.1. Del aforo a 1 mL, se tomaron 380 μ L, se evaporaron, se determinó la MOE, se volvieron a resuspender en 380 μ L de tolueno y se les adicionaron 20 μ L de la mezcla de 5 HAP deuterados a 49500 ng/mL (corregida por pureza). Posteriormente se inyectaron en el CG-EM-Agilent.

La pérdida por evaporación se evaluó con la ecuación 30, al comparar el promedio de la concentración de los HAP recuperados en la MOE llevada a sequedad contra el promedio de aquellos identificados en el extracto sin llevar a sequedad.

$$\% \text{ Pérdida de HAP} = \frac{(C_{\text{HAP-determinado}}) - (C_{\text{HAP-determinado, seq.}})}{(C_{\text{HAP-determinado}})} \times 100 \quad \text{Ecuación 30}$$

Donde:

- $\% \text{ Pérdida de HAP}$ - Porcentaje de la cantidad de HAP que se pierde después de ser llevados a sequedad con nitrógeno.
- $C_{\text{HAP-determinado}}$ - Concentración del HAP determinada en el polvo del NIST, presente en la MOE sin llevar a sequedad (Ecuación 28), en ng/mg.
- $C_{\text{HAP-determinado, seq}}$ - Concentración del HAP determinada en el polvo del NIST, presente en la MOE después de llevar a sequedad (Ecuación 28), en mg/mg.

5.4.2.4. LÍMITES DE DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN DEL MÉTODO

Una vez calculados los límites de detección y cuantificación en el CG-EM, se calcularon en el aire. Para ello se consideraron cuatro variables: Los límites de detección (Ecuación 22) y cuantificación (Ecuación 23) instrumental, el volumen de aire promedio colectado en el sitio de monitoreo (1220 m³) a temperatura y presión de referencia (25 °C y 1 atm, respectivamente), el aforo de los extractos orgánicos (1 mL) y el porcentaje de recuperación de los HAP (Ecuación 29).

La ecuación 31, detalla el límite de detección (*l.d.a.*) y la ecuación 32, el de cuantificación (*l.c.a.*).

$$l.d.a. = \frac{l.d._{CGEM} \times V_{\text{Aforo}} \times 100}{\% \text{ Recuperación del HAP} \times V_{\text{Aire}}} \quad \text{Ecuación 31}$$

$$l.c.a. = \frac{l.c._{CGEM} \times V_{\text{Aforo}} \times 100}{\% \text{ Recuperación del HAP} \times V_{\text{Aire}}} \quad \text{Ecuación 32}$$

Análisis dimensional:

$$l.d.a., l.c.a. = \frac{ng \times mL \times \%}{mL \times \% \times m^3} = \frac{ng}{m^3}$$

Donde:

- l.d.a.* - Límite de detección del HAP en el aire, en ng/m³.
- l.c.a.* - Límite de cuantificación del HAP en el aire, en ng/m³.
- l.d._{CGEM}* - Límite de detección instrumental de HAP (Ecuación 22), en ng/mL.
- l.c._{CGEM}* - Límite de cuantificación instrumental de HAP (Ecuación 23), en ng/mL.
- V_{Aforo} - Volumen del matraz de aforo, en mL.
- $\% \text{ Rec-HAP}$ - Porcentaje de recuperación del HAP (Ecuación 29).
- V_{Aire} - Volumen mensual del aire colectado, en m³.

5.5. IDENTIFICACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE LOS HAP

Diagrama del procedimiento para la identificación y cuantificación de los HAP presentes en las PM_{10} durante 1998

5.5.1. Condiciones de operación del CG-EM

5.5.2. Determinación mensual de los HAP en el suroeste de la Ciudad de México durante 1998

5.5.2.1. En el acumulado mensual de la materia orgánica extraída (MOE)

5.5.2.2. En la atmósfera

5.5.1. CONDICIONES DE OPERACIÓN DEL CG-EM

Una vez obtenida la MOE de cada muestreo, los extractos orgánicos se acumularon mensualmente, de esta forma se trabajó con 12 acumulados. La combinación se llevó a cabo utilizando doce pipetas Pasteur y traspasando los extractos orgánicos del mes correspondiente con sus respectivos enjuagues a un vial. Los extractos orgánicos se aforaron a 1 mL. Se determinó la cantidad de MOE tomando alícuotas de 200 μ L.

Por otra parte, se tomaron 380 μ L de cada uno de los 12 extractos aforados a 1 mL, se colocaron en viales ámbar de 2 mL con tapa horadada, se adicionaron 20 μ L del estándar con 5 HAP-d y se inyectaron en el cromatógrafo de gases Varian 3800 acoplado a un espectrómetro de masas con trampa iónica Saturno 2000 (CG-EM-Varian) con automuestreador 8200 y estación de trabajo con el "software" star y saturno. Las temperaturas del inyector, la línea de transferencia, el "mainfold" y la trampa de iones fueron 280, 220, 50 y 160 $^{\circ}$ C, respectivamente. El gas de acarreo fue helio de pureza ultra alta (Praxair) a un flujo de 1 mL/min, las inyecciones se realizaron en el modo "splitless" durante 45 s, la columna capilar fue de 30 m de largo x 0.25 mm de diámetro interno y 0.25 μ m de película 5 %-difenil-95 %-polidimetilsiloxano, siguiendo el programa de temperatura, 80 $^{\circ}$ C-2 min, incrementando en 5 $^{\circ}$ C/min hasta 300 $^{\circ}$ C-10 min. Para la identificación se utilizó el modo de barrido completo "SCAN" a 2.8 ciclos/s de 50-550 unidades de masa atómica y se identificó con el tiempo de retención del ión extraído correspondiente al pico base, que para estos compuestos coincide con el ión molecular, con excepción del acenafteno y del reteno.

En este caso, la curva de calibración se formó de seis diluciones corregidas por pureza: 13500, 6760, 3380, 1690, 840 y 420 ng/mL. Las tres primeras se hicieron de una solución madre de 27000 ng/mL y las últimas tres se crearon de la tercera dilución (3380 ng/mL). Con los datos obtenidos de la regresión, se

calcularon los coeficientes de correlación y de determinación, evaluando con ello la linealidad del detector. Debido a que esta determinación se llevó a cabo en un equipo externo al Laboratorio, los análisis de cada muestra no se analizaron por triplicado. Por lo tanto, para cuantificar a los HAP en la alícuota de la MOE, se utilizó el promedio de los factores de respuesta relativos de la tercera dilución de la curva (3380 ng/mL) inyectada entre una muestra y otra. Considerando que el análisis estadístico de la regresión no mostró diferencias significativas del intercepto con respecto de cero ($p > 0.05$), no se tomó en cuenta en el cálculo de la masa de los HAP en las alícuotas de los extractos orgánicos mensuales analizados en el CG-EM (**Ecuación 33**):

$$M_{HAP-AM-MOE-CGEM} = \left[\frac{C_{HAP-d} \times A_{HAP-CGEM}}{A_{HAP-d} \times F_{RR}} \right] \times V_{Alícuota-MOE-CGEM} = ng \quad \text{Ecuación 33}$$

Donde:

- $M_{HAP-AM-MOE-CGEM}$ - Masa de HAP presente en la alícuota del acumulado mensual de la MOE analizada en el CG-EM, en ng.
- C_{HAP-d} - Concentración de HAP deuterado, en ng/mL.
- $A_{HAP-CGEM}$ - Área bajo la curva de HAP identificado, en milivolts.
- A_{HAP-d} - Área bajo la curva de HAP deuterado, en milivolts.
- F_{RR} - Factor de respuesta relativo, obtenido de la 3a. dilución de la curva de calibración, calculada con la **ecuación 18**, es adimensional.
- $V_{Alícuota-MOE-CGEM}$ - Volumen tomado del aforo del acumulado mensual de la MOE, en mL

5.5.2. DETERMINACIÓN MENSUAL DE LOS HAP EN EL SUROESTE DE LA CIUDAD DE MÉXICO DURANTE 1998

5.5.2.1. EN EL ACUMULADO MENSUAL DE LA MATERIA ORGÁNICA EXTRAÍDA (MOE)

Una vez calculada la masa de los HAP, se determinó su concentración en los acumulados mensuales (**ecuación 34**).

$$C_{HAP-AM-MOE} = \left(\frac{M_{HAP-AM-MOE-CGEM} \times 100}{MOE_{Alícuota-CGEM} \times \% \text{ Recuperación de HAP}} \right) \quad \text{Ecuación 34}$$

Análisis dimensional:

$$C_{HAP-AM-MOE} = \left(\frac{ng}{mg} \right) \left(\frac{\%}{\%} \right) = \frac{ng}{mg}$$

Donde:

- $M_{HAP-AM-MOE-CGEM}$ - Masa de HAP presente en la alícuota de MOE mensual analizada en el CG-EM, en ng.
- $MOE_{Alícuota-CGEM}$ - Masa de la alícuota del acumulado mensual de la MOE, analizada en el CG-EM, en mg
- $\% \text{ Rec-HAP}$ - Porcentaje de recuperación de los HAP (**Ecuación 29**).

5.5.2.2. EN LA ATMÓSFERA

Para el cálculo de la concentración de los HAP en la atmósfera, primero se estableció la cantidad mensual de la MOE corregida por el procedimiento de sequedad y de recuperación:

$$m_{MOE/mensual} (mg) = \sum_1^n \left(\frac{m_{MOE} (\mu g)}{1 \times 10^3} \right) \quad \text{Ecuación 35}$$

Donde:

- $m_{MOE/mensual}$ - Masa mensual de la materia orgánica extraída de las partículas, en mg
- $\sum_1^n m_{MOE}$ - Suma mensual de la masa de MOE en cada muestreo corregida por la pérdida debida al procedimiento de sequedad y por el de recuperación, en mg. La **ecuación 14**, describe el cálculo de la masa de MOE.
- n - Número mensual de muestreos.
- 1×10^3 - Factor para convertir microgramos a miligramos.

La **ecuación 36**, ilustra la concentración de los HAP en el aire:

$$C_{HAP - Aire} = \left(\frac{C_{HAP - AM - MOE} \times m_{MOE/mensual}}{V_{Aire}} \right) \quad \text{Ecuación 36}$$

Análisis dimensional:

$$C_{HAP - Aire} = \left(\frac{ng \times mg}{mg \times m^3} \right) = \frac{ng}{m^3}$$

Donde:

- $C_{HAP-Aire}$ - Concentración de los HAP en la atmósfera, en ng/m³.
- $C_{HAP-AM-MOE}$ - Concentración de los HAP en la MOE de los acumulados mensuales (**Ecuación 34**), en ng/mg.
- $m_{MOE/mensual}$ - Masa mensual de la materia orgánica extraída de las partículas, en mg
- V_{Aire} - Volumen mensual de aire filtrado, en m³.

5.6. PARÁMETROS METEOROLÓGICOS

Los datos meteorológicos tomados del Observatorio de Radiación Solar del Instituto de Geofísica de la UNAM fueron temperatura, presión atmosférica, lluvia, humedad relativa y dirección y velocidad del viento. Las observaciones se determinaron usando una estación automática UNIDATA, cada 10 minutos. Posteriormente se calcularon promedios de 24 horas únicamente de los días de muestreo.

Para obtener el promedio de la velocidad del viento en 24 h, primero se calcularon las magnitudes de los vectores X y Y de cada observación empleando las **ecuaciones 37 y 38**:

$$V_x = V * \cos\left[\left(\frac{\pi}{180}\right) * (270 - DV)\right] \quad \text{Ecuación 37}$$

$$V_y = V * \sin\left[\left(\frac{\pi}{180}\right) * 270 - DV\right] \quad \text{Ecuación 38}$$

Posteriormente se promediaron las observaciones de cada vector en 24 h, con estos datos se obtuvo la velocidad del viento empleando la **ecuación 39**:

$$VV = (V_x)^2 + (V_y)^2 \quad \text{Ecuación 39}$$

Donde:

V – Valor tomado del instrumento

V_x – Promedio de la magnitud del vector X

V_y – Promedio de la magnitud del vector Y

DV – Dirección del viento, en grados

VV – Velocidad del viento promedio en 24 h, en m/s

La dirección del viento promedio en 24 h se calculó con base en el promedio de las magnitudes de los vectores X y Y empleando la **ecuación 40**:

$$DV = 180 + \left[\left(\frac{180}{\pi}\right) * \text{Atan}(V_x, V_y)\right] \quad \text{Ecuación 40}$$

Donde:

Atan – Arcotangente de las coordenadas X e Y (en radianes,) entre $-\pi$ y $+\pi$, excluyendo $-\pi$

π – 3.1416

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1. MUESTREO DE LAS PM₁₀

6.1.1. DETERMINACIÓN DE LA VARIACIÓN EN EL PESADO DE LOS FILTROS

La evaluación del porcentaje de error que implica el procedimiento gravimétrico de los filtros al ser colocados y retirados del desecador a cierta humedad relativa, se presenta en la **tabla VII** e indica los pesos de un solo filtro de fibra de vidrio limpio y manipulado durante 12 días.

Tabla VII. Variación del peso de filtro de fibra de vidrio sin muestra.

Mediciones	Porcentaje de humedad relativa	Peso (mg)	Diferencia entre lecturas (horas)
1	33	2766.5	24
2	35	2766.8	96
3	35	2765.2	144
4	43	2765.1	168
5	33	2765.1	192
6	35	2765.1	288
Promedio	35.7	2765.6	
Desviación estándar	3.7	0.8	
Coefficiente de variación	10.44 %	0.03 %	

Como se puede observar, el procedimiento de pesado de filtros tuvo una repetibilidad del 99.97 %. Si se considera que el peso promedio y la desviación estándar de la masa de partículas colectadas durante 1998 fue de 124.5 ± 56.5 mg, el error debido únicamente al pesado de los filtros fue de ± 3.6 mg. De acuerdo con Zhang *et al.* (1993), si la humedad relativa que rodea a las partículas excede el 70 %, su contenido de agua representa aproximadamente el 50 % de su masa. Sin embargo, si es menor al 50 %, entonces la concentración de agua sólo contribuye entre 5 y 10 % (Rood *et al.* 1987). En este estudio, la humedad relativa promedio fue menor al 40 %, por lo que difícilmente las PM₁₀ hubieran tenido más del 10 % en peso de agua, lo que representaría una sobrestimación máxima del 12.1 mg de la masa promedio anual determinada en este trabajo.

6.1.2. PROCEDIMIENTO PARA EL MUESTREO DE LAS PM₁₀

6.1.2.1. ACONDICIONAMIENTO DE FILTROS

Cadle *et al.* (1983) observaron que el 15 % de los compuestos orgánicos colectados en filtros de cuarzo fueron vapores adsorbidos a éstos y Hering *et al.* (1990) consideraron que hubo una sobrestimación de 14 a 53 % provocada por la misma causa. Compuestos como n-alcanos (Hart y Pankow 1990), hidrocarburos aromáticos policíclicos (Ligocki y Pankow 1989) y formaldehídos (Klippel y Warneck 1980) fueron adsorbidos sobre filtros de cuarzo y de fibra de vidrio. Kittelson *et al.* (1978) y Tanner *et al.* (1980), mostraron que a 190 °C se volatilizan especies como ácido sulfúrico, sulfato de amonio y refractantes de azufre, Thrane y Mikalsen (1981) y la EPA (1999b), dan un pretratamiento

térmico a los filtros de fibra de vidrio colocándolos a 400 °C por 4 h y a 600 °C por 5 h, respectivamente, además de extraerlos con diclorometano durante 16 horas en Soxhlet, lo que minimiza la presencia de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) a <10 ng. Con el procedimiento empleado en este trabajo, se observó la disminución de compuestos orgánicos adsorbidos a los filtros de fibra de vidrio, así la figura 10a,b, ilustra los cromatogramas antes y después de someter a un filtro de fibra de vidrio a 200 °C durante 24 h como mínimo, lo que asegura la desaparición de contaminación por HAP en los filtros, además de una reducción significativa del número de compuestos orgánicos de más de 100 hasta menos de 10 (para el caso mostrado fue de 133 hasta 10, sin tomar en cuenta los cinco estándares internos).

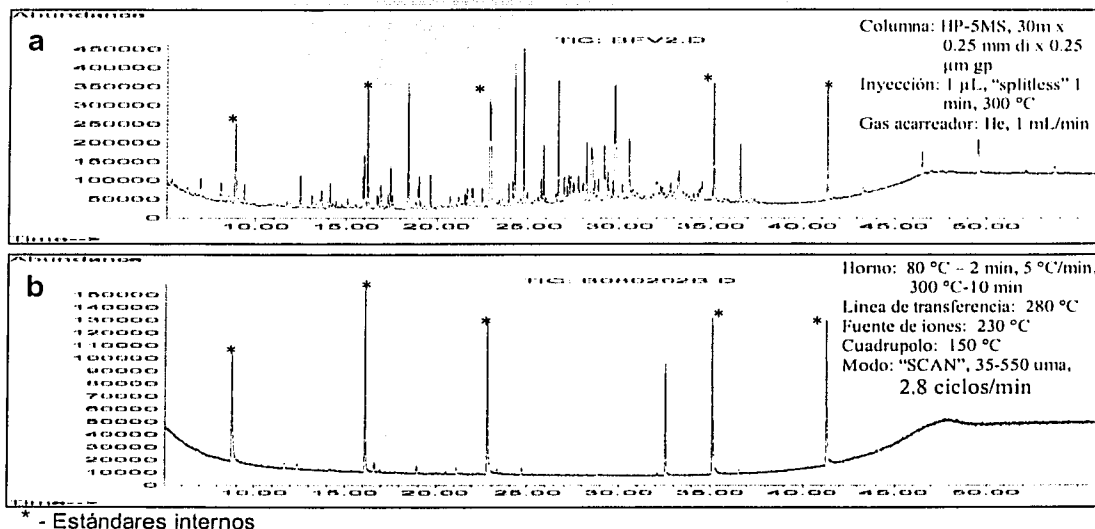


Figura 10. Cromatogramas de los extractos orgánicos de los filtros de fibra de vidrio a. antes del tratamiento térmico (133 compuestos orgánicos), b. después del tratamiento térmico (10 compuestos orgánicos).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

6.1.2.2. PM₁₀ EN MUESTREOS DE 24H

Se hicieron un total de 102 muestreos, en que las concentraciones de PM₁₀ se corrigieron a condiciones de presión y temperatura atmosférica de referencia (760 mm Hg y 298 K, respectivamente) (EPA 2002). La figura 11 ilustra la variación de la concentración diaria de PM₁₀ entre 23 y 269 µg/m³, superando en 18 ocasiones al límite máximo permitido de 150 µg/m³ en 24 h establecido por la NOM-025-SSA1-1993. Estas observaciones se presentaron de marzo a mayo, período en el que se registraron diversos incendios en el suroeste de la Ciudad de México que afectaron el clima de los alrededores de la zona de muestreo (Tabla VIII, Figura 12). El promedio aritmético anual y la desviación estándar fue de 103 ± 50 µg/m³, con una mediana igual a 95 µg/m³ y una incertidumbre asociada a la determinación de ± 0.65 µg/m³. Este promedio superó los 50 µg/m³ establecidos por la misma norma. La masa de PM₁₀

promedio de las 102 observaciones fue 124.5 ± 56.5 mg con 1277 ± 35 m³ de aire filtrado. La incertidumbre asociada a la masa de partículas fue igual ± 7.5 mg y al volumen de aire de ± 74 m³. Sin embargo, la desviación de 35 m³ de aire filtrado por el equipo de monitoreo, representó una variación menor al 3%, siendo inferior al (10%/ 3) indicado por el manual, lo que demuestra la repetibilidad del muestreador en las colectas de 24 h.

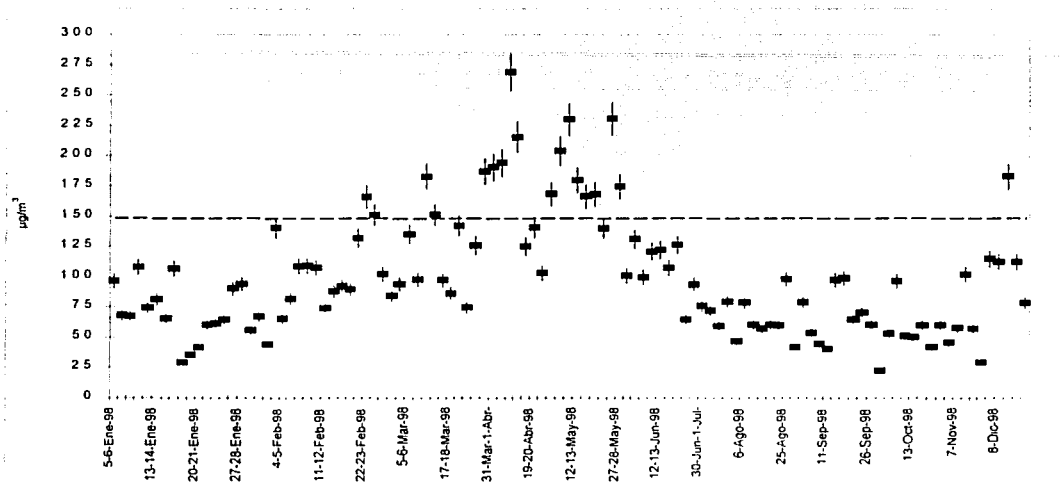


Figura 11. PM₁₀ en condiciones de referencia (760 mm Hg y 298 K) (EPA 2002). Muestréos de 24 h en el suroeste de la Ciudad de México durante 1998. Las barras indican la incertidumbre asociada al procedimiento de medición igual al 5.8 % del valor de las PM₁₀.

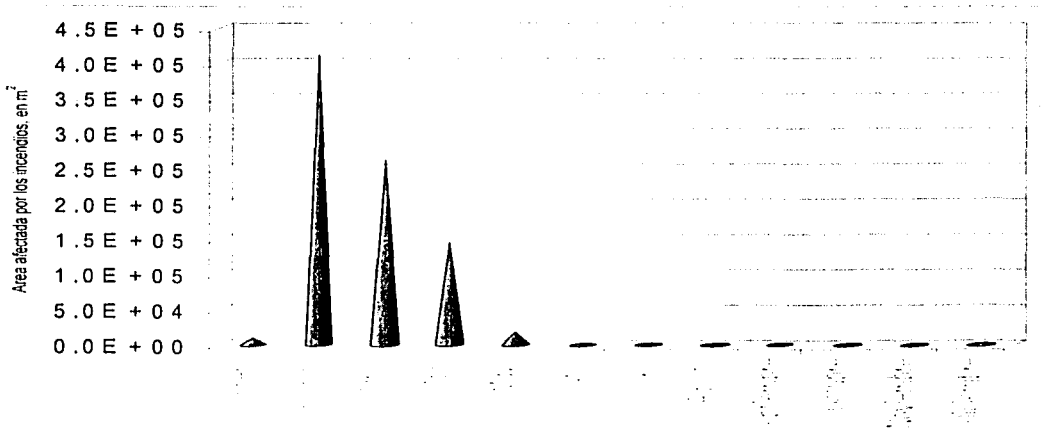


Figura 12. Area total afectada por los incendios en los alrededores de la zona de muestreo durante 1998.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Tabla VIII. Area total afectada por los incendios en los alrededores de la zona de muestreo durante 1998.

Mes	Area afectada (m ²)	Mes	Area afectada (m ²)
Enero	10,060	Julio	0
Febrero	410,149	Agosto	0
Marzo	262,240	Septiembre	0
Abril	144,800	Octubre	0
Mayo	18,630	Noviembre	20
Junio	147	Diciembre	20

Fuente: Informe de incendios registrado en Ciudad Universitaria, Dirección de Protección Civil, UNAM.

El análisis estadístico se llevó a cabo con el paquete "Statistica" versión 5.1, edición 1997. Para observar la distribución de las concentraciones de PM₁₀ durante todo el año, se empleó la prueba de normalidad "*W de Shapiro-Wilk*". Esta prueba es la herramienta más poderosa para demostrar normalidad (Royston 1992). Se utiliza cuando el número de observaciones no rebasa 5000, aunque el algoritmo que emplea el paquete "*Statistica*" no debe superar 2000. Esta prueba calcula el estadístico llamado "*W*", que prueba si una muestra aleatoria, x_1, x_2, \dots, x_n proviene específicamente de una distribución normal, siendo ésta la hipótesis nula (H_0), por lo tanto, cuando "*W*" es significativo, la hipótesis se debe rechazar.

Las figuras 13a y b, muestran los histogramas y los estadísticos "*W*" para las concentraciones de PM₁₀ obtenidas en 1998, tanto aritméticas como geométricas. Estas últimas fueron calculadas obteniendo los logaritmos de las primeras.

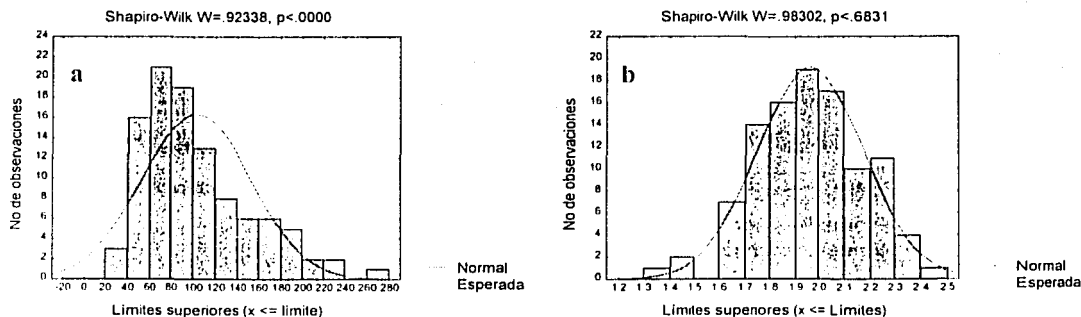


Figura 13. Histograma de la concentración de PM₁₀ durante 1998, a. Aritmética y b. Geométrica. n=102.

Los histogramas anteriores ilustran que las concentraciones aritméticas no siguieron un comportamiento normal ($W=0.9234$, $p<0.0001$), mientras que las geométricas sí lo hicieron ($W=0.9830$, $p<0.6831$), lo que significa, que para el análisis estadístico los datos aritméticos deben ser tratados con pruebas no paramétricas y los geométricos pueden ser manipulados con paramétricas o no paramétricas. En este estudio, el análisis estadístico se llevó a cabo empleando la prueba no paramétrica "U de Mann-

Whitney", que es una alternativa a la "t de Student", libre de distribución para muestras independientes. Su interpretación es idéntica a esta última, excepto que su cálculo se basa en la suma de rangos más bien que en los promedios (Siegel 1956).

Durante 1998 se presentaron diversos incendios en el suroeste de la Ciudad de México que afectaron el clima de los alrededores de la zona de muestreo (Tabla VIII, Figura 12). Esto clasificó al periodo de estudio en la temporada de incendios (enero a junio, noviembre y diciembre) y de no incendios (julio a octubre), que con excepción de junio, pueden ser consideradas como temporada de secas (enero a junio, noviembre y diciembre) y de lluvias (julio a octubre), respectivamente (Jáuregui 2000).

Al comparar las temporadas de incendios contra la de no incendios, la prueba de Mann-Whitney indicó que fueron significativamente diferentes ($p < 0.0001$), siendo mayor en la primera temporada. Esto concuerda con las observaciones hechas por el Departamento del Distrito Federal (1996), donde en la época de secas se ha observado un incremento en la concentración de partículas, ozono e hidrocarburos. La figura 14 y la tabla IX, muestran el promedio, la desviación estándar y la incertidumbre asociada a la determinación de la concentración de PM_{10} , tanto de la primera temporada ($119 \pm 49, \pm 0.87 \mu\text{g}/\text{m}^3$) como de la segunda ($62 \pm 19, \pm 0.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

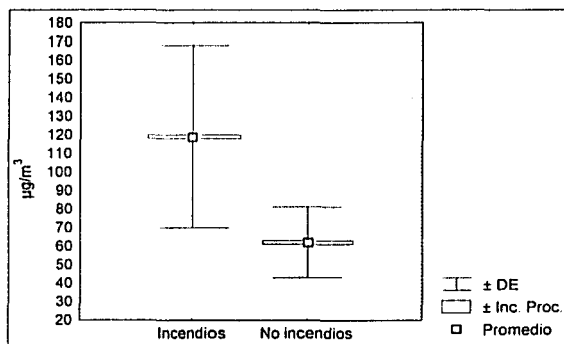


Figura 14. Promedio por temporada de la concentración de PM_{10} , en $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Tabla IX. Promedio por temporada de la concentración de PM_{10} , en $\mu\text{g}/\text{m}^3$

	Temporada	
	Incendios	No incendios
No. obs.	73	29
Promedio	119.0	62.2
- DE	69.9	43.1
+ DE	168.0	81.3
- Inc. Proc.	118.1	61.3
+ Inc. Proc.	119.9	62.7

No. obs. - Número de observaciones.

DE - Desviación estándar.

Inc. Proc. - Incertidumbre del procedimiento.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

6.1.2.3. PROMEDIO MENSUAL DE PM_{10}

La figura 15 y la tabla X, muestran el comportamiento durante 1998 del promedio mensual de PM_{10} , la desviación estándar del mes correspondiente (Intervalos mayores) y la incertidumbre asociada a la medición (Intervalos menores).

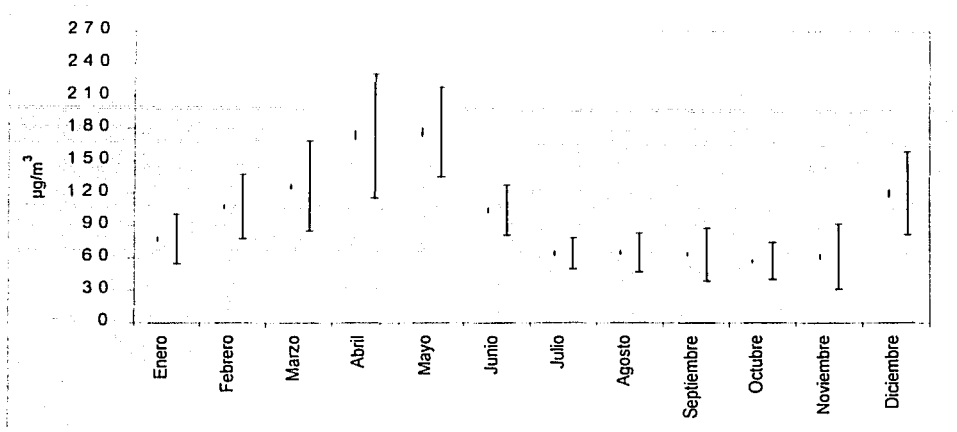


Figura 15. Promedios aritméticos mensuales de PM_{10} en condiciones de referencia (760 mm Hg y 298 K) (EPA 2002) en el suroeste de la Ciudad de México durante 1998. Los intervalos mayores indican la desviación estándar y los menores, la incertidumbre asociada a la determinación.

Tabla X. PM_{10} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) y volumen de aire (m^3) promedio mensual durante 1998, corregidas a condiciones de temperatura (298 K) y presión (1 atm) de referencia (EPA 2002).

Mes	Muestréos	Volumen de aire, m^3	DE, m^3	Inc. m^3	PM_{10} , $\mu\text{g}/\text{m}^3$	DE $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Inc. $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Enero	12	1286	24	74	78	23	1.3
Febrero	14	1284	40	74	108	33	1.7
Marzo	13	1282	26	74	127	42	2.1
Abril	7	1256	14	73	174	57	4.0
Mayo	9	1251	9	74	177	41	3.5
Junio	9	1274	13	74	104	23	2.1
Julio	4	1278	1	74	64	14	1.9
Agosto	7	1195	8	69	65	18	1.5
Septiembre	10	1279	36	74	63	24	1.2
Octubre	8	1291	15	75	57	17	1.2
Noviembre	4	1277	9	74	62	30	1.9
Diciembre	5	1292	9	75	120	38	3.2
Promedio anual		1271	27	74	100	43	0.7
Mínimo		1195	8	69	57	17	1.2
Máximo		1292	9	75	177	41	3.5

DE - Desviación estándar.

Inc. - Incertidumbre asociada a la medición.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En los monitoreos continuos de PM₁₀ por periodos de 24 h realizados por la RAMA (Red Automática de Monitoreo Atmosférico) del Departamento del Distrito Federal durante 1988 a 1994 en el Pedregal de San Angel, se encontró en promedio 80 µg/m³, siendo el sitio de las cinco estaciones en estudio (además de Xalostoc, Tlalnepantla, Cerro de la Estrella y La Merced) con el menor número de violaciones a la norma de 150 µg/m³, aportando solamente el 5 % de los días entre 1988 a 1992 y con un decremento de 1993 a 1994 (Vega *et al.* 1995). Similarmente, la concentración aritmética anual de PM₁₀ reportada por la RAMA en la estación del Pedregal fue de 45, 49 y 61 µg/m³ para 1995, 1996 y 1997, respectivamente (JICA-SEMARNAP-CENICA 2000). El reportado para 1998 de 45 µg/m³, representó menos de la mitad al encontrado en este estudio, además de que el promedio aritmético anual de 103 ± 50 µg/m³ para la zona suroeste superó en 23 µg/m³ al obtenido en los siete años de observación por la RAMA. Este incremento fue consecuencia de los incendios sucitados durante 1998 en los alrededores de la zona de estudio.

Sin embargo, se conoce que una de las principales fuentes de emisión de PM₁₀ es la combustión incompleta generada por los vehiculos, ya que Chow *et al.* (1996a) observaron en Santa Barbara California durante 1989 que éstas fueron generadas principalmente por los vehiculos (30 al 42 %) y en menor porcentaje por el polvo (25 al 27 %) y por el aerosol marino (18 al 23 %). Similarmente, el inventario de emisiones para las PM₁₀ en el Reino Unido del QUARG (1996), mostró una contribución del 25 % por parte del sector transporte, del 16% por la combustión proveniente de las zonas residenciales, comerciales e institucionales, del 17 % por la industria, del 24 % por los procesos sin combustión y del 16% por otras fuentes. Sin embargo, el inventario de emisiones de Londres estableció que el 86 % de las PM₁₀ fueron de origen vehicular.

Harrison *et al.* (1997) hallaron en Birmingham (Reino Unido) que las emisiones vehiculares contribuyeron con 32 % a las emisiones de PM₁₀ durante los meses invernales (octubre – marzo) y con el 23 % en verano (abril – julio). La tabla XI compara la concentración de PM₁₀ encontrada en este estudio con algunas otras regiones.

Tabla XI. Comparación de la concentración de PM₁₀ en diversas regiones.

Localidad	PM ₁₀ , µg/m ³	Características de la zona de estudio
Suroeste de la Ciudad de México	23 – 269 (103)	Periodo: Enero a diciembre de 1998. Zona rural – urbana. Casas habitación y zonas verdes aledañas. Moderada influencia vehicular.
Birmingham, UK ¹		Periodo: Octubre de 1994 a 1995
Centro	22.3 – 24.7	Región metalúrgica (carbón y hierro). Influencia vehicular
Este	21.4 – 18.3	Cerca de avenida vehicular
Rural	16.5 – 24.7	Cerca de avenida vehicular
Santiago de Chile ²	30 – 367 (115)	Periodo: 1989 a 1991. Valle al oeste de los Andes. Problemas con la circulación del aire.
Santiago de Chile ³	151 – 336	Periodo: Junio de 1991. Zona industrial, flota vehicular antigua con exceso de vehiculos a diesel y quema de biomasa.
Suiza ⁴	10 y 33	Periodo: Enero 1993-1994, Zona rural y urbana
Bolonia, Italia ⁵	22 – 85	Periodo: 13 al 24 de marzo de 1995
Helsinki, Finlandia ⁶	10 – 60	Periodo: Cinco sitios en Helsinki durante 1998 Zonas ubicadas en efluentes vehiculares

¹ – Harrison *et al.* (1997), ² – Ostro *et al.* (1996), ³ – Didyk *et al.* (2000), ⁴ – Monn *et al.* (1995), ⁵ – Berico *et al.* (1997), ⁶ – Pohjola *et al.* (2000). Los valores entre paréntesis indican el promedio anual.

Con excepción de Santiago de Chile, las demás ciudades indican que el aire de la zona suroeste de la Ciudad de México tuvo una concentración de PM_{10} de 2 a 18 veces más alta.

Dockery *et al.* (1982), describieron disminución en la función pulmonar estadísticamente significativa de un grupo de niños durante dos a tres semanas posteriores a la exposición de 140 a $240 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de PM_{10} . En este trabajo 20.6 % de los muestreos estuvieron dentro de este intervalo.

Wallace y Ott (1982), establecieron que los monitores ambientales no reflejan adecuadamente los niveles de exposición de las personas a los contaminantes, debido a que existe una variación en las concentraciones y composición de éstos en diferentes sitios, ya sea en exteriores o interiores, donde la gente realiza sus actividades. Sin embargo, es adecuado dentro de un marco microambiental². Por lo tanto, la exposición de las personas, está en función de los límites entre un ambiente y otro. Esta exposición (Ei) se expresa como la suma, del producto de la concentración del contaminante (C) y el tiempo (ti) en que está presente en cada microambiente (j), dividida entre el tiempo total de exposición (t tot):

$$E_i = \sum_{j=1}^j C_j \times t_{ij} / (t \text{ tot})$$

Lo anterior resulta interesante debido a que el tiempo promedio diario de exposición de una persona en la Ciudad de México a los ambientes extramuros es 2.76 h, más 1.22 h que invierte transportándose, resulta en 3.98 h, lo que representa un tiempo de exposición cuatro veces mayor que en los residentes de los EUA, donde en promedio es de 1 h al día (Fernández-Bremauntz y Quentin 1992, Rojas-Bracho 1994). Si se considera que el microambiente de exposición a las PM_{10} es el ambiente extramuro con 3.98 h de duración, al tiempo total de exposición igual a 24 h (donde las 20.02 h restantes pueden ser consideradas como otro u otros microambientes sin exposición a PM_{10} extramuros) y a los $103 \mu\text{g}/\text{m}^3$ como la concentración del contaminante, entonces, los habitantes que circundaron los alrededores del sitio monitoreo durante 1998 estuvieron expuestos a una concentración promedio anual de PM_{10} igual a $17 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Lo que resulta en una exposición mayor a la de los residentes de EUA.

De acuerdo con Hernández (2000), si la concentración de PM_{10} se mantuviera por debajo de la establecida por la Norma Oficial Mexicana, se estima la disminución en promedio de 161 (97-356) muertes prematuras, 8865 (4832-12899) visitas a las salas de emergencia, 24555 (12277-205365) exacerbaciones por asma, 451 (247-587) hospitalizaciones debidas a enfermedades respiratorias, 4762 (1924-7140) síntomas respiratorios, 24568 (11630-34599) bronquitis agudas en niños y 1154 (588-1732) bronquitis crónicas en adultos. Lo que representaría un ahorro de 32 millones de dólares.

² Un microambiente es un lugar en el que a un tiempo y espacio dados, se asume la homogeneidad de un contaminante (Schwab *et al.* 1990).

6.2. EVALUACIÓN TÉCNICA DEL MÉTODO PARA DETERMINAR LA MOE

6.2.1. LIMPIEZA DEL MATERIAL DE LABORATORIO

Con el procedimiento de limpieza empleado, se demostró la ausencia de hidrocarburos aromáticos policíclicos en el material de vidrio, sin embargo, se encontraron otros compuestos como siliconas y ftalatos. La figura 10b, ilustra el cromatograma después de llevar cabo el análisis del extracto orgánico obtenido de un filtro de fibra de vidrio sin muestra y tratado térmicamente.

6.2.2. EVALUACIÓN Y REPRODUCIBILIDAD DE LA PÉRDIDA DE LA MOE DEBIDO AL PROCESO DE SEQUEDAD

De los extractos orgánicos del polvo del NIST descritos en el punto 5.2.2. del método, se obtuvo que el porcentaje promedio de pérdida de la MOE debido a la evaporación del diclorometano fue del 4.88 ± 3.41 % con un mínimo de 0 % y un máximo de 12 %. Con este resultado se calculó el factor de corrección debido al proceso de sequedad (FCS), determinado con la ecuación 9.

$$FCS = 1 + \frac{4.88\%}{100\%} = 1.0488$$

La incertidumbre fue igual a 0.0341, que es la desviación relativa del procedimiento de repetibilidad. Por otra parte, de las primeras ocho determinaciones de MOE, se obtuvo un coeficiente de variación promedio del 5 %. Es decir, el proceso de eliminación del diclorometano para determinar la masa orgánica seca fue reproducible, si se considera que el experimento se realizó con dos analistas bajo las mismas condiciones de prueba.

6.2.3. EFICIENCIA DEL MÉTODO PARA LA RECUPERACIÓN DE LA MOE

La eficiencia del procedimiento de extracción depende del tipo de matriz y de la naturaleza física y química de las partículas (Fith y Smith 1979, Griest *et al.* 1980, Lee y Schuetzle 1983). De acuerdo con la guía de la Eurachem (1998), para evaluar la recuperación de los analitos y asegurar la calidad en la determinación de la eficiencia del método de extracción y del proceso analítico, se debe trabajar con estándares "surrogados" o bien, con material de referencia certificado; en este caso se utilizó el polvo urbano del NIST SRM1649a. Con el propósito de evaluar la eficiencia en la recuperación de la MOE a tres diferentes cantidades de polvo, la tabla XII muestra los resultados obtenidos en las tres extracciones de las dos series, variando los miligramos del material de referencia entre 47 y 147 mg, rango que contiene a los 124.5 ± 56.5 mg de PM₁₀ obtenidos durante 1998. La MOE presente en los dedales sin polvo de cada serie fue considerada como su blanco, por lo que este valor se restó a la determinada en cada una de las tres extracciones de la serie correspondiente. El porcentaje de recuperación de la MOE se realizó considerando el 4.88 % de pérdida debido al procedimiento de sequedad, tomando en cuenta la ecuación 11.

Tabla XII. Eficiencia del método para la recuperación de la materia orgánica extraída (MOE) del polvo urbano SRM1649a del NIST

Porcentaje de masa orgánica reportada en el certificado del NIST*	4.6	
Intervalo de confianza expandida al 95 %, en porciento	0.4	
Polvo del NIST extraído, mg	MOE, mg/mL	Porcentaje de MOE recuperado
1a. serie		
47.17	1.66	3.51
97.54	4.08	4.19
147.74	7.07	4.78
2a. serie		
46.72	1.60	3.43
95.45	4.11	4.31
146.84	6.73	4.59
Promedio de los seis porcentajes de la MOE por el método	4.13**	
DE del porcentaje de la MOE	0.56	
Porcentaje de eficiencia del método para obtener la MOE	90.0	
DE del porcentaje de eficiencia del método	12.2	

DE – Desviación estándar.

* – Promedio de seis extracciones de 15 g cada una, de polvo del NIST. En Soxhlet con 250 mL de hexano:acetona (1:1) durante 20 h.

** – No hay diferencia significativa con respecto al valor de 4.6 % reportado por el NIST al aplicar "t de Student" ($p > 0.05$).

El método de extracción con ultrasonido, filtración, concentración y evaporación con nitrógeno hasta sequedad, presentó el 90.0 ± 12.2 % de recuperación de la MOE y un intervalo de confianza al 95 % entre 77 y 103 %. Este último dato fue debido a que el tercer valor de la primera serie fue mayor a 4.6 %. Este porcentaje de MOE obtenido al extraer 147.74 mg de polvo, probablemente fue el resultado de una filtración ineficiente del extracto orgánico, que dejó pasar material insoluble y que contribuyó al peso de la MOE. No obstante se tuvo que considerar, puesto que es el procedimiento normal que se utilizó para procesar las 102 muestras.

Sin embargo, lo anterior indica que el método es capaz de recuperar el 90.0 ± 12.2 % del material orgánico adherido a las partículas suspendidas al extraer entre 47 y 147 mg de partículas suspendidas. Diversos investigadores han utilizado al ultrasonido como sistema de extracción de la materia orgánica asociada a las partículas suspendidas en el aire y han considerado al diclorometano como un excelente disolvente para tal efecto (Nielsen 1988, Sato *et al.* 1995). Las vibraciones acústicas con frecuencias por arriba de 20 kHz (no detectables por el oído humano) son conocidas como vibraciones ultrasónicas que generan cavitaciones en el disolvente donde se producen y colapsan pequeñas burbujas de vapor que

forman ondas de choque y logran remover mecánicamente partículas y compuestos adheridos a diversos sitios y superficies, lo que mejora la remoción de la materia orgánica del material insoluble.

6.2.4. REPRODUCIBILIDAD DEL MÉTODO PARA LA OBTENCIÓN DE LA MOE

De acuerdo con el punto 5.2.4. se calculó el promedio, la desviación estándar y el coeficiente de variación de las tres familias agrupadas de acuerdo con la cantidad de polvo pesada (Tabla XIII). Posteriormente, se obtuvo el promedio de los tres coeficientes de variación, la tabla XIII muestra que la reproducibilidad promedio fue del 97.77%. Esto significa, que independientemente a la cantidad de polvo analizada en el rango de 47 a 147 mg de partículas suspendidas, el método ofrece una variación en la extracción del 2.23% en promedio.

Tabla XIII. Reproducibilidad del método para la obtención de la MOE en el rango de 47 a 147 mg de partículas suspendidas.

Promedio de polvo del NIST extraído, mg	Promedio del porcentaje de la MOE del polvo del NIST, por grupo	% DE	% CV
1er. Grupo, 47 mg	3.47	0.06	1.72
2o. Grupo, 97 mg	4.25	0.09	2.01
3er. Grupo, 147 mg	4.68	0.14	2.96
Coeficiente de variación promedio			2.23
Reproducibilidad promedio			97.77

% DE – Porcentaje de la desviación estándar
% CV – Porcentaje del coeficiente de variación

6.2.5. COMPARACIÓN DE LOS SISTEMAS DE EXTRACCIÓN ULTRASONIDO Y SOXHLET PARA LA DETERMINACIÓN DE LA MOE

Aunque existen diversos sistemas para la extracción de la materia orgánica adsorbida al polvo urbano (Maloni y Samara 1994), el Soxhlet y el ultrasonido han sido los métodos empleados con mayor frecuencia (Van Houdt *et al.* 1989, Matsushita *et al.* 1992). El primero, involucra la inversión de prolongados tiempos de extracción que pueden ir de 4 hasta 24 h (Lee y Schuetzle 1983, Winberry *et al.* 1990), lo que implica un riesgo mayor de contaminación y una probabilidad más alta de perder a los analitos por efecto de la temperatura, mientras que con el segundo, se reducen los tiempos de extracción, las pérdidas de los compuestos (ya que no se utiliza calor) y el riesgo de contaminación por el limitado material de laboratorio en contacto con las partículas. Los resultados obtenidos de la MOE de veinte muestras de PM₁₀ utilizando los sistemas Soxhlet y ultrasonido y como método de concentración al rota-evaporador, son indicados en la tabla XIV. Los promedios aritméticos fueron sorprendentemente idénticos, resaltando que en tan solo 1.5 h de extracción por ultrasonido, se logró recuperar la misma concentración de materia orgánica que en 16 h por Soxhlet propuestas por el método TO-13A de la EPA (EPA 1999b).

Para evaluar la precisión en la recuperación de la MOE por los dos sistemas, se compararon sus varianzas con la prueba de Fisher de una cola. Sin embargo, como se comentó en el punto 5.2.5, la variación involucra tres dispersiones: la del muestreo, la de cada sistema de extracción y la estacionalidad del periodo de colecta. Para conocer sólo la contribución de las dos primeras variaciones, los 20 muestreos fueron desestacionalizados, restando la MOE del muestreo individual al promedio del mes correspondiente. De los residuales, se obtuvieron las varianzas, siendo significativamente diferentes entre ambos sistemas ($p=0.0092$). El ultrasonido presentó un coeficiente de variación menor (29.3 %) que el sistema Soxhlet recomendado por el método TO-13A de la EPA (1999b) (51.1 %), lo que implica mayor repetibilidad del primer sistema (Tabla XIV, Figura 16).

Tabla XIV. Comparación de la concentración de materia orgánica extraída (mg/mL) de veinte muestras de PM_{10} , con Soxhlet (16 h de extracción) y ultrasonido (1.5 h de extracción).

Medición	MOE por Soxhlet	Inc.	Residuales por Soxhlet	MOE por ultrasonido	Inc.	Residuales por ultrasonido
1	5.7	0.76	-1.6	6.5	0.87	0.1
2	2.8	0.37	-4.6	3.6	0.49	-2.8
3	6.9	0.92	-0.4	5.9	0.78	-0.6
4	14.0	1.88	6.7	9.7	1.30	3.3
5	2.1	0.28	-2.1	4.3	0.57	0.1
6	7.5	1.01	3.3	5.9	0.78	1.7
7	2.9	0.39	-1.3	2.3	0.31	-1.8
8	6.2	0.83	0.5	5.3	0.72	0.1
9	4.8	0.64	-0.9	5.9	0.79	0.6
10	4.6	0.62	-1.1	3.2	0.42	-2.1
11	7.4	1.00	1.7	6.7	0.90	1.5
12	5.4	0.72	-0.3	5.2	0.70	-0.1
13	3.5	0.47	-1.9	3.3	0.44	-1.5
14	2.2	0.29	-3.2	5.0	0.67	0.2
15	10.5	1.41	5.1	6.0	0.80	1.2
16	8.8	1.18	3.8	9.5	1.28	3.1
17	1.9	0.26	-3.1	6.7	0.90	0.2
18	4.3	0.58	-0.8	6.2	0.84	-0.2
19	4.6	0.61	-0.5	4.5	0.61	-1.9
20	5.6	0.76	0.6	5.2	0.70	-1.2
Promedio	5.6	0.19	0.0	5.6	0.18	0.0
Var	9.2*		8.2**	3.5*		2.7**
% CV	54.0*		51.1**	34.0*		29.3**

Inc. – Incertidumbre de la medición.

* – Varianza y coeficiente de variación considerando la dispersión de la MOE debida al procedimiento del muestreo, al sistema de extracción y al periodo de colecta.

** – Desviación estándar y coeficiente de variación considerando solamente la dispersión de la MOE debida al procedimiento del muestreo y al sistema de extracción.

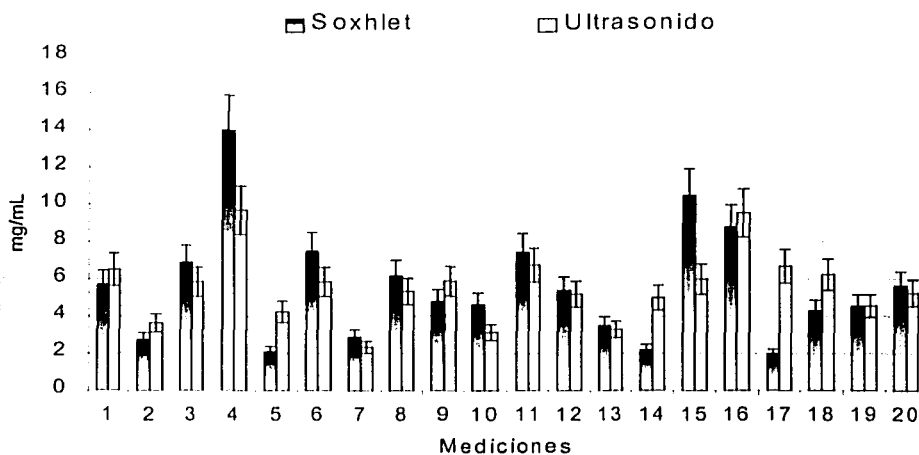


Figura 16. Comparación entre la materia orgánica extraída (mg/mL) de veinte muestras de PM₁₀, con Soxhlet (16 h de extracción) y ultrasonido (1.5 h de extracción).

6.3. DETERMINACIÓN DE LA MOE

6.3.1. MOE EN MUESTREOS DE 24 H

En la ZMCM se han llevado a cabo diversos estudios sobre partículas suspendidas, enfocando la atención principalmente a la determinación química de la parte inorgánica (metales, sulfatos y nitratos) (Falcón *et al.* 1984, 1986, 1989, 1990 y 1991, Fuentes-Gea y García-Gutiérrez 1990, Cicero-Fernández 1992, Miranda *et al.* 1992, 1994, Vega *et al.* 1995) y solo algunos sobre la orgánica (Bravo y Salazar 1984, Falcón *et al.* 1988, Vega *et al.* 1995, Villalobos-Pietrini *et al.* 1998, Amador-Muñoz *et al.* 2001).

La figura 17 ilustra la variación de la concentración diaria de MOE corregida a condiciones de presión y temperatura atmosférica de referencia (760 mm Hg y 298 K, respectivamente), donde el intervalo se encontró entre 4 y 86 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. El promedio aritmético anual y la desviación estándar fueron $14.9 \pm 12.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$, la mediana de $10.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y la incertidumbre asociada a la determinación de la concentración de MOE fue $\pm 0.26 \mu\text{g}/\text{m}^3$. No existe una norma que indique el límite máximo permitido para la concentración de MOE en el aire con la que se comparen los resultados obtenidos.

La cantidad de MOE promedio anual fue $18.1 \pm 15.7 \text{ mg}$ con $1277 \pm 35 \text{ m}^3$ de aire filtrado. La incertidumbre asociada a la determinación de la cantidad de MOE fue $\pm 2.2 \text{ mg}$ y al volumen de aire de $\pm 74 \text{ m}^3$.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

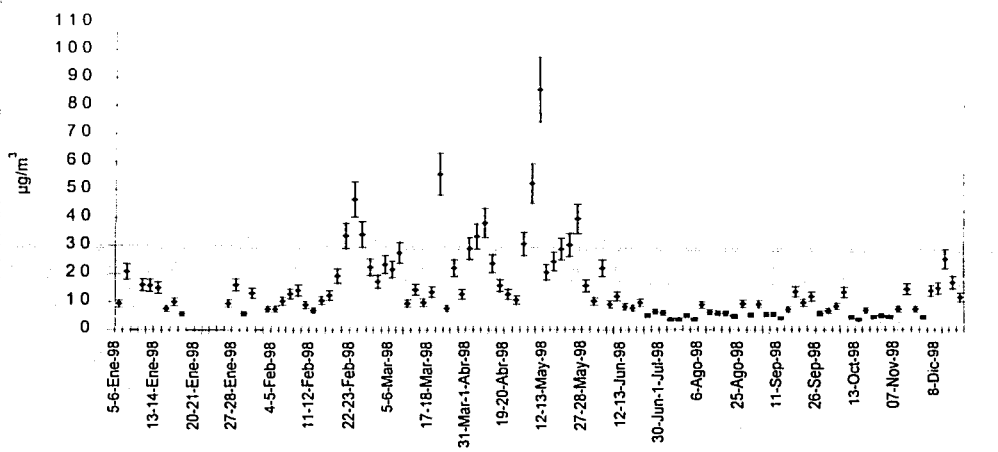


Figura 17. MOE en condiciones de referencia (760 mm Hg y 298 K). Muestras de 24 h realizadas en el suroeste de la Ciudad de México durante 1998. Las barras indican la incertidumbre asociada al procedimiento de medición igual al 13.4 % del valor de la MOE.

Las figuras 18a y b muestran los histogramas y los estadísticos "W" de Shapiro Wilk, para las concentraciones de MOE obtenidas en 1998, tanto aritméticas como geométricas. Estas últimas fueron calculadas obteniendo los logaritmos de las primeras.

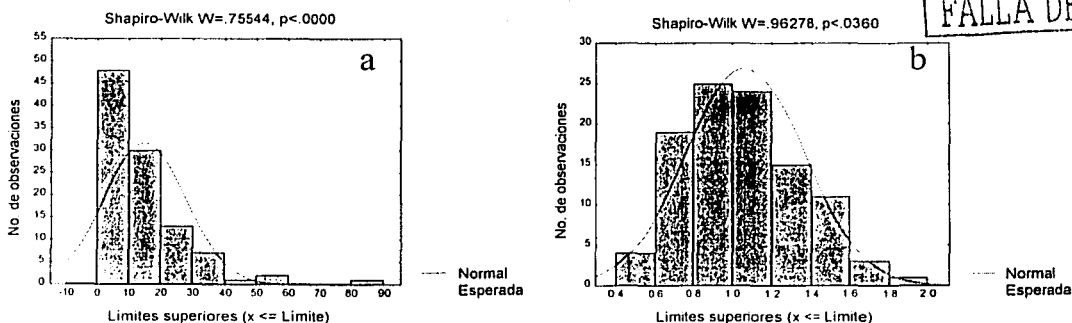


Figura 18. Histograma de la concentración de MOE durante 1998 (n=102), a. Distribución aritmética y b. Distribución geométrica.

A diferencia de los histogramas que representaron la distribución de la concentración de PM_{10} en la figura 13, la distribución de las concentraciones de MOE tanto aritméticas como geométricas en la figura 18, no siguieron un comportamiento normal ($p < 0.05$). Esto significa, que para el análisis estadístico los datos de la MOE deben ser tratados con pruebas no paramétricas y para ello se utilizó de nuevo la "U de Mann-Whitney".

Considerando la clasificación de las temporadas de incendios y no incendios descrita anteriormente, la prueba de Mann-Whitney mostró que ambas series fueron significativamente diferentes ($p < 0.0001$), siendo mayor en la primera. La **tabla XV** y la **figura 19**, muestran el promedio, la desviación estándar y la incertidumbre asociada a la determinación de la concentración de MOE, tanto de la primer temporada ($18.2 \pm 13.7, \pm 0.36 \mu\text{g}/\text{m}^3$) como de la segunda ($6.6 \pm 2.8, \pm 0.18 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

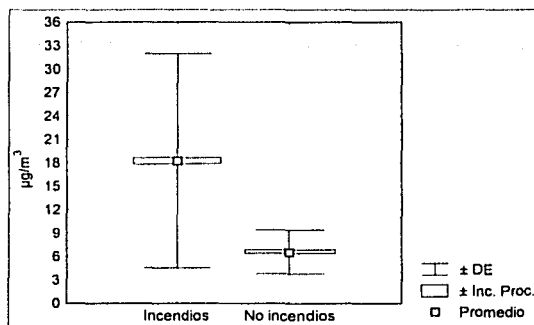


Figura 19. Promedio aritmético de la concentración de MOE por temporada, $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Tabla XV. Promedio de la concentración de MOE por temporada, $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

	Temporada	
	Incendios	No incendios
No. obs.	73	29
Promedio	18.2	6.6
- DE	4.5	3.8
+ DE	31.9	9.4
- Inc. Proc.	17.9	6.4
+ Inc. Proc.	18.6	6.8

No. obs. - Número de observaciones.
DE - Desviación estándar.
Inc. Proc. - Incertidumbre del procedimiento.

6.3.2. PROMEDIO MENSUAL DE LA MOE

La **figura 20** y la **tabla XVI**, ilustran el comportamiento durante 1998 del promedio de la concentración aritmética mensual de MOE, la desviación estándar del mes correspondiente (Intervalos mayores) y el 13.4 % de incertidumbre asociada a la medición (Intervalos menores).

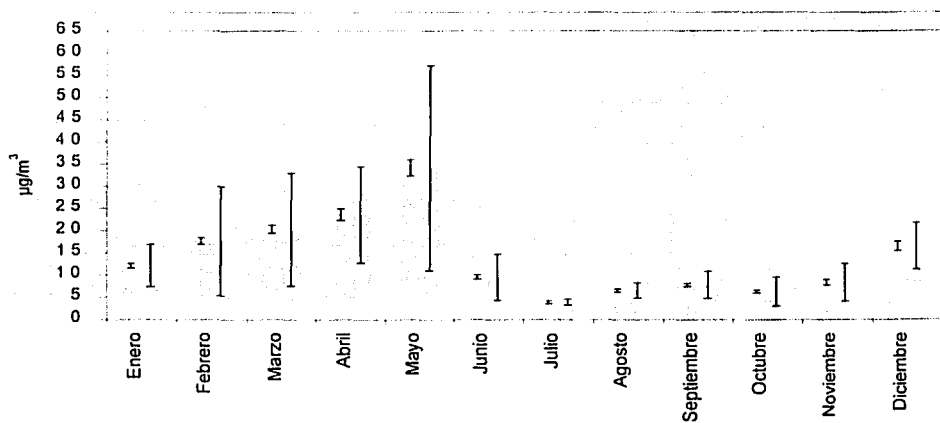


Figura 20. Promedios aritméticos mensuales de MOE en condiciones de referencia (760 mm Hg y 298 K) (EPA 2002) en el suroeste de la Ciudad de México durante 1998. Los intervalos mayores indican la desviación estándar y los menores, la incertidumbre asociada al procedimiento de medición.

Tabla XVI. MOE ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) y volumen de aire (m^3) promedio mensual durante 1998, corregidas a condiciones de temperatura (298 K) y presión (1 atm) de referencia (EPA 2002).

Mes	No. de muestreos	Volumen de aire, m^3	DE, m^3	Inc. m^3	MOE, $\mu\text{g}/\text{m}^3$	DE, $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Inc. $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Enero	12	1286	24	74	12.1	4.8	0.51
Febrero	14	1284	40	74	17.7	12.2	0.76
Marzo	13	1282	26	74	20.3	12.7	0.89
Abril	7	1256	14	73	23.6	10.8	1.31
Mayo	9	1251	9	74	34.1	23.1	1.81
Junio	9	1274	13	74	9.5	5.1	0.48
Julio	4	1278	1	74	4.0	0.7	0.28
Agosto	7	1195	8	69	6.6	1.7	0.35
Septiembre	10	1279	36	74	7.8	3.0	0.36
Octubre	8	1291	15	75	6.3	3.3	0.34
Noviembre	4	1277	9	74	8.3	4.2	0.62
Diciembre	5	1292	9	75	16.5	5.3	1.03
Promedio anual		1271	27	74	13.9	8.9	0.25
Mínimo		1292	9	75	4.0	0.7	0.28
Máximo					34.1	23.1	1.81

DE – Desviación estándar.

Inc. – Incertidumbre asociada a la medición.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

6.3.3. PORCENTAJE DE LA MOE PRESENTE EN LAS PM_{10}

La figura 21 ilustra la variación anual del porcentaje diario de la MOE con respecto a las PM_{10} . El intervalo se encontró entre 5 y 39 %. El promedio aritmético anual y la desviación estándar fueron $14 \pm 7\%$, la mediana se encontró en 12 % y la incertidumbre asociada a la determinación fue $\pm 0.22\%$, respectivamente. Esto significa que el $86 \pm 7\%$ de la composición de las PM_{10} fue material inorgánico o bien insoluble en diclorometano.

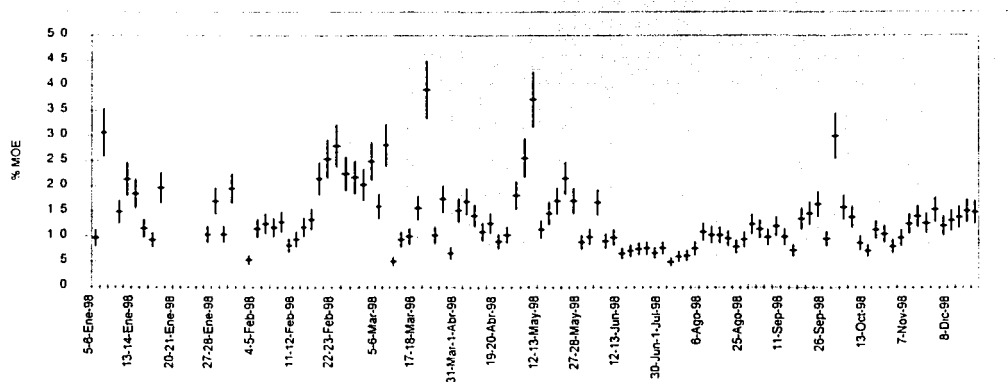


Figura 21. Porcentajes de MOE relativos a las PM_{10} en condiciones de referencia (760 mm Hg y 298 K). Muestras de 24 h realizadas en el suroeste de la Ciudad de México durante 1998. Las barras indican la incertidumbre asociada al procedimiento de medición igual al 14.8 % del valor del porcentaje de la MOE.

Similarmenete a la concentración de la MOE, no hay norma que indique el límite máximo permitido para el porcentaje de MOE en las partículas con la que se comparen los resultados obtenidos. La **tabla XVII** y la **figura 22**, muestran el promedio mensual, la desviación estándar y la incertidumbre asociada a la medición del porcentaje de MOE con respecto a las PM_{10} durante 1998.

Tabla XVII. Porcentaje mensual de la MOE presente en las PM_{10} durante 1998.

Mes	Promedio aritmético	\pm DE	Inc.	Mes	Promedio aritmético	\pm DE	Inc.
Enero	16.1	6.3	0.74	Julio	6.3	1.1	0.49
Febrero	15.5	7.0	0.66	Agosto	10.2	1.4	0.58
Marzo	16.9	9.5	0.78	Septiembre	13.5	6.4	0.70
Abril	13.3	3.4	0.76	Octubre	10.7	3.0	0.58
Mayo	18.2	9.0	0.98	Noviembre	13.7	1.3	1.02
Junio	8.9	3.2	0.46	Diciembre	13.8	1.2	0.91

Promedio anual	13.1	3.5	0.21
Mínimo	6.3	1.1	0.36
Máximo	18.2	9.0	1.07

DE - Desviación estándar.

Inc. - Incertidumbre debida al procedimiento.

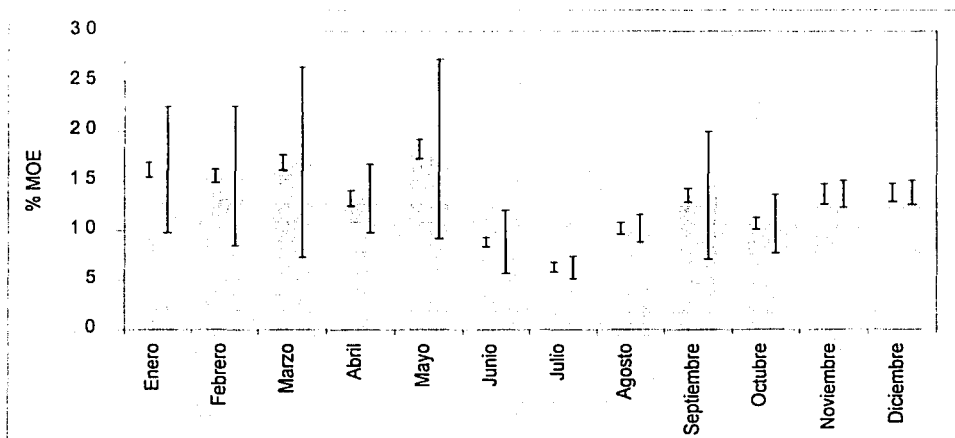


Figura 22. Promedios mensuales, desviación estándar (intervalos mayores) e incertidumbre asociada al método (intervalos menores), de los porcentajes de la MOE relativa a las PM_{10} durante 1998, en el suroeste de la Ciudad de México.

El porcentaje de la materia orgánica adsorbida a las PM_{10} por temporada durante 1998, se ilustra en la **tabla XVIII** y **figura 23**. El promedio, la desviación estándar y la incertidumbre asociadas a la determinación de la temporada de incendios fue $14.9 \pm 7.0, \pm 0.28$ % y de la temporada de no incendios de $11.0 \pm 4.6, \pm 0.33$ %.

La prueba de Mann-Whitney indicó que ambas series fueron significativamente diferentes ($p=0.0019$).

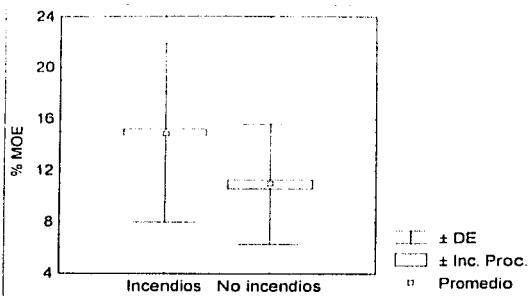


Figura 23. Promedio aritmético del porcentaje de MOE presente en las PM_{10} , por temporada.

Tabla XVIII. Promedio del porcentaje de MOE por temporada.

	Temporada	
	Incendios	No incendios
No. obs.	73	29
Promedio	14.9	11.0
- DE	7.9	6.4
+ DE	21.9	15.6
- Inc. Proc.	14.7	10.6
+ Inc. Proc.	15.2	11.3

No. obs. - Número de observaciones.

DE - Desviación estándar.

Inc. Proc. - Incertidumbre del procedimiento.

De acuerdo con Penner y Novakov (1996), la fracción del carbón soluble en acetona puede ser cualitativamente considerada como carbón orgánico, de esta manera, Katz (1961) observó que en algunas poblaciones de los EUA, la concentración promedio anual de carbón orgánico soluble en acetona, fue de $44 \mu\text{g}/\text{m}^3$, lo que representó el 17 % de la masa total de PST, aunque Daisey *et al.* (1979) demostraron que la extracción con acetona, también recupera algunas sales inorgánicas que provocan la sobrestimación de los valores del carbón orgánico. La tabla XIX compara la MOE determinada en este trabajo con otros estudios.

Tabla XIX. Comparación de la MOE determinada en el suroeste de la Ciudad de México con otras regiones.

Localidad	% MOE con respecto a PM_{10}	Características de la zona de estudio
Suroeste de la Ciudad de México	5 – 39 (13.1)	Periodo: Enero a diciembre de 1998. Zona rural – urbana. Casas habitación y zonas verdes aledañas. Moderada influencia vehicular.
Aveiro, Anadia y Tabúa (Portugal) ¹	39 al 49	Periodo: Agosto de 1996. Zonas cercanas a la costa (de 7 a 70 km), rurales, con zonas boscosas.
Sao Paulo, Brasil ²	1.9 y 13.4*	Periodo: 1990 y 1991 Ubicada al sureste de Brasil a 800 msnm. Ciudad Industrial con intenso tráfico vehicular, cuyo combustible es gasolina más 22 % de alcohol, diesel y etanol puro.
Santiago de Chile ³	4.5 a 11.2*	Periodo: Marzo de 1990 a agosto de 1991 Valle al oeste de los Andes, a 500 msnm. Problemas con la circulación del aire. Zona industrial, flota vehicular antigua con exceso de vehículos a diesel y quema de biomasa.
Sao Paulo, Brasil ⁴	30.5	Periodo: Febrero a mayo de 1994.
Los Angeles, California ⁵	10 – 25	Periodo: 1987.
Santiago de Chile ⁶	38.1 ± 3.0	Periodo: Junio de 1991.

* - Con respecto a PST.

El valor entre paréntesis indica el promedio anual.

¹ - Alves *et al.* (2001), ² - Sato *et al.* (1995), ³ - Adonis y Gil (1993), ⁴ - DeMartinis *et al.* (1999), ⁵ - Wolff *et al.* (1991) y Chow *et al.* (1994), ⁶ - Didyk *et al.* (2000).

Para comparar los resultados con el porcentaje de MOE en PST hallado en Brasil y Chile, se consideró que las PM_{10} representan aproximadamente el 50 % de las PST (Villalobos-Pietrini *et al.* 1995, Brook *et al.* 1997, Amador-Muñoz *et al.* 2001) y que la MOE está contenida especialmente en partículas entre 0.1 y 10 μm (de Wiest 1978), con el 90 % distribuida en partículas menores a 3 μm (Daisey 1990). Por lo tanto, en términos generales los resultados obtenidos en este estudio fueron mayores a los hallados por Sato *et al.* (1995) y Adonis y Gil (1993), similares a los encontrados por Wolff *et al.* (1991) y Chow *et al.* (1994) y menores a los observados por Alves *et al.* (2001), DeMartinis *et al.* (1999) y Didyk *et al.* (2000).

El estudio de la materia orgánica en las partículas suspendidas adquiere importancia debido a que las mediciones han mostrado que el material carbonoso del aerosol es el principal responsable de la mayor parte de extinción de luz en las áreas urbanas (Shah *et al.* 1984), rurales (Trijonis 1982) y continentales (Malm *et al.* 1994). Sin embargo, la importancia de las partículas con carbón (principalmente la fracción conformada por las especies orgánicas) sobre el clima, es todavía incierto. Aunque Bravo y Salazar (1984) observaron que el material orgánico parcialmente disuelto en agua condensada sobre las partículas o formando una película orgánica sobre ellas, altera el tamaño de las gotas de nube o niebla. Inclusive, pueden actuar como núcleos de condensación (Novakov y Penner 1993). Sin embargo, también pueden ser insolubles, lo que impide el transporte de agua y de otras sustancias inorgánicas del aerosol (Otani y Wang 1984, Rubel y Dentry 1984). Además, pueden retardar la neutralización de especies ácidas adheridas a las finas (Däumer *et al.* 1992), lo que implica un mayor riesgo cuando penetran en el tracto respiratorio.

DeMarini *et al.* (1994) calcularon que 92.4 $\mu g/día$ de materia orgánica extraída con diclorometano inhalada por una persona, fue mutagénico en el ensayo de *Salmonella*. Si se considera que el promedio aritmético anual de la concentración de MOE fue de $14.9 \pm 12.8 \mu g/m^3$ y que el volumen de aire inhalado diariamente por persona varía entre 10 y 20 m^3 (dependiendo de la edad y de la actividad que se desarrolle) (Flato *et al.* 1996), entonces, durante 1998 las personas que se encontraron en los alrededores del sitio de monitoreo al suroeste de la Ciudad de México, inhalaban en promedio entre 149 y 298 μg de materia orgánica, siendo el límite superior más de tres veces la cantidad que produjo daño genético en las bacterias (DeMarini *et al.* 1994).

En 10 lugares de California en los EUA, Chow *et al.* (1996b) encontraron que el constituyente más abundante del aerosol fue el carbón orgánico, cuya contribución representó entre el 25 y el 35 % de su masa, rango que se encuentra en el 14.7 % de las observaciones realizadas en este estudio. La concentración de carbón orgánico en zonas rurales fue de $3.5 \mu g/m^3$ (Stevens *et al.* 1984) y de 5 a 20 $\mu g/m^3$ en urbes contaminadas (Grosjean 1984, Wolff *et al.* 1991), valores que agrupan los $14.9 \pm 12.8 \mu g/m^3$ de MOE hallada en este trabajo y que ubican al sitio de muestreo dentro de estas últimas urbes.

En un estudio realizado en Los Angeles, California, Gartell *et al.* (1980) concluyeron que del 70 al 80% del carbón del aerosol, era secundario y estaba constituido por especies orgánicas producidas fotoquímicamente, lo que implicaba que el carbón primario sólo representaba del 20 al 25 % del total.

6.3.4. CORRELACIÓN ENTRE PM_{10} , MOE Y PARÁMETROS METEOROLÓGICOS

6.3.4.1. OBSERVACIONES INDIVIDUALES

La correlación anual entre las 102 observaciones de PM_{10} y MOE fue $r=0.736$, $r^2=0.542$ ($p<0.0001$) (Figura 24), siendo mayor al encontrado por Kuo *et al.* (1998) ($r=0.61$, $p<0.05$) entre las partículas suspendidas y sus extractos de acetona. Como se observa, el modelo lineal sólo explica el 54.2 % de la varianza total de la MOE, quedando sin entender el 45.8 % del comportamiento de la MOE con las PM_{10} . Esto significa que existen otros factores que influyen en la distribución de su comportamiento. Sin embargo, la estacionalidad a través del año es un parámetro que influye sobre la correlación de ambas variables (Figuras 11 y 17). Para determinar la existencia o no de dicha asociación, se eliminó la estacionalidad, restando las concentraciones individuales de cada variable a su promedio mensual. Las variables desestacionalizadas se volvieron a correlacionar, siendo $r=0.551$, $r^2=0.304$ ($p<0.0001$) (Figura 25). Esto sugiere que el 23.8 % ($54.2\% - 30.4\%$) de la varianza total, se explica con la estacionalidad anual.

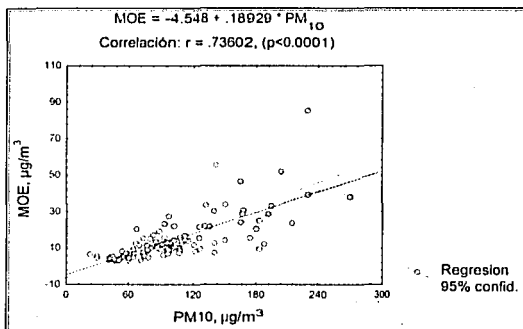


Figura 24. Correlación entre las concentraciones de PM_{10} y MOE de 102 observaciones realizadas durante 1998.

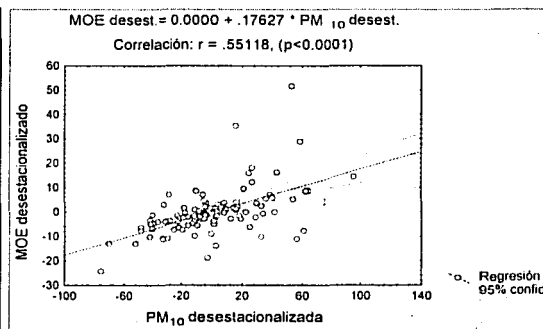
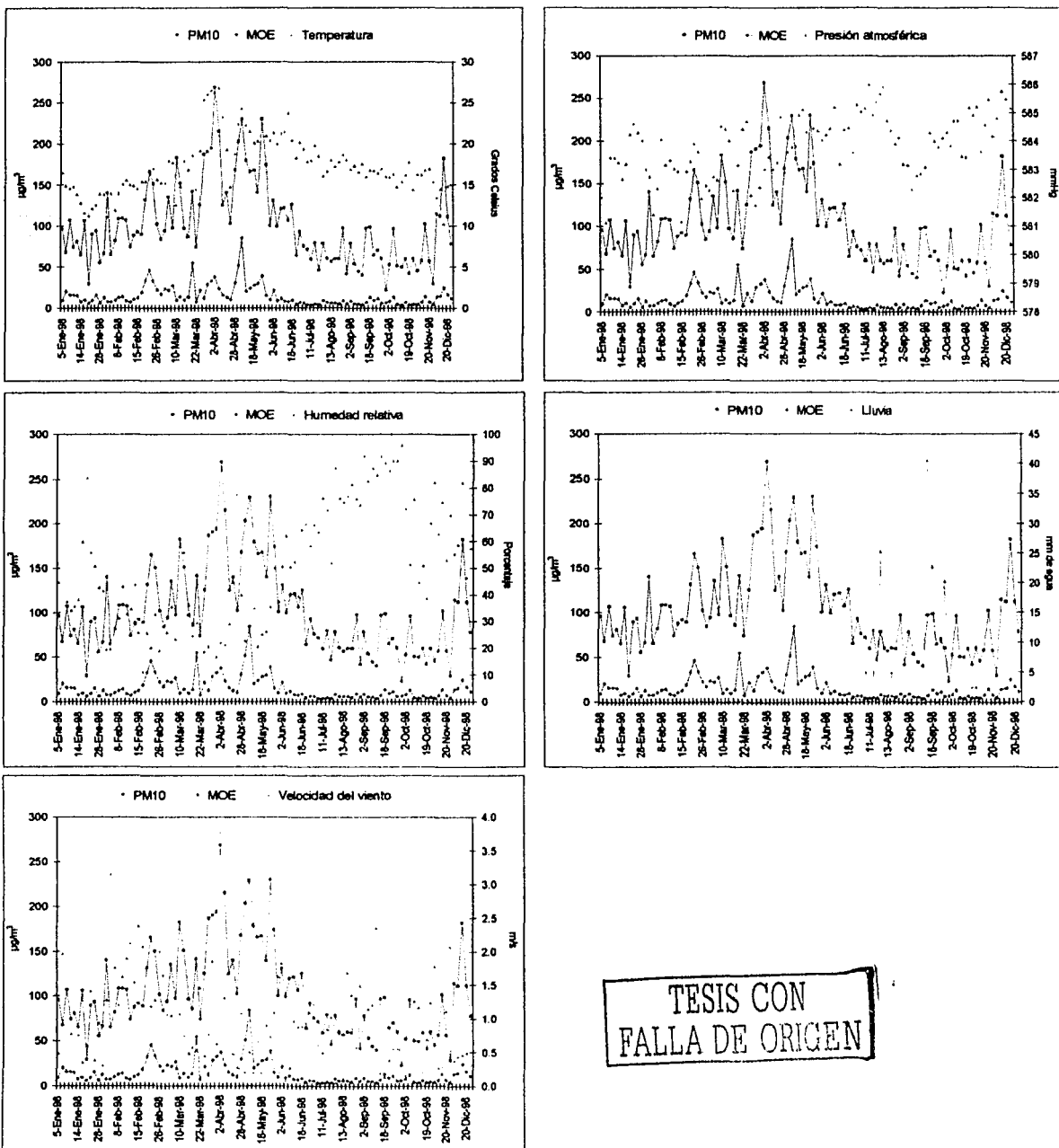


Figura 25. Correlación entre las concentraciones desestacionalizadas de PM_{10} y MOE de 102 observaciones realizadas durante 1998.

Por otra parte, la temperatura y la humedad relativa también fueron afectadas por la estacionalidad anual (figura 26), por lo que se procedió a realizar el mismo cálculo para eliminar esta influencia. Posteriormente los residuos de PM_{10} y MOE se correlacionaron con los de temperatura y humedad relativa, anualmente y por temporada de incendios y no incendios. Los resultados se muestran en la tabla XX, las observaciones de presión, lluvia y velocidad del viento no fueron desestacionalizadas. La figura 27 muestra las gráficas de correlación entre los residuos de PM_{10} y MOE contra aquellos parámetros que presentaron asociación significativa.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Figura 26. Comportamiento durante 1998 de PM_{10} y MOE con respecto a cinco parámetros meteorológicos.

Tabla XX. Correlación entre PM_{10} y MOE con cinco parámetros meteorológicos durante 1998. Las observaciones durante el año fueron $n=102$, con 73 en la temporada de incendios y 29 en la de no incendios.

Variable $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Temperatura $^{\circ}\text{C}^*$	Presión mmHg	Humedad Relativa, %*	lluvia mm	Velocidad del Viento, m/s
Anual					
PM_{10}^* , 100**	0.445	-0.059	-0.103	0.150	-0.031
	$p<0.001$	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
MOE*, 100**	0.364	-0.094	-0.251	0.026	-0.066
	$p<0.001$	$p<0.05$	$p<0.05$	n.s.	n.s.
Temporada de incendios					
PM_{10}^* , 71**	0.472	-0.059	-0.101	n.c.	0.042
	$p<0.001$	n.s.	n.s.		n.s.
MOE*, 71**	0.377	-0.116	-0.277	n.c.	-0.048
	$p<0.001$	n.s.	$p<0.02$		n.s.
Temporada de no incendios					
PM_{10}^* , 27**	0.250	-0.083	-0.112	0.407	-0.328
	n.s.	n.s.	n.s.	$p<0.05$	n.s.
MOE*, 27**	0.174	-0.037	-0.116	0.137	-0.257
	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.

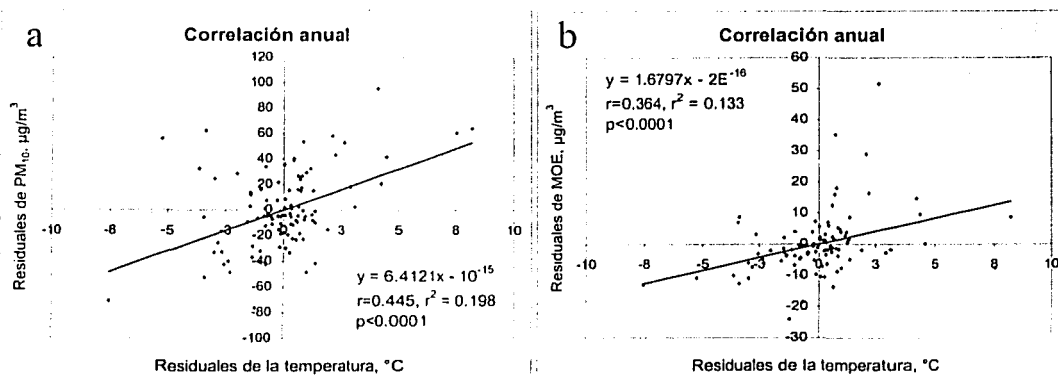
* - Correlación obtenida entre datos desestacionalizados, obtenidos de las diferencias de cada observación con respecto al promedio mensual.

** - $n-2$ grados de libertad.

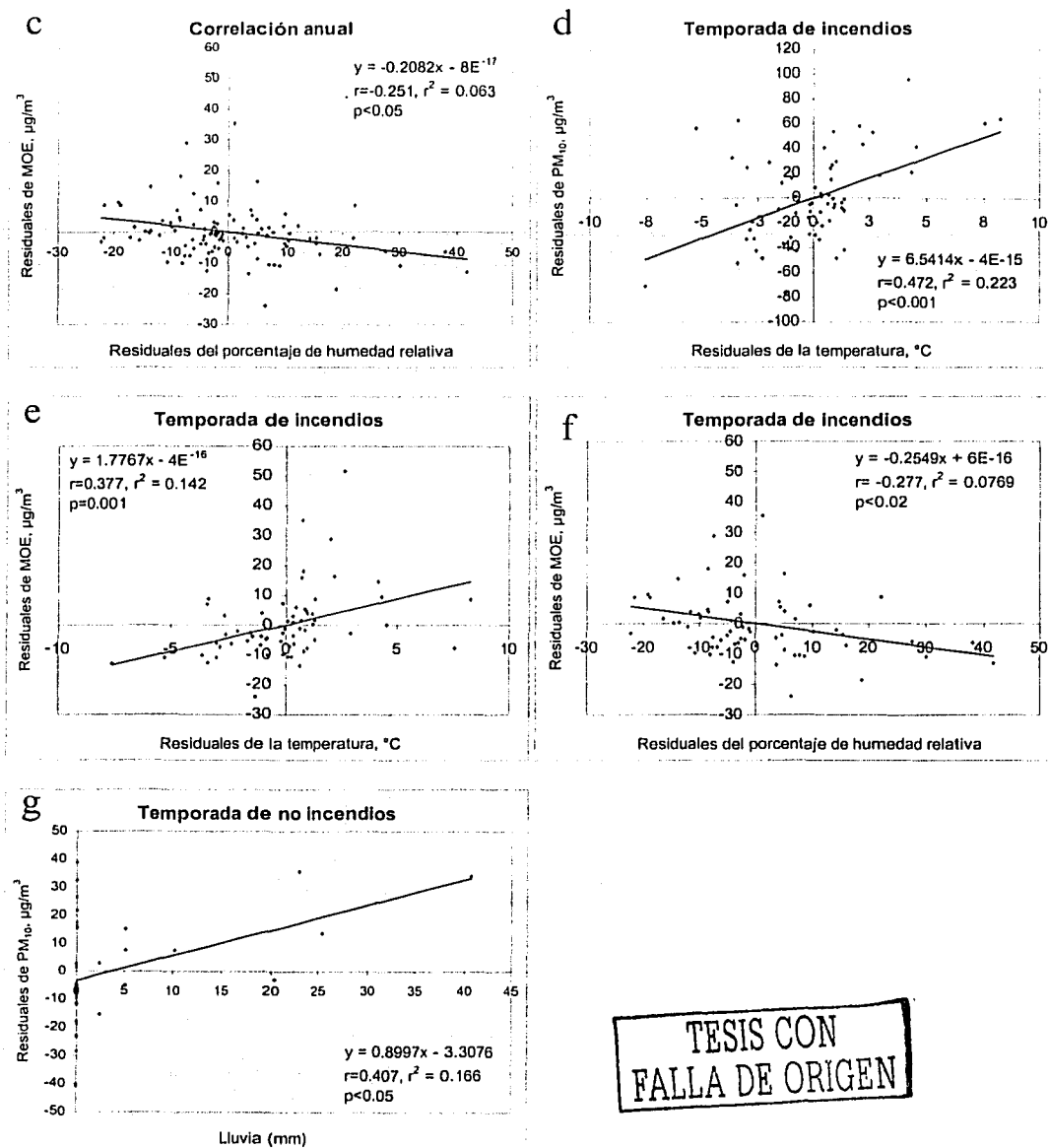
n.s. - no significativo al 5%.

n.c. - no se calculó la correlación debido al cero en los valores de lluvia.

Los números en negritas implican que la correlación fue significativa al nivel indicado en la parte inferior de cada valor.



TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 27. Correlaciones durante 1998 de las concentraciones anuales desestacionalizadas (residuales) de, a. PM_{10} vs Temperatura, b. MOE vs Temperatura, c. MOE vs % Humedad relativa. En la temporada de incendios: d. PM_{10} vs Temperatura, e. MOE vs Temperatura, f. MOE vs % Humedad relativa y g. PM_{10} vs lluvia (la lluvia no fue desestacionalizada).

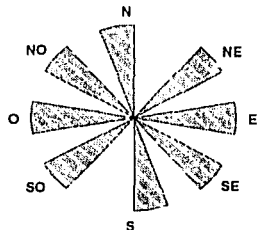
Los resultados anteriores revelan que las concentraciones de PM_{10} y MOE presentaron una dependencia con la temperatura, incrementando ligeramente la correlación en la temporada de incendios, lo que sugiere que la combustión incompleta de los incendios forestales fue una fuente de emisión importante de orgánicos y partículas. Estos incendios fueron provocados por la sequía presente en el primer semestre de 1998 y que coincidió con el fenómeno de "El Niño" observado entre 1997 y 1998 (Magaña y Morales 1999). La humedad relativa presentó una correlación inversamente proporcional con la concentración de MOE, en el año y en la temporada de incendios. En esta temporada, la humedad relativa fue 40 ± 18 % en promedio, a diferencia de los 75 ± 15 % presente en la de no incendios (Tabla XXI). La concentración de PM_{10} no tuvo correlación significativa con la humedad relativa. Esto sugiere que la materia orgánica se encuentra asociada a las partículas con diámetros menores de $10 \mu m$, además, se propone que el tipo de compuestos orgánicos generados por la combustión de los vegetales durante la temporada de incendios tiene grupos polares afines a soluciones acuosas, no presentes en la temporada de no incendios (lluvias). Lo que podría explicar la ausencia de correlación entre MOE y humedad relativa en esta última temporada.

La lluvia mostró correlación positiva significativa con PM_{10} en la temporada de no incendios, mientras que en la de incendios, no se calculó la correlación puesto que el valor de la lluvia fue cero. La correlación positiva no es lógica, ya que la gráfica de PM_{10} y lluvia de la figura 26, demuestra que en aquellos meses donde aumentó la precipitación pluvial, la concentración de partículas disminuyó drásticamente. No obstante, el descenso de ambas concentraciones se hizo presente desde antes que comenzara el periodo pluvial y esto fue debido principalmente al término de los incendios y no a la llegada de las lluvias. Se conoce que el agua de lluvia actúa como depuradora de partículas de la atmósfera, sobre todo de las gruesas (Slinn *et al.* 1978, Scott 1981), además de que la baja concentración de PM_{10} en la época de lluvias se debe al lavado de éstas de la atmósfera, mientras que las altas concentraciones, son provocadas por la estabilidad atmosférica de sus capas inferiores que se presenta con las inversiones térmicas durante la época de secas que coincide con el periodo frío (Jáuregui 1989a).

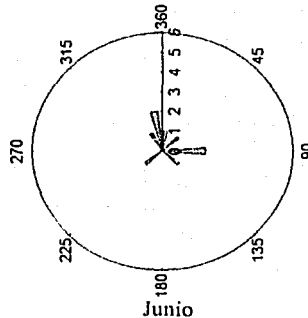
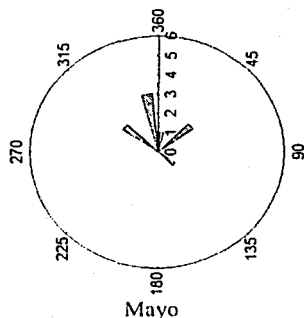
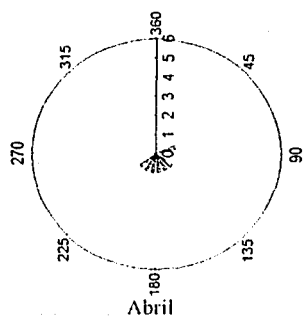
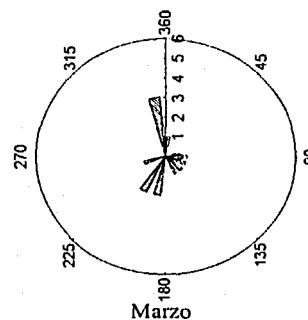
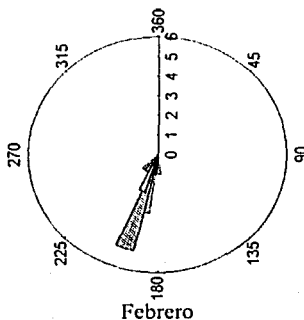
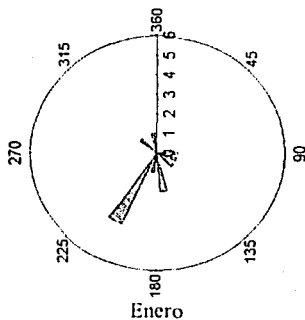
No hubo correlación entre la velocidad del viento con PM_{10} y MOE. Sin embargo, en años anteriores Bravo y Salazar (1982) encontraron en esta misma zona, que los días con bajas concentraciones de PST fueron aquellos donde los vientos predominantes del sur tuvieron velocidades de aproximadamente 13 m/s, es decir, de una magnitud muy intensa si se considera que la velocidad promedio durante el primer semestre de 1998 fue de 1.0 ± 0.7 m/s con rachas hasta de 3.8 m/s (Tabla XXI). Pohjola *et al.* (2000) en un trabajo realizado en cinco sitios en Helsinki, Finlandia durante 1998, también encontraron una correlación inversa de las PM_{10} con la velocidad del viento, además de que esta última ha sido reconocida como un importante parámetro natural de control de la concentración del material particulado (Harrison *et al.* 1997).

Las rosas de los vientos ilustradas en la figura 28 muestran que de enero a abril, la dirección dominante fue del sur (S) – suroeste (SO) al norte (N) – noreste (NE), mientras que de mayo a diciembre

se invirtió, siendo del noroeste (NO) – norte (N) al sureste (SE) – sur (S). En las rosas de vientos de la temporada de incendios, se aprecia que éstos provenían con mayor frecuencia del sur-suroeste y en la de no incendios del norte-noroeste, esto es similar a lo observado por Bravo y Salazar (1982), quienes observaron que en la época de secas, las partículas provenían de la región este-sureste y en la de lluvias del oeste-noroeste. La figura 29, muestra la dirección del viento predominante por temporada durante 1998. Es interesante notar, que durante todo el periodo de muestreo, el viento dominante no provino del oeste, donde se encuentra parte del campus universitario.



N	Norte
NE	Noreste
E	Este
SE	Sureste
S	Sur
SO	Suroeste
O	Oeste
NO	Noroeste



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

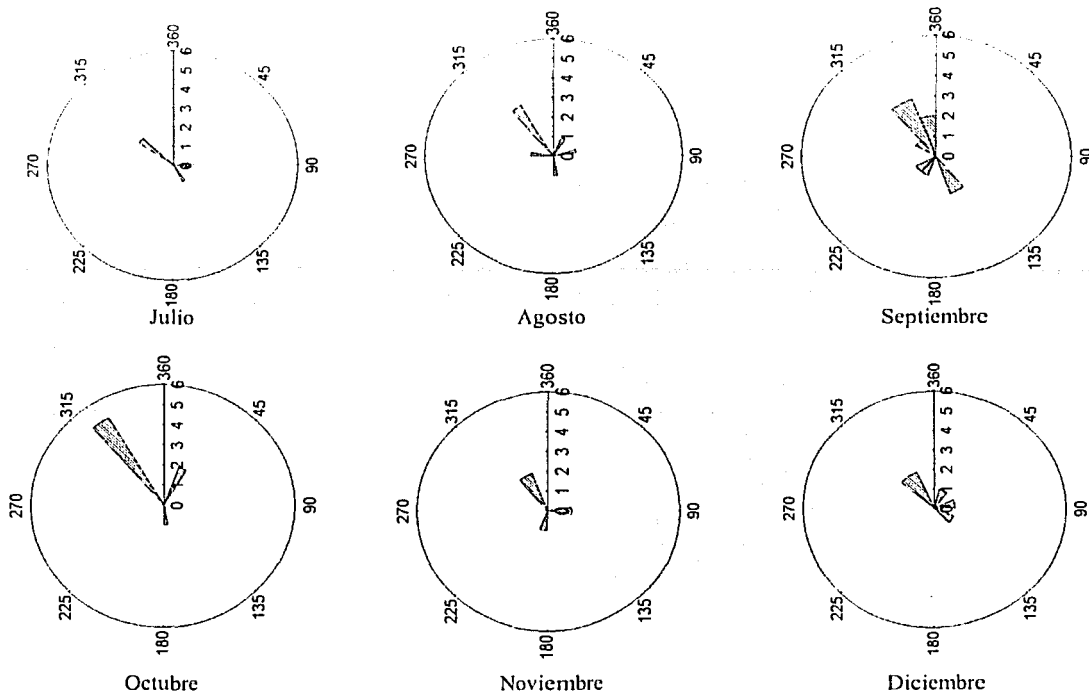


Figura 28. Rosas de los vientos durante 1998, 102 valores promedios de 24 h, obtenidos de la estación meteorológica del Observatorio de Radiación Solar del Instituto de Geofísica, UNAM. Norte (N), Noreste (NE), Este (E), Sureste (SE), Sur (S), Suroeste (SO), Oeste (O) y Noroeste (NO).

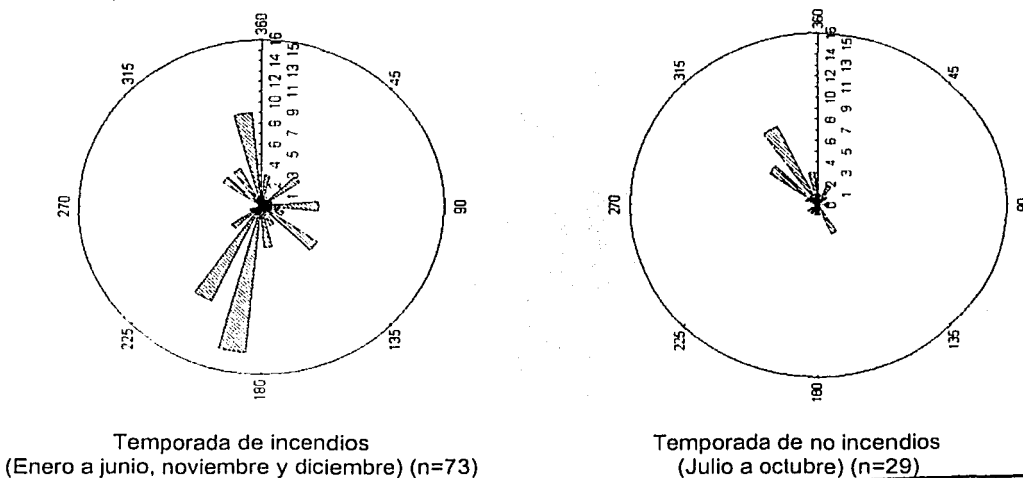


Figura 29. Dirección predominante del viento durante 1998.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Tabla XXI. Valores calculados de cinco parámetros climatológicos durante 1998.

	Temperatura (° C)	Presión (mmHg)	Humedad Relativa (%)	Lluvia (mm)	Velocidad del viento (m/s)
Temporada de incendios					
Promedio	17.4	584	40	0.0*	1.0
DE	4.1	1	18	0.0*	0.7
Máximo	26.8	586	84	0.0*	3.8
Mínimo	10.3	582	6	0.0*	0.1
Temporada de no incendios					
Promedio	17.0	584	75	140*	0.8
DE	1.2	1	15	0.0*	0.6
Máximo	19.8	586	96	41*	2.4
Mínimo	14.4	582	39	0.0*	0.1

* - Los valores de lluvia fueron obtenidos de la suma de los datos diarios durante la temporada.

DE - Desviación estándar.

Cicero-Fernández *et al.* (1993) hicieron monitoreos de PM_{10} durante 1988 en el noreste, centro y suroeste de la Ciudad de México obteniendo una media aritmética anual de 234, 138 y 78 $\mu g/m^3$, respectivamente, y encontraron un gradiente en la dirección noreste-suroeste, que se mantuvo para 1991, sin embargo los promedios disminuyeron a 126, 105 y 76 $\mu g/m^3$, respectivamente. Rosas *et al.* (1994) también observaron que este gradiente se mantuvo con respecto a los días en que se rebasó la concentración de 24 h, siendo para el noreste de 136 días, para el centro de 16 días y para el suroeste de 2 días. Sin embargo, durante 1998 para la zona suroeste, nuevamente la concentración media aritmética anual de PM_{10} llegó a $103 \pm 50 \mu g/m^3$, rebasando la norma 17 días entre febrero y mayo y una en diciembre. De acuerdo con las estimaciones propuestas por Pope *et al.* (1992), Dockery *et al.* (1993), Ostro (1993), Dockery y Pope (1994), Schwartz *et al.* (1996) y Ostro y Chestnut (1998), en estos días, los índices de mortalidad prematura y diaria pudieron verse incrementados entre 1 y 11 %, los relacionados con causas respiratorias entre 3.4 y 37.4 % y aquellos asociados a problemas cardiovasculares entre 1.8 y 19.8 %.

6.3.4.2. OBSERVACIONES MENSUALES

Debido a que el análisis de los hidrocarburos aromáticos policíclicos se realizó únicamente con los acumulados mensuales, es importante conocer la relación de las concentraciones mensuales de PM_{10} y de MOE con respecto a los promedios mensuales de temperatura, presión, humedad relativa y velocidad del viento y la suma mensual de la lluvia.

La figura 30 muestra que la correlación entre los promedios mensuales de PM_{10} y MOE durante 1998, fue igual a 0.937 ($p < 0.001$). Lo que establece una correlación constante a través del año.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

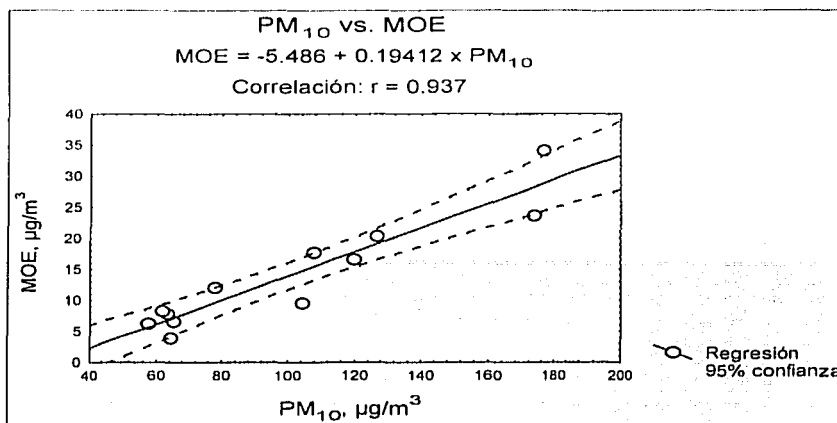


Figura 30. Correlación entre los promedios aritméticos mensuales de PM₁₀ y MOE en condiciones de referencia durante 1998 en el suroeste de la Ciudad de México.

Las gráficas de la figura 31, ilustran el comportamiento durante 1998 de los promedios mensuales de cuatro variables meteorológicas y la suma de la lluvia.

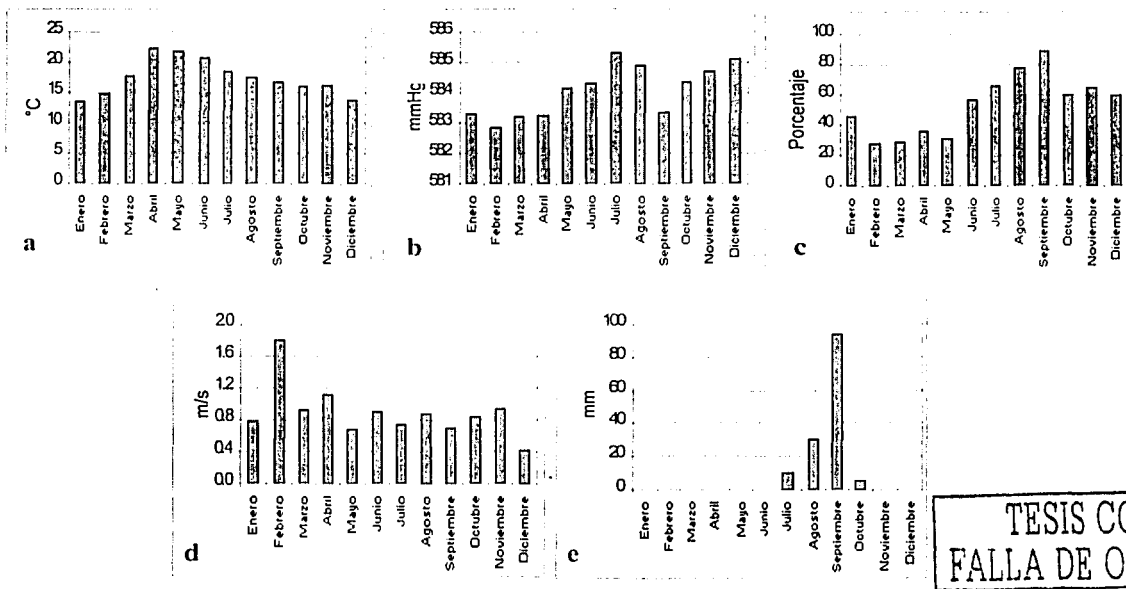


Figura 31. Comportamiento anual durante 1998 de los promedios mensuales de: a. Temperatura, b. Presión atmosférica, c. Humedad relativa y d. Velocidad del viento y e. Suma por mes de la lluvia.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La **tabla XXII**, muestra los promedios aritméticos mensuales de cuatro variables meteorológicas y de la suma de la lluvia, los promedios aritméticos de las concentraciones de PM_{10} y MOE, el porcentaje de MOE y las correlaciones entre estas variables.

Tabla XXII. Relación entre los promedios mensuales de cuatro variables meteorológicas y la suma mensual de la lluvia con las concentraciones mensuales de PM_{10} y MOE y el % de MOE.

Mes	Temperatura °C	Presión mmHg	Humedad relativa, %	Lluvia ¹ mm	Velocidad viento, m/s	PM_{10} $\mu\text{g}/\text{m}^3$	MOE $\mu\text{g}/\text{m}^3$	MOE %
Enero	13.6	583.3	45.9	0.000	0.8	78	12.0	16.0
Febrero	14.8	582.8	27.8	0.000	1.8	108	17.5	15.4
Marzo	17.9	583.2	28.6	0.000	0.9	127	20.1	16.7
Abril	22.3	583.3	36.1	0.000	1.1	174	23.4	13.1
Mayo	21.7	584.2	31.3	0.000	0.7	177	33.8	18.0
Junio	20.7	584.3	56.9	0.000	0.9	104	9.5	8.8
Julio	18.5	585.3	65.9	10.160	0.7	64	3.9	6.2
Agosto	17.6	584.9	78.2	30.480	0.9	65	6.5	10.1
Septiembre	16.8	583.4	89.1	93.980	0.7	63	7.8	13.4
Octubre	15.9	584.3	60.4	5.080	0.8	57	6.2	10.6
Noviembre	16.3	584.7	65.2	0.000	0.9	62	8.3	13.5
Diciembre	13.7	585.1	60.1	0.000	0.4	120	16.3	13.7
Promedio	17.5	584.1	53.8	139.7 ¹	0.9	100	13.8	13.0

r, con PM_{10}	0.573	-0.323	-0.731	-0.394	0.094
p	n.s.	n.s.	p<0.01	n.s.	n.s.

r, con MOE	0.415	-0.396	-0.766	-0.349	0.104
p	n.s.	n.s.	p<0.01	n.s.	n.s.

r, con %MOE	-0.142	-0.613	-0.590	-0.120	0.129
p	n.s.	p<0.05	p<0.05	n.s.	n.s.

¹ – Suma de valores.
r – Coeficiente de correlación.
p – Probabilidad de error.
n.s. – No significativo, p>0.05.

A diferencia de los resultados presentados en la **tabla XX**, los promedios mensuales de las concentraciones de PM_{10} , MOE y el porcentaje de MOE, mostraron correlaciones inversamente proporcionales y significativas con la humedad relativa, además de que esta última también lo hizo con la presión atmosférica. Sin embargo la ausencia de correlación entre las observaciones individuales de PM_{10} con la humedad relativa sugiere que esta asociación no es de "causa y efecto", es decir, que la relación podría ser espuria y pudiese haber uno o más factores externos que la favorezcan. Para ello, se deberán hacer más mediciones para observar si la estacionalidad a través del año, durante varios años, explica significativamente esta asociación.

6.4. EVALUACIÓN TÉCNICA DEL MÉTODO PARA DETERMINAR HAP

6.4.1. CALIFICACIÓN DEL CG-EM

6.4.1.1. CURVA DE CALIBRACIÓN

En este trabajo se analizaron 20 HAP que incluyen 19 HAP considerados por el método TO-13A de la Agencia de Protección Ambiental de los EUA como contaminantes prioritarios debido a sus efectos potencialmente mutagénicos y cancerígenos (EPA 1999b). La **figura 32** muestra el cromatograma de los 20 HAP más 5 HAP deuterados inyectados en el modo de monitoreo del ión seleccionado "SIM" a una concentración entre 3500 y 4500 pg/ μ L, obtenido del análisis realizado en el CG-EM-Agilent. Los tiempos de retención de la **tabla XXIII** indican el orden de elución de los HAP. Los iones utilizados para su identificación se indicaron en la **tabla V**.

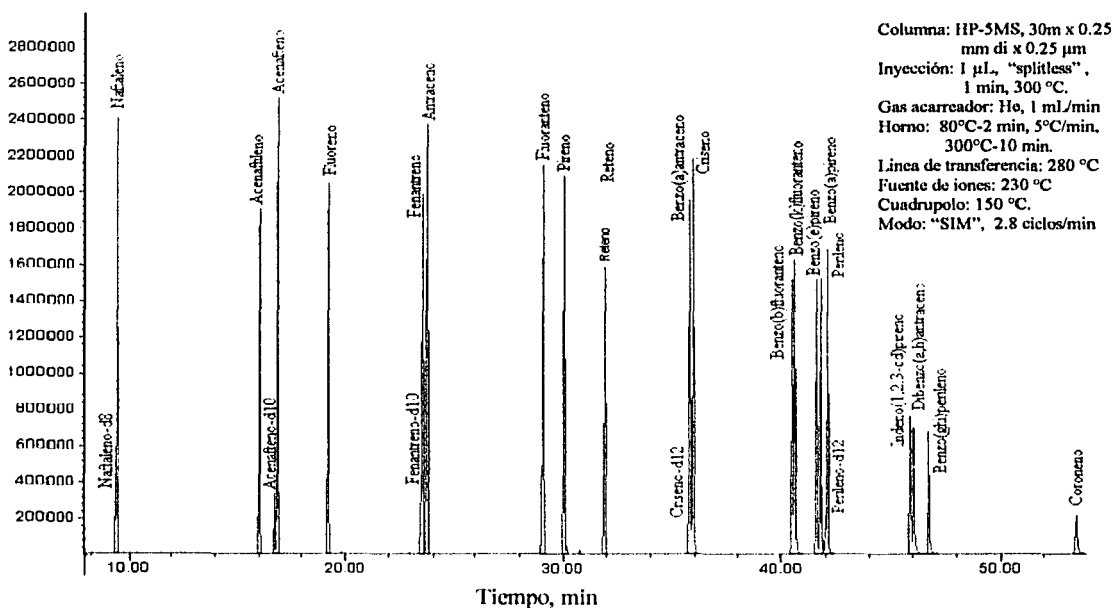


Figura 32. Cromatograma de 20 HAP más 5 HAP deuterados inyectados en "SIM" analizados en el CG-EM. Los tiempos de retención se indican en la **tabla XXIII**.

La **tabla XXIII** muestra los coeficientes de correlación de las curvas de calibración (relación de áreas vs relación de concentraciones) de las ocho diluciones (10 a 4500 pg/ μ L) ($p < 0.001$) así como los coeficientes de determinación. El análisis de varianza fue significativo ($p < 0.001$) para todos los 20 compuestos, sugiriendo que el modelo lineal propuesto por la regresión fue el adecuado para la cuantificación de los HAP en las muestras del NIST empleadas en la evaluación de la técnica del método.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla XXIII. Tiempos de retención y coeficientes de correlación y de determinación de la curva de calibración realizada en el CG-EM.

No.	HAP	tr, min	r	r ²
I	Naftaleno-d8	8.96	e.i.	e.i.
1	Naftaleno*	9.02	0.999	0.998
2	Acenaftileno	15.46	1.000	0.999
II	Acenafteno-d10	16.18	e.i.	e.i.
3	Acenafteno	16.31	0.999	0.999
4	Fluoreno	18.61	0.999	0.999
III	Fenantreno-d10	22.89	e.i.	e.i.
5	Fenantreno	22.93	0.999	0.999
6	Antraceno	23.13	1.000	0.999
7	Fluoranteno	28.45	0.997	0.994
8	Pireno	29.41	0.997	0.994
9	Reteno	31.29	0.999	0.999
10	Benzo(a)antraceno	35.11	0.999	0.998
IV	Criseno-d12	35.17	e.i.	e.i.
11	Criseno	35.28	0.998	0.996
12	Benzo(b)fluoranteno	39.85	0.999	0.999
13	Benzo(k)fluoranteno	39.95	0.999	0.999
14	Benzo(e)pireno	40.89	1.000	0.999
15	Benzo(a)pireno	41.08	0.999	0.998
V	Perileno-d2	41.32	e.i.	e.i.
16	Perileno	41.41	0.999	0.998
17	Indeno(1,2,3-cd)Pireno	45.21	0.999	0.997
18	Dibenzo(a,h)antraceno	45.38	0.999	0.997
19	Benzo(ghi)perileno	46.01	0.998	0.995
20	Coroneno	52.21	0.996	0.993

- Ig - Sólo se trabajó con seis diluciones en el rango 50-4500 pg/μL.

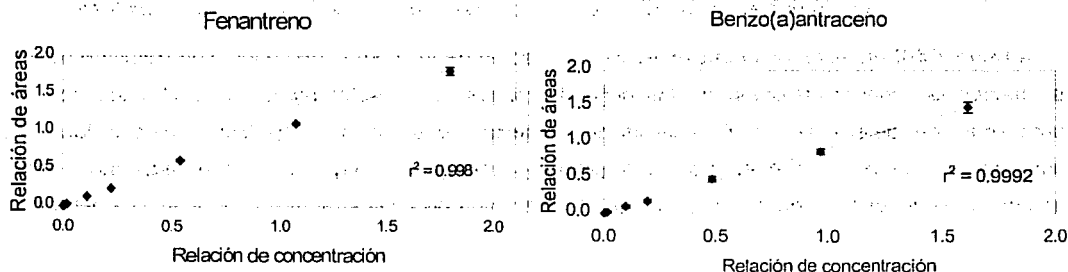
tr - Tiempo de retención.

r - Coeficiente de correlación.

r² - Coeficiente de determinación.

e.i. - Estándar interno.

Las gráficas de la figura 33, ilustran cuatro ejemplos de curvas de calibración, donde se observa la linealidad del detector para estos HAP, así como el incremento de la varianza en la respuesta conforme aumenta la concentración. Esto sugirió el empleo de la regresión ponderada para la cuantificación de todos los HAP en el polvo de referencia del NIST.



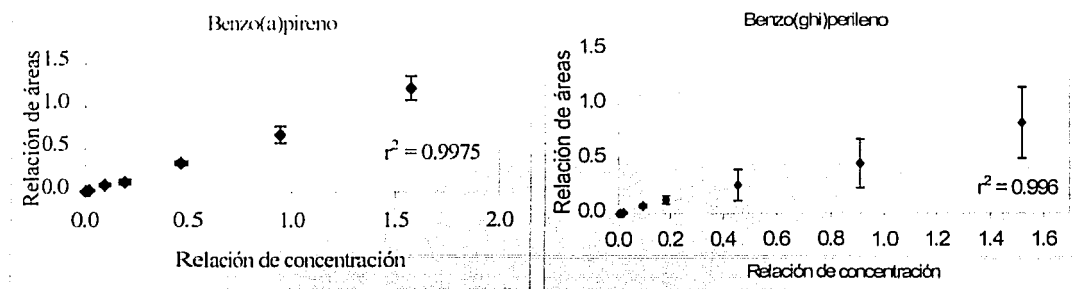


Figura 33. Curvas de calibración de cuatro HAP con diferente número de anillos

6.4.1.2. CRITERIO TÉCNICO ACEPTABLE

6.4.1.2.1. FACTORES DE RESPUESTA RELATIVOS MÍNIMOS ACEPTABLES

De acuerdo con la ecuación 18, se calculó el F_{RR} de la 4a. dilución (400-600 pg/ μ L) de la curva de calibración y se compararon con aquellos establecidos por el método TO13A de la EPA (1999b) (Tabla VI). La tabla XXIV y la figura 34 ilustran esta analogía.

Tabla XXIV. Comparación de los factores de respuesta relativos establecidos por el método TO13A de la EPA y los obtenidos de la 4a. dilución (400-600 pg/ μ L) de la curva de calibración.

No.	HAP	F_{RR} mínimo EPA (1999b)	F_{RR} calculado	DE del F_{RR} calculado
1	Naftaleno	0.70	1.05	0.09
2	Acenaftileno	1.30	1.62	1.15
3	Acenafteno	0.80	1.13	0.07
4	Fluoreno	0.90	1.34	0.11
5	Fenantreno	0.70	1.14	0.13
6	Antraceno	0.70	1.23	0.19
7	Fluoranteno	0.60	1.14	0.10
8	Pireno	0.60	1.24	0.12
9	Reteno	n.r.	0.42	0.07
10	Benzo(a)antraceno	0.80	1.00	0.07
11	Criseno	0.70	1.19	0.17
12	Benzo(b)fluoranteno	0.70	1.05	0.20
13	Benzo(k)fluoranteno	0.70	1.08	0.19
14	Benzo(e)pireno	n.r.	1.05	0.09
15	Benzo(a)pireno	0.70	0.85	0.17
16	Perileno	0.50	1.02	0.07
17	Indeno(1,2,3-cd)Pireno	0.40	0.98	0.14
18	Dibenzo(a,h)antraceno	0.50	0.86	0.21
19	Benzo(ghi)perileno	0.50	0.97	0.12
20	Coroneno	0.70	0.60	0.18

F_{RR} - Factor de respuesta relativo promedio de las ocho diluciones

DE - Desviación estándar

n.r. - No reportados

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

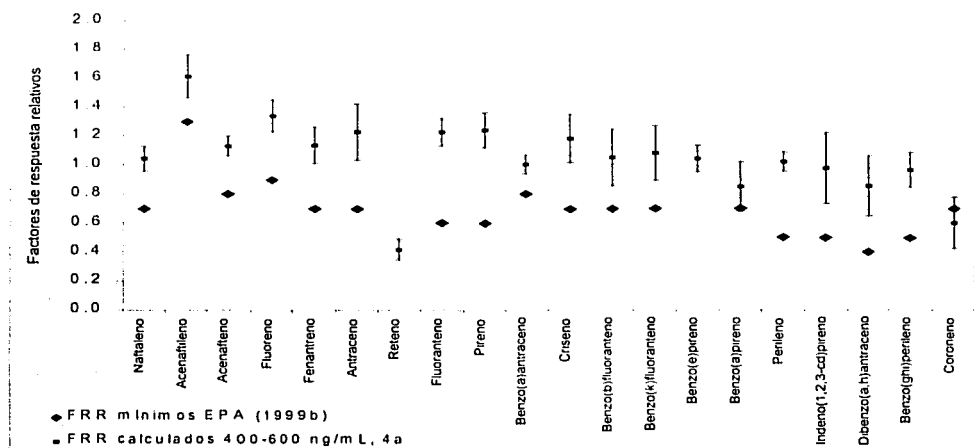


Figura 34. Comparación de los 20 F_{RR} calculados de la 4a. dilución de la curva de calibración y los indicados en el método TO13A de la EPA (1999b).

De los 20 HAP analizados, sólo el coroneno no cumplió con el promedio de la respuesta mínima requerida para analizarlo en el CG-EM en el rango de 400 a 600 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$. Sin embargo, el F_{RR} se encuentra dentro de la variación de la respuesta. El reteno y el benzo(e)pireno no son descritos en el método de la EPA y los 17 HAP restantes si cumplieron este criterio, lo que hace al acoplamiento gases-masas empleado en este trabajo adecuado para el análisis.

6.4.1.2.2. REPRODUCIBILIDAD DE LOS FACTORES DE RESPUESTA RELATIVOS

La tabla XXV y la figura 35, muestran que la variación de los F_{RR} en el intervalo de 40 a 2800 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$, no rebasó el 30 % señalado por la EPA (1999b) como límite máximo, con excepción del coroneno. Los 20 F_{RR} fueron significativos a $p < 0.0001$, no así los interceptos ($p > 0.05$), por lo que este último puede ser considerado igual a cero, en la regresión de la curva de calibración.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla XXV. Factores de respuesta relativos promedios en el intervalo de 40 a 2800 $\text{pg}/\mu\text{L}$.

No.	HAP	F_{RR} promedio en el intervalo de 40 a 2800 $\text{pg}/\mu\text{L}$	% CV
1	Naftaleno	1.03	6.82
2	Acenaftileno	1.47	8.98
3	Acenafteno	1.07	4.13
4	Fluoreno	1.23	5.18
5	Fenantreno	1.18	12.26
6	Antraceno	1.08	11.38
7	Fluoranteno	1.14	8.46
8	Pireno	1.19	12.10
9	Reteno	0.37	10.15
10	Benzo(a)antraceno	0.93	6.82
11	Criseno	1.13	8.51
12	Benzo(b)fluoranteno	0.96	9.17
13	Benzo(k)fluoranteno	0.96	9.01
14	Benzo(e)pireno	0.99	3.91
15	Benzo(a)pireno	0.82	14.47
16	Perileno	0.92	6.29
17	Indeno(1,2,3-cd)Pireno	0.79	19.32
18	Dibenzo(a,h)antraceno	0.66	24.38
19	Benzo(ghi)perileno	0.81	12.50
20	Coroneno	0.53	34.38

F_{RR} - Factor de respuesta relativo.

% CV - Coeficiente de variación de los F_{RR} .

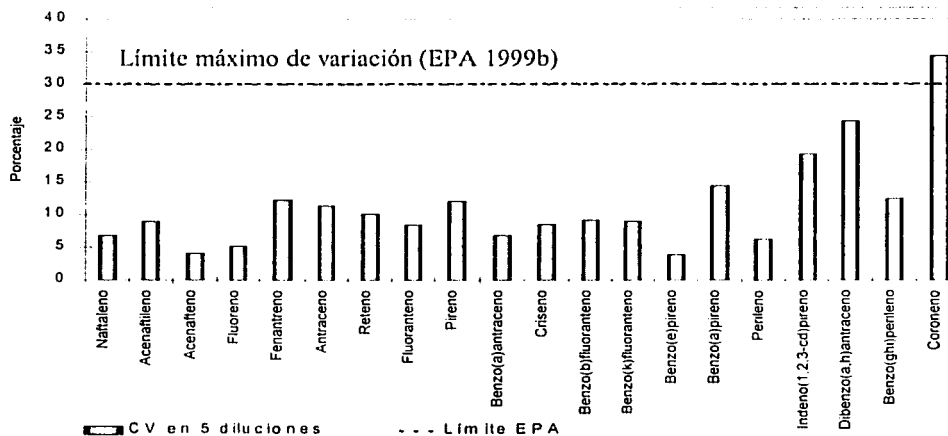


Figura 35. Coeficientes de variación de los 20 F_{RR} en el intervalo de trabajo indicado por EPA (1999b) (40 a 2800 $\text{pg}/\mu\text{L}$).

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

6.4.1.2.3. LÍMITES DE DETECCIÓN Y DE CUANTIFICACIÓN INSTRUMENTAL

La tabla XXVI señala los límites de detección del CG-EM para 20 HAP, que oscilaron entre 2 y 34 pg/ μ L, mientras que los de cuantificación se encontraron entre 7 y 157 pg/ μ L.

Tabla XXVI. Límites de detección y cuantificación instrumental para 20 HAP, en pg/ μ L.

No.	HAP	Límite de detección	Límite de cuantificación
1	Naftaleno	7	157
2	Acenaftileno	6	24
3	Acenafteno	2	7
4	Fluoreno	11	36
5	Fenantreno	4	14
6	Antraceno	15	51
7	Fluoranteno	10	33
8	Pireno	7	23
9	Reteno	5	10
10	Benzo(a)antraceno	11	37
11	Criseno	13	41
12	Benzo(b)fluoranteno	14	46
13	Benzo(k)fluoranteno	3	10
14	Benzo(e)pireno	4	14
15	Benzo(a)pireno	2	7
16	Perileno	34	114
17	Indeno(1,2,3-cd)Pireno	11	35
18	Dibenzo(a,h)antraceno	9	28
19	Benzo(ghi)perileno	9	28
20	Coroneno	19	65

6.4.2. EVALUACIÓN DEL MÉTODO ANALÍTICO

6.4.2.1. DETERMINACIÓN DE LOS HAP EN EL POLVO DE REFERENCIA DEL INSTITUTO NACIONAL DE ESTÁNDARES Y TECNOLOGÍA (NIST) Y PORCENTAJES DE RECUPERACIÓN

Las concentraciones de los HAP obtenidos del polvo del NIST, fueron determinadas con los promedios de las seis observaciones realizadas en el intervalo de 47 a 147 mg, toda vez que el análisis de varianza demostró que el estadístico "F" no fue significativo para ninguno de los compuestos.

La concentración de los HAP reportados por el NIST, los obtenidos por el método empleado en este trabajo, los porcentajes de recuperación promedio de las seis determinaciones y las incertidumbres asociadas a la medición, se presentan en la tabla XXVII y en la figura 36a.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla XXVII. Eficiencia en la extracción de los HAP por el método empleado en este trabajo e incertidumbres asociadas a la medición.

HAP	Valores certificados NIST ^a , ng/mg	± Inc. ^b ng/mg	Valores obtenidos ^c ng/mg	± Inc. Promedio ^d ng/mg	% Rec. ^e	% Inc. Rec. ^f
Naftaleno	n.r.	n.r.	0.448	0.013	n.c.	n.c.
Acenafileno	n.r.	n.r.	0.196	0.006	n.c.	n.c.
Acenafteno	n.r.	n.r.	0.102	0.011	n.c.	n.c.
Fluoreno ¹	0.230 ^g	0.025 ^g	0.139	0.010	60.6	5.2
Fenantreno ¹	4.140	0.185	1.960	0.044	47.3	1.4
Antraceno	0.432	0.041	0.389	0.027	90.1	7.2
Reteno	n.r.	n.r.	0.143	0.009	n.c.	n.c.
Fluoranteno ¹	6.450	0.090	4.001	0.090	62.0	0.7
Pireno ¹	5.290	0.125	3.117	0.137	58.9	1.4
Benzo(a)antraceno ²	2.210	0.037	1.696	0.077	76.8	3.5
Criseno ¹	3.049	0.030	2.510	0.049	82.3	1.6
Benzo(b)fluoranteno ²	6.450	0.320	4.547	0.116	70.5	2.3
Benzo(k)fluoranteno ¹	1.913	0.016	1.425	0.054	74.5	2.8
Benzo(e)pireno ¹	3.090	0.095	2.278	0.017	73.7	1.1
Benzo(a)pireno ¹	2.509	0.044	1.876	0.076	74.8	3.1
Perileno ³	0.646	0.038	0.464	0.064	71.8	10.0
Indeno(1,2,3-cd)pireno ²	3.180	0.360	2.555	0.147	80.4	6.0
Dibenzo(a,h)antraceno ²	0.288	0.012	0.446	0.038	154.9	13.3
Benzo(ghi)perileno ²	4.010	0.455	3.578	0.105	89.2	4.9
Coroneno	n.r.	n.r.	5.730	0.770	n.c.	n.c.

^a - Promedio de seis extracciones de 15 g cada una de polvo del NIST, en Soxhlet con 250 mL de hexano:acetona (1:1) durante 20 h (NIST 1998).

^b - Incertidumbres indicadas en el certificado del NIST (1998) corregidas al 68 %.

^c - Promedio de seis extracciones de polvo del NIST en el intervalo de 47 a 147 mg. En ultrasonido con 210 mL de diclorometano durante 1.5 h (punto 5.4.2.1.).

^d - Incertidumbre promedio de seis extracciones.

^e - Porcentaje de la recuperación promedio de seis extracciones (punto 5.4.2.2.).

^f - Incertidumbre asociada al porcentaje de recuperación.

^g - Valores de referencia debido a que no han sido confirmados por más de una técnica analítica que se requiere para la certificación (NIST 1998).

¹ - $p < 0.001$, ² - $p < 0.01$, ³ - $p < 0.05$ - significativamente diferente del valor de referencia certificado por NIST.

n.r. - No reportado

n.c. - No calculado.

Como se puede apreciar, el certificado del NIST no incluye a naftaleno, acenafileno, acenafteno, reteno y coroneno analizados en este trabajo. Al aplicar la prueba de "t de Student" descrita por Miller y Miller (1993), para comparar los promedios obtenidos con los valores reportados por el NIST, sólo el antraceno no mostró diferencias significativas ($p > 0.05$), lo que indica que para este HAP el método ofrece buena recuperación. Sin embargo, el resto de los HAP si las mostraron (indicadas en el pie de la tabla anterior) con respecto a los valores señalados por el NIST. Estas diferencias probablemente sean debidas por una parte al efecto matriz de las partículas suspendidas a causa de su tamaño y morfología, así como a la presencia de otros compuestos orgánicos e inorgánicos sobre su superficie (Fith y Smith 1979, Griest *et al.* 1980, Lee y Schuetzle 1983) y por otra, al procedimiento de eliminación del disolvente al momento de concentrar los extractos orgánicos en el rota-evaporador en el que pudieran perderse a causa del vacío.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Sin embargo, el método TO-13A de la EPA (1999b) describe que cualquier procedimiento analítico que ofrezca un porcentaje de recuperación de HAP entre 60 y 120%, se considera como un método adecuado para este tipo de análisis. En este caso, doce de quince compuestos se encontraron dentro de este rango. Sólo fenantreno, pireno y dibenzo(a,h)antraceno, no cumplieron con este criterio (Figura 36b). La recuperación mayor al 100 % del dibenzo(a,h)antraceno sugiere que el método empleado no fue específico para su análisis debido probablemente a la presencia de algún isómero que incrementó su valor en la cuantificación. Esto puede resolverse pasando la muestra a través de una columna con fase reversa por cromatografía de líquidos de alta resolución, recolectar los eluyentes y analizarlos nuevamente en CG-EM.

Se debe tener en cuenta que el material de referencia certificado por el NIST, es un polvo colectado en Washington que contiene partículas suspendidas totales y no únicamente PM₁₀, sin embargo hasta el 2000, era la única matriz estandarizada similar a la analizada en este estudio.

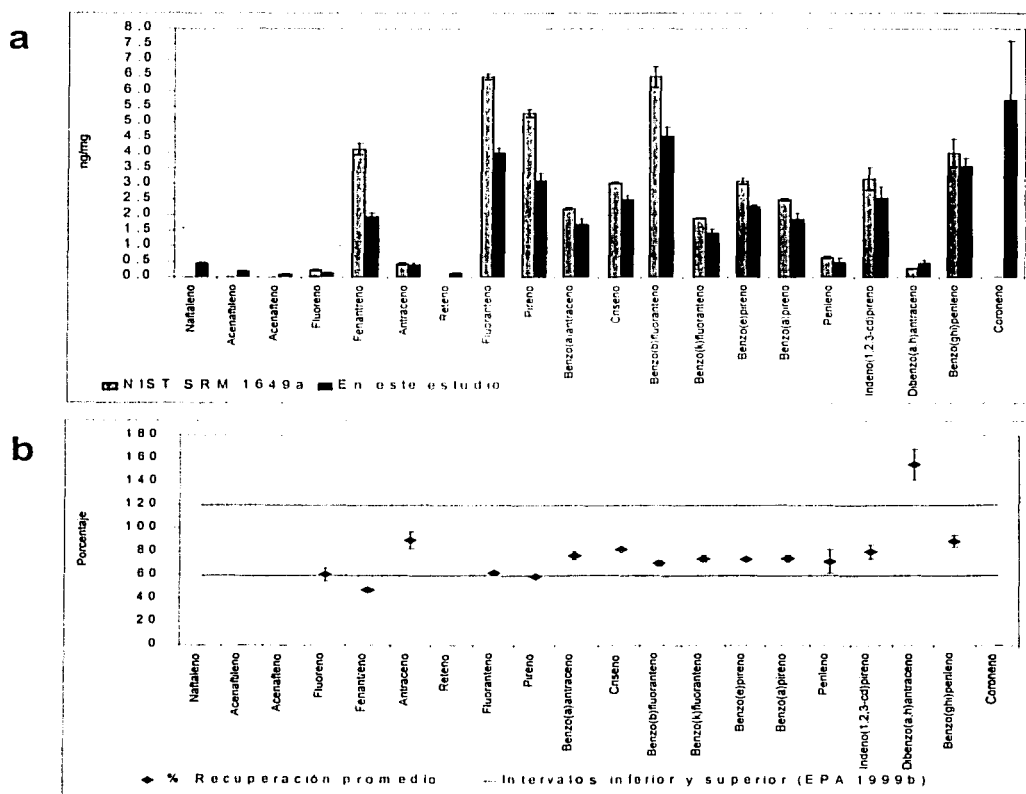


Figura 36. a. Concentraciones de los HAP presentes en el polvo de referencia del NIST. b. Porcentajes de recuperación de los HAP indicados en la tabla XXVII. Las barras indican la incertidumbre de la medición.

Posteriormente, se determinó la reproducibilidad del procedimiento de recuperación en términos de los coeficientes de variación. La **tabla XXVIII** y la **figura 37**, muestran estos resultados; así como las incertidumbres asociadas al método y su contribución porcentual a dicha variación.

Tabla XXVIII. Variación de los porcentajes de recuperación de los HAP en el intervalo de 47 a 147 mg de polvo del NIST SRM 1649a.

HAP	% Rec. ¹	% DE ²	% CV ³	% Inc. ⁴	% CV ⁵
Naftaleno	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
Acenaftileno	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
Acenafteno	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
Fluoreno	60.6	5.4	8.9	5.2	8.6
Fenantreno	47.3	6.1	13.0	1.4	3.0
Antraceno	90.1	10.9	12.1	7.2	8.0
Reteno	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
Fluoranteno	62.0	4.9	8.0	0.7	1.2
Pireno	58.9	4.0	6.8	1.4	2.3
Benzo(a)antraceno	76.8	8.8	11.5	3.5	4.6
Criseno	82.3	10.1	12.3	1.6	2.0
Benzo(b)fluoranteno	70.5	7.4	10.5	2.3	3.3
Benzo(k)fluoranteno	74.5	10.3	13.9	2.8	3.8
Benzo(e)pireno	73.7	8.5	11.6	1.1	1.5
Benzo(a)pireno	74.8	7.5	10.1	3.1	4.1
Perileno	71.8	6.7	9.4	10.0	13.9
Indeno(1,2,3-cd)pireno	80.4	13.8	17.1	6.0	7.4
Dibenzo(a,h)antraceno	154.9	40.0	25.8	13.3	8.6
Benzo(ghi)perileno	89.2	13.5	15.2	4.9	5.5
Coroneno	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.

¹ - Porcentaje de recuperación promedio de seis extracciones (punto 5.4.2.2.), ² - Desviación estándar porcentual,

³ - Reproducibilidad del método, en términos del coeficiente de variación, ⁴ - Porcentaje promedio de la incertidumbre asociada a la medición, ⁵ - Incertidumbre relativa del método asociada a la medición, n.c. - No calculado.

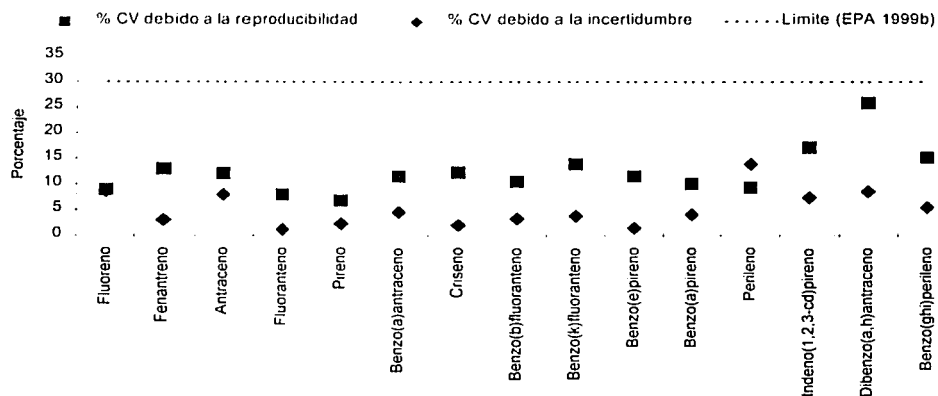


Figura 37. Comparación entre la variación debida a la reproducibilidad del método y la asociada con la incertidumbre de la medición.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La tabla XXVIII y la figura 37 muestran que, a excepción del perileno, la variación debida a la reproducibilidad del método, fue mayor que la provocada por la incertidumbre asociada a la medición. Esto significa, que la reproducibilidad agrupa a la incertidumbre y por lo tanto, con repetir los experimentos, la incertidumbre quedará incluida. Cabe mencionar, que no existe un límite máximo de variación relacionado con los porcentajes de recuperación para este tipo de análisis. Sin embargo, el método TO13A de la EPA (1999b) establece el 30 % como variación máxima para los factores de respuesta relativos durante el análisis de rutina. Si se considera que estos factores son la base para el cálculo de las concentraciones, entonces se podría decir que el método es preciso en un intervalo de trabajo de 47 a 147 mg de polvo extraído.

6.4.2.2. DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE DE PÉRDIDA DE LOS HAP DEBIDO AL PROCESO DE SEQUEDAD

Aunque estos resultados no se consideraron en el procedimiento de cuantificación de los HAP en el aire, se evaluó la cantidad de HAP que se pierde al evaporar el disolvente en la determinación de la MOE. La tabla XXIX y la figura 38 muestran estos resultados.

Tabla XXIX. Pérdida de los HAP debido al proceso de sequedad.

HAP	Valores obtenidos ^a ng/mg	± Inc. Promedio ^b ng/mg	Valores obtenidos seq ^c , ng/mg	± Inc. Promedio ^b ng/mg	% Pérdida ^d	% Incertidumbre ^e
Naftaleno	0.448	0.013	0.335	0.014	25.3	3.8
Acenafileno ^f	0.196	0.006	0.164	0.006	16.2	3.8
Acenafeno	0.102	0.011	0.092	0.011	9.3	14.1
Fluoreno	0.139	0.010	0.135	0.010	3.4	10.3
Fenantreno	1.960	0.044	1.760	0.042	10.2	2.9
Antraceno ^g	0.389	0.027	0.288	0.021	26.0	7.5
Reteno ^f	0.143	0.009	0.097	0.008	32.0	6.8
Fluoranteno	4.001	0.090	3.712	0.071	7.2	2.7
Pireno	3.117	0.137	2.805	0.152	10.0	6.3
Benzo(a)antraceno ^f	1.696	0.077	1.460	0.062	13.9	5.3
Criseno	2.510	0.049	2.192	0.048	12.7	2.6
Benzo(b)fluoranteno	4.547	0.116	3.992	0.122	12.2	3.5
Benzo(k)fluoranteno	1.425	0.054	1.300	0.065	8.8	5.7
Benzo(e)pireno ^f	2.278	0.017	1.934	0.017	15.1	1.0
Benzo(a)pireno ^f	1.876	0.076	1.653	0.084	11.9	5.7
Perileno	0.464	0.064	0.380	0.064	18.1	17.9
Indeno(1,2,3-cd)pireno	2.555	0.147	2.126	0.115	16.8	6.6
Dibenzo(a,h)antraceno	0.446	0.038	0.389	0.035	12.9	10.8
Benzo(ghi)perileno ^f	3.578	0.105	2.903	0.096	18.9	3.6
Coroneno ^f	5.730	0.770	4.083	0.600	28.7	14.2

^a - Promedio de seis extracciones de polvo del NIST en el intervalo de 47 a 147 mg. En ultrasonido con 210 mL de diclorometano durante 1.5 h (punto 5.4.2.1.).

^b - Incertidumbre promedio asociada a la medición.

^c - Promedio de seis extracciones de polvo del NIST en el intervalo de 47 a 147 mg. En ultrasonido con 210 mL de diclorometano durante 1.5 h. Llevado a sequedad con nitrógeno y resuspendido nuevamente en tolueno (punto 5.4.2.3.).

^d - Porcentaje de pérdida promedio de seis determinaciones.

^e - Incertidumbre del porcentaje de pérdida.

^f - $p < 0.05$. ^g - $p < 0.01$ - La prueba de "U" de Mann Whitney demostró que las concentraciones de los HAP fueron significativamente diferentes entre ambos procedimientos.

Al aplicar la prueba no paramétrica de Mann-Whitney, ocho de veinte HAP mostraron diferencias significativas entre los extractos orgánicos no llevados a sequedad con respecto a los que se sometieron al flujo con nitrógeno. Siendo superior la concentración de HAP en los extractos orgánicos no llevados a sequedad. Sin embargo, para estos ocho HAP, la evaporación del diclorometano representa una fuerte disminución en su concentración, aunado a la gran incertidumbre que representa esta determinación.

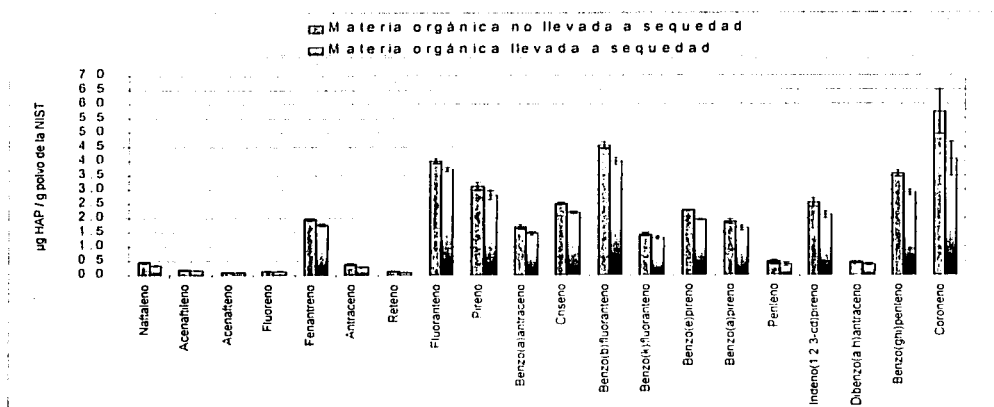


Figura 38. Comparación de las concentraciones de los HAP en el polvo del NIST, en el extracto orgánico no llevado a sequedad con respecto al que se secó.

6.4.2.3. LÍMITES DE DETECCIÓN Y DE CUANTIFICACIÓN DEL MÉTODO

Los límites de detección y de cuantificación en el aire se obtuvieron con base en los determinados en el CG-EM. La tabla XXX muestra estos resultados.

Tabla XXX. Límites de detección y cuantificación de los HAP en el aire, en $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

No.	HAP	Límite de detección	Límite de cuantificación
1	Naftaleno	n.c.	n.c.
2	Acenafileno	n.c.	n.c.
3	Acenafteno	n.c.	n.c.
4	Fluoreno	14	49
5	Fenantreno	7	23
6	Antraceno	12	42
7	Fluoranteno	8	17
8	Pireno	15	49
9	Reteno	11 ¹	36 ¹
10	Benzo(a)antraceno	12	40
11	Criseno	13	41
12	Benzo(b)fluoranteno	16	54
13	Benzo(k)fluoranteno	3	11
14	Benzo(e)pireno	5	16

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

15	Benzo(a)pireno	3	7
16	Perileno	39	130
17	Indeno(1,2,3-cd)Pireno	11	35 ²
18	Dibenzo(a,h)antraceno	9 ²	28
19	Benzo(ghi)perileno	8	26
20	Coroneno	17 ³	60 ³

¹ - Calculado con base al porcentaje de recuperación del fenantreno.

² - Calculado con base al porcentaje de recuperación del indeno(1,2,3-cd)pireno.

³ - Calculado con base al porcentaje de recuperación del benzo(ghi)perileno.

n.c. - No calculado.

6.5. IDENTIFICACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE LOS HAP

El aerosol atmosférico generalmente incluye a cientos de compuestos orgánicos, en que aproximadamente el 10 % puede ser identificado por diferentes métodos analíticos. Algunos de los principales problemas involucrados en la especiación del carbón orgánico particulado son: el conocer con precisión las pérdidas y las transformaciones de las especies durante el muestreo. La relación entre la cantidad de carbón grafitico y las sustancias orgánicas y la adsorción de los compuestos orgánicos en fase gaseosa sobre otros sustratos ya presentes (McMurry 2000).

En la revisión llevada a cabo por Graedel *et al.* (1986), se menciona la presencia de 2,800 compuestos en la atmósfera, donde el 25 % fueron hidrocarburos, el 29.3 % constituía la mezcla de éteres, alcoholes, cetonas, aldehídos y derivados de ácidos, el 3 % de heterocíclicos con oxígeno, el 13 % de compuestos con nitrógeno y el 7.6 % de halogenados. Lo anterior muestra la complejidad de la atmósfera y el reto que representa llevar a cabo la elucidación de los compuestos orgánicos semivolátiles adsorbidos a las partículas atmosféricas.

6.5.1. CONDICIONES DE OPERACIÓN DEL CG-EM

La tabla XXXI muestra los coeficientes de correlación de las curvas de calibración para cada uno de los 20 estándares analizados en el CG-EM-Varian en el modo de "scan" completo en el rango de 420 a 13500 ng/mL. Todos los coeficientes fueron significativos ($p < 0.001$), al igual que el análisis de varianza (F , $p < 0.0001$), lo que significa que todos los modelos lineales propuestos por la regresión son adecuados para la cuantificación.

Tabla XXXI. Coeficientes de correlación determinados en el CG-EM.

No.	HAP	Ión principal	Coefficiente de correlación, r	Coefficiente de determinación, r ²
1	Naftaleno	128	0.999	0.998
2	Acenaftileno	152	0.999	0.998
3	Acenafteno	154	0.998	0.996
4	Fluoreno	166	0.999	0.998
5	Fenantreno	178	0.999	0.997
6	Antraceno	178	0.998	0.996
7	Fluoranteno	202	0.999	0.997

8	Pireno	202	0.998	0.996
9	Reteno	234	0.999	0.998
10	Benzo(a)antraceno	228	0.999	0.998
11	Criseno	228	0.999	0.999
12	Benzo(b)fluoranteno	252	1.000	0.999
13	Benzo(k)fluoranteno	252	0.999	0.999
14	Benzo(e)pireno	252	0.999	0.999
15	Benzo(a)pireno	252	0.999	0.998
16	Perileno	252	0.998	0.996
17	Indeno(1,2,3-cd)Pireno	276	0.999	0.997
18	Dibenzo(a,h)antraceno	278	0.999	0.998
19	Benzo(ghi)perileno	276	0.999	0.998
20	Coroneno	300	0.978	0.956

6.5.2. DETERMINACIÓN MENSUAL DE LOS HAP EN EL SUROESTE DE LA CIUDAD DE MÉXICO DURANTE 1998

6.5.2.1. EN EL ACUMULADO MENSUAL DE LA MOE

La tabla XXXII y la figura 39, muestran la concentración de los HAP presentes en la MOE durante 1998, así como las incertidumbres asociadas a la medición.

Tabla XXXII. HAP identificados mensualmente durante 1998 en ng HAP / mg de MOE.

HAP	Enero	Inc.	Febrero	Inc.	Marzo	Inc.	Abril	Inc.
Naftaleno*	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	46.4	n.c.
Acenaftileno	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.
Acenafteno*	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.
Fluoreno	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.
Fenantreno	60.5	4.5	35.6	2.7	33.5	2.6	36.1	2.8
Antraceno	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.
Fluoranteno	49.9	5.0	64.2	6.8	65.2	6.9	44.8	4.7
Pireno	102.2	10.0	99.9	10.2	44.4	4.6	105.1	10.8
Reteno ¹	30.9	3.5	68.0	8.0	189.5	22.4	134.9	15.9
Benzo(a)antraceno	57.2	7.0	64.7	8.3	41.6	5.4	35.7	4.6
Criseno	101.3	11.0	112.7	12.7	80.2	9.1	85.7	9.7
Benzo(b+k)fluoranteno	414.8	46.5	374.2	43.8	201.4	23.7	148.7	17.4
Benzo(e)pireno	163.2	16.0	188.1	19.2	103.8	10.7	62.5	6.4
Benzo(a)pireno	108.1	13.4	155.2	20.0	79.0	10.2	37.9	4.9
Perileno	37.9	6.2	15.8	2.7	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.
Indeno(1,2,3-cd)Pireno	292.2	41.6	214.8	31.9	106.8	15.9	150.1	22.3
Dibenzo(a,h)antraceno	i.l.c.	n.c.	i.l.c.	n.c.	i.l.c.	n.c.	i.l.c.	n.c.
Benzo(ghi)perileno	411.8	46.5	328.5	38.7	155.9	18.5	248.0	29.2
Coroneno ²	204.1	25.1	105.0	13.5	n.e.	n.e.	163.0	20.9
Suma	2034.0	87	1826.8	76	1101.2	45	1298.8	52

HAP	Mayo	Inc.	Junio	Inc.	Julio	Inc.	Agosto	Inc.
Naftaleno*	6.2	n.e.	7.8	n.e.	6.8	n.e.	n.e.	n.e.
Acenaftileno	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.
Acenafteno*	n.e.	n.e.	4.8	n.c.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.
Fluoreno	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.
Fenantreno	17.8	1.4	28.1	2.0	84.3	6.6	17.5	1.4
Antraceno	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	12.7	1.4	n.e.	n.e.
Fluoranteno	32.5	3.4	32.5	3.2	142.5	15.1	n.e.	n.e.
Pireno	58.1	5.9	65.3	6.2	437.8	45.1	60.3	6.2
Reteno ¹	89.8	10.5	7.7	0.8	25.2	3.0	14.7	1.7
Benzo(a)antraceno	29.3	3.8	20.3	2.4	99.0	12.7	17.5	2.2
Criseno	55.1	6.2	48.2	5.1	167.4	19.0	28.8	3.3
Benzo(b+k)fluoranteno	97.2	11.4	158.2	17.2	629.1	73.9	133.6	15.6
Benzo(e)pireno	40.9	4.2	80.4	7.7	279.9	28.8	81.9	8.4
Benzo(a)pireno	31.7	4.1	56.7	6.8	161.0	20.8	n.e.	n.e.
Perileno	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.
Indeno(1,2,3-cd)Pireno	58.0	8.6	157.7	21.8	344.4	51.3	103.6	15.4
Dibenzo(a,h)antraceno	i.l.c.	n.c.	i.l.c.	n.c.	i.l.c.	n.c.	i.l.c.	n.c.
Benzo(ghi)perileno	90.2	10.6	245.6	27.0	542.3	64.1	128.4	15.1
Coroneno ²	n.e.	n.e.	241.5	28.9	n.e.	n.e.	48.5	6.2
Suma	606.8	24	1154.8	50	2930.0	128	634.8	30

HAP	Septiembre	Inc.	Octubre	Inc.	Noviembre	Inc.	Diciembre	Inc.
Naftaleno*	n.e.	n.e.	8.9	n.e.	n.e.	n.e.	14.5	n.e.
Acenaftileno	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.
Acenafteno*	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.
Fluoreno	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.
Fenantreno	37.5	2.5	64.3	5.0	56.3	4.3	57.3	4.4
Antraceno	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.
Fluoranteno	44.9	4.2	56.6	6.0	102.6	10.8	90.0	9.5
Pireno	91.5	8.2	139.8	14.3	144.2	14.8	147.5	15.1
Reteno ¹	n.e.	n.e.	19.7	2.3	48.1	5.7	49.9	5.9
Benzo(a)antraceno	78.1	8.8	70.7	9.1	74.2	9.5	55.7	7.1
Criseno	115.1	11.4	118.2	13.4	120.5	13.6	125.4	14.2
Benzo(b+k)fluoranteno	390.2	40.1	528.9	61.9	261.8	30.6	320.9	37.5
Benzo(e)pireno	253.5	22.8	278.2	28.5	144.7	14.8	133.0	13.6
Benzo(a)pireno	167.8	19.0	168.0	21.7	99.7	12.9	78.9	10.2
Perileno	49.1	7.4	n.e.	n.e.	12.1	2.1	12.5	2.1
Indeno(1,2,3-cd)Pireno	306.5	40.0	495.5	73.6	293.8	43.6	271.7	40.3
Dibenzo(a,h)antraceno	i.l.c.	n.c.	i.l.c.	n.c.	i.l.c.	n.c.	i.l.c.	n.c.
Benzo(ghi)perileno	396.1	41.0	809.9	95.4	394.2	46.4	408.9	48.1
Coroneno ²	215.6	24.3	881.5	113.0	232.6	29.8	322.7	41.3
Suma	2145.8	82	3640.3	182	1984.7	83	2088.8	89

HAP	Promedio anual	DE anual	Inc. anual	Mínimo anual	Máximo anual
Naftaleno*	15.1	15.6	n.c.	6.2	46.4
Acenaftileno	n.e.	n.c.	n.e.	n.e.	n.e.
Acenafteno*	4.8	n.c.	n.c.	4.8	4.8
Fluoreno	n.e.	n.c.	n.e.	n.e.	n.e.
Fenantreno	44.1	20.4	1.1	17.5	84.3
Antraceno	12.7	n.c.	0.1	10.3	10.3
Fluoranteno	66.0	33.5	2.1	32.5	142.5
Pireno	124.7	104.6	4.7	44.4	437.8
Reteno ¹	61.7	56.6	2.7	7.7	189.5
Benzo(a)antraceno	53.7	25.2	2.1	17.5	99.0
Criseno	96.6	38.8	3.3	28.8	167.4
Benzo(b+k)fluoranteno	304.9	168.1	11.4	97.2	629.1
Benzo(e)pireno	150.8	83.7	4.9	40.9	279.9
Benzo(a)pireno	104.0	52.1	4.0	31.7	168.0
Perileno	25.5	17.0	0.9	12.1	49.1
Indeno(1,2,3-cd)Pireno	232.9	124.9	11.0	58.0	495.5
Dibenzo(a,h)antraceno	i.l.c.	n.c.	n.c.	i.l.c.	i.l.c.
Benzo(ghi)perileno	346.6	199.0	13.3	90.2	809.9
Coroneno ²	268.3	243.4	11.2	48.5	881.5

DE - Desviación estándar

Inc. - Incertidumbre asociada a la medición.

n.e. - No encontrado

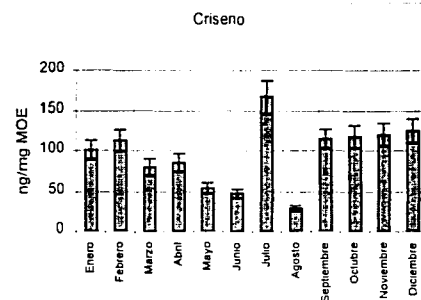
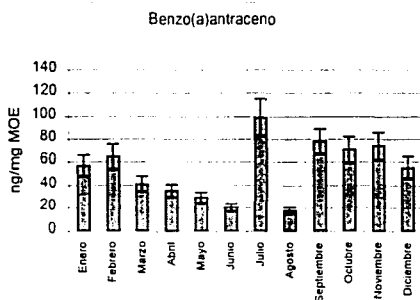
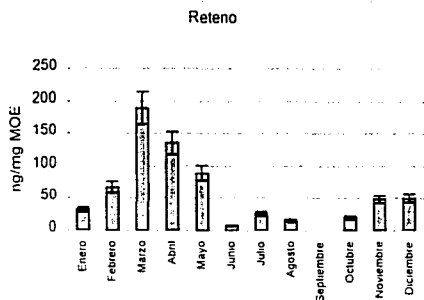
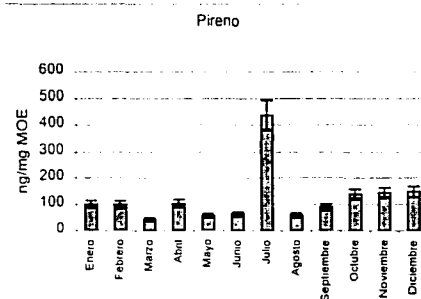
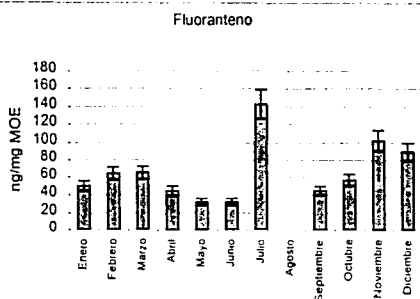
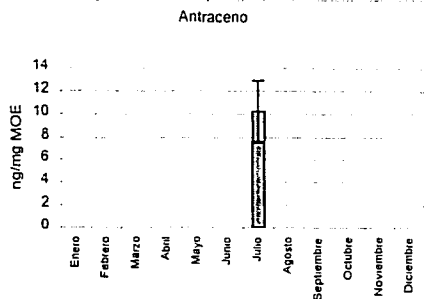
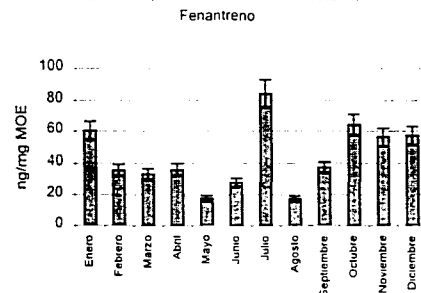
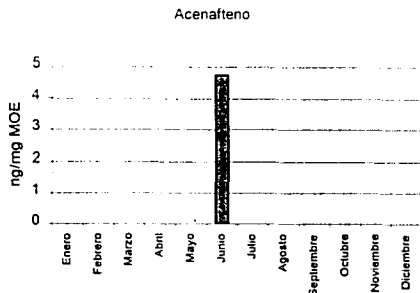
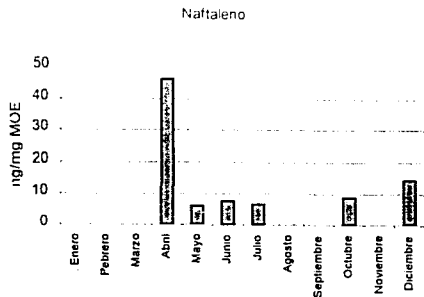
n.c. - No calculado

i.l.c. - Inferior al límite de cuantificación del método.

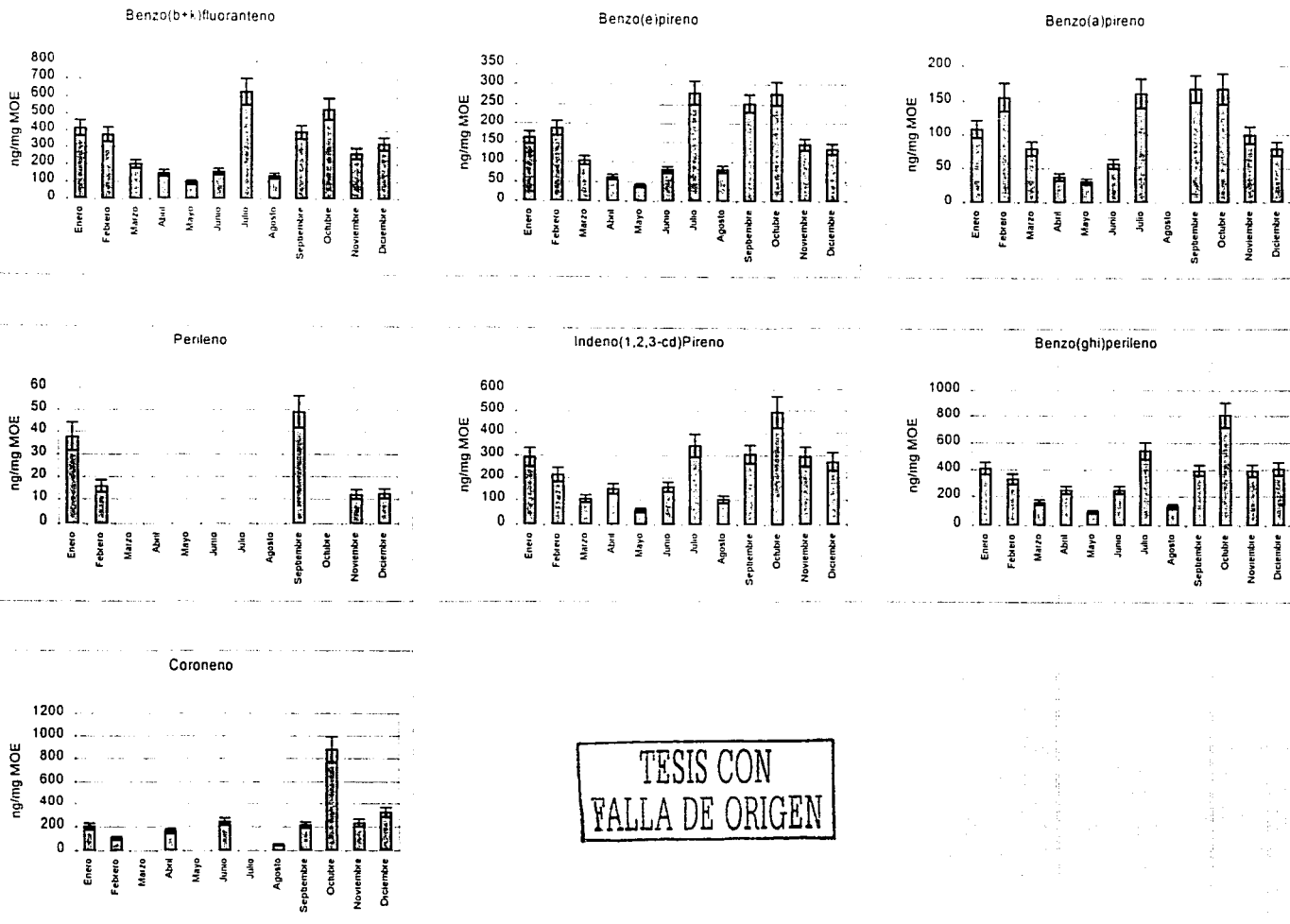
* - No se logró establecer la incertidumbre debido a que el polvo del NIST no describe estos compuestos y por consecuencia no se determinaron los porcentajes de recuperación.

¹ - Debido a que el NIST no describe al reteno, su concentración e incertidumbre, se calcularon considerando el porcentaje de recuperación del fenantreno, ya que éste es el de mayor similitud estructural.

² - Debido a que el NIST no describe al coroneno, su concentración e incertidumbre, se calcularon considerando el porcentaje de recuperación del benzo(ghi)perileno, que es el HAP con el tiempo de retención más cercano.



TESIS CON FALLA DE ORIGEN



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 39. HAP identificados durante 1998 en la MOE. Las barras representan las incertidumbres asociadas a la medición.

De los 20 HAP analizados, sólo se encontraron 17. El acenafteno y el fluoreno estuvieron ausentes en todo el año y el dibenzo(a,h)antraceno no se logró cuantificar por tener concentraciones inferiores a los límites de cuantificación del método, sin embargo, en todos los casos se observó un pico con el área bajo la curva ligeramente superior al del límite de detección del método.

En general, las concentraciones ilustradas en las gráficas de la **figura 39**, presentaron un comportamiento que obedece más bien a la temporada de secas y de lluvias que a la de incendios y no incendios. Julio, mostró que la concentración de los HAP identificados fue elevada en comparación con el resto de los meses de la misma temporada e incluso mayor que en los meses de incendios con excepción de octubre. Este comportamiento fue contrario a lo esperado, ya que la concentración de PM_{10} y MOE en este mes, fueron las menores de todo el año. Posiblemente la presencia de alguna fuente puntual al noroeste del sitio de colecta cuya emisión fue abundante en HAP y escasa en PM_{10} y en materia orgánica de diferente composición, pudiese haber sido la causa de tal anomalía. Por otro lado, se descartó la posibilidad de algún error en el análisis, ya que hubiese ocurrido el mismo comportamiento para todos los HAP identificados, sin embargo, para los HAP de cinco anillo o más, las concentraciones en este mes fueron menores o iguales que en otros meses.

El naftaleno se encontró principalmente en la temporada de incendios, entre 6 y 46 ppm, fue el único HAP que correlacionó de manera significativa ($r=0.963$) con el área afectada por los incendios ($p<0.001$). El acenafteno y el antraceno se hallaron en una sola ocasión en junio y julio, con 5 y 10 ppm, respectivamente. El fenantreno fue mucho más abundante que su isómero (antraceno), oscilando entre 18 y 84 ppm, a través de todo el año.

En el segundo par de isómeros, el fluoranteno (33-143 ppm) tuvo en promedio la mitad de concentración que el pireno (44-438 ppm), sin hallarlo en agosto. El reteno fue el único HAP que presentó en todo el año (con excepción de septiembre) un comportamiento diferente al resto de los HAP, ya que las concentraciones más altas fueron en la temporada de incendios, disminuyendo drásticamente al término de ésta. Sus concentraciones oscilaron entre 8 y 190 ppm. El tercer par de isómeros lo forman el benzo(a)antraceno y el criseno, con el rango de concentraciones entre 18 y 99 ppm y entre 29 y 167 ppm, respectivamente, lo que representa una razón casi del doble criseno/benzo(a)antraceno. La cuarta familia de isómeros tuvieron concentraciones que oscilaron entre 97 y 629 ppm para benzo(b+k)fluoranteno, entre 41 y 280 ppm para benzo(e)pireno, entre 32 y 168 ppm para benzo(a)pireno y entre 12 y 49 ppm para el perileno. Siendo las concentraciones de los primeros del doble que la del benzo(e)pireno, más del doble que la del benzo(a)pireno y aproximadamente doce veces que la del perileno. El benzo(a)pireno no se encontró en agosto y en el resto del año sus concentraciones fueron cerca del 25 % inferiores a la del benzo(e)pireno, pero mayores en cerca de cuatro veces a las del perileno. Mientras que el benzo(e)pireno fue en promedio seis veces mayor que el perileno. Este último HAP se presentó en cuatro meses de la temporada de secas y en un mes de lluvias, sin embargo no se identificó en los meses de mayor afectación forestal. En el quinto y último par de isómeros, el indeno(1,2,3-cd)pireno osciló entre 58 y 496 ppm y el benzo(ghi)perileno entre 90 y 810 ppm. Este último, fue el HAP con la mayor concentración

promedio de todos, representando casi el 25 % más que su isómero. El coroneno, último HAP analizado, tuvo concentraciones entre 49 y 882 ppm y en marzo, mayo y junio no se encontró.

Las gráficas de la **figura 40** ilustran el promedio anual y la suma mensual de los 20 HAP durante 1998.

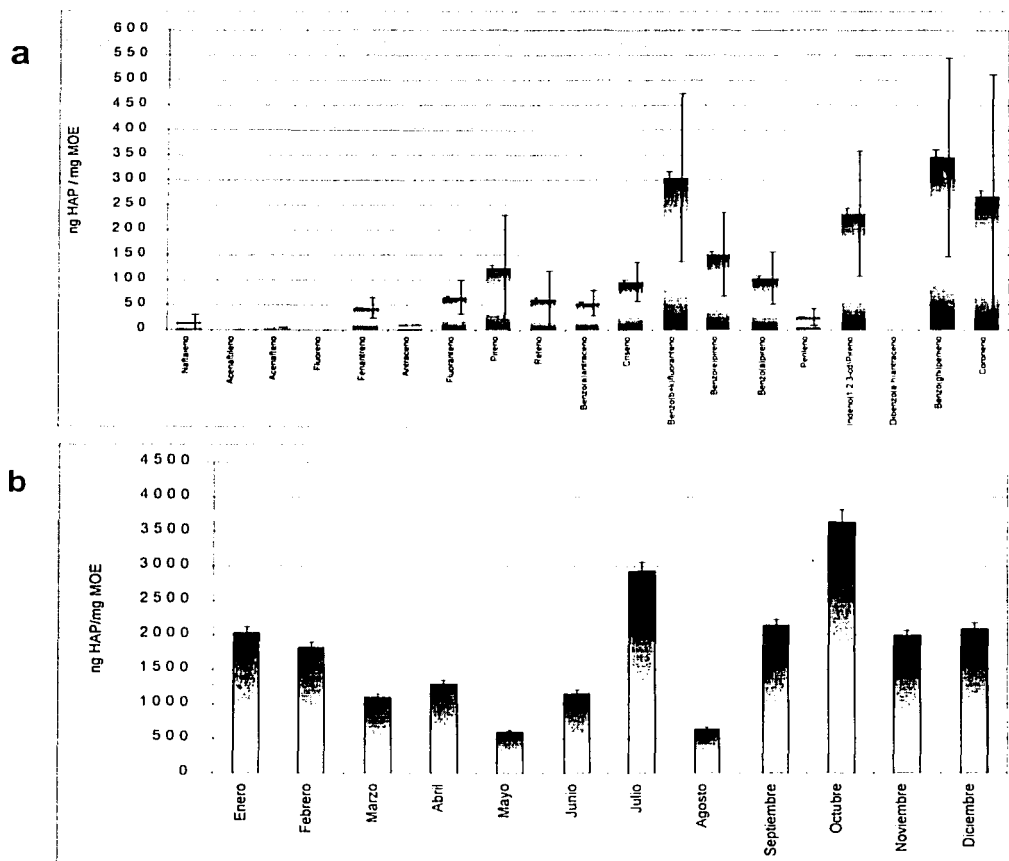


Figura 40. Veinte HAP analizados durante 1998, en ng/mg MOE **a.** Promedio anual, las barras pequeñas indican la incertidumbre de la medición y las grandes, la desviación estándar y **b.** Suma mensual, las barras indican la incertidumbre de la medición.

Al comparar el área quemada (Figura 12) con la concentración de PM_{10} y MOE (Figura 15 y 20, respectivamente), se aprecia, que entre menor cantidad de HAP/mg de MOE hubo en los meses en que los incendios devastaron la mayor parte del área forestal, las concentraciones promedio de PM_{10} y MOE fueron las más altas de todo el año. Lo que sugiere que la principal fuente de emisión de los HAP no fue la combustión vegetal, sino más bien, una fuente de partículas y material orgánico con diferente composición

química. Sin embargo, la gráfica del reteno en la **figura 39**, indica un comportamiento muy similar con el principio y el término de los incendios forestales.

La concentración de HAP por miligamo de MOE superior a las 2000 ppm se encontró principalmente en los meses de secas (con excepción de julio), bajo el siguiente orden: octubre > julio > septiembre ≈ diciembre ≈ enero ≈ noviembre. De 1000 a 2000 ppm, febrero > abril > junio > marzo y con menos de 1000 ppm agosto > mayo. Con una variación a través del año entre 635 y 3640 ppm y cuya distribución no coincide de manera proporcional ni inversa, con las temporadas de lluvias ni de secas.

El benzo(ghi)perileno fue el HAP con la mayor concentración de todos, seguido por los isómeros benzo(b+k)fluoranteno, que superaron las 300 ppm. Coroneno e indeno(1,2,3-cd)pireno, rebasaron las 200 ppm, mientras que benzo(e)pireno > pireno > benzo(a)pireno fueron inferiores a este valor pero superiores a los 100 ppm. Criseno > fluoranteno > reteno > benzo(a)antraceno fueron mayores a 50 ppm y fenantreno > perileno > antraceno > naftaleno y acenafteno inferiores a éstos.

La **tabla XXXIII** y la **figura 41** indican el porcentaje mensual en masa de los 20 HAP con respecto a la MOE total durante 1998, el cual, no rebasó en ningún mes el 0.5 % del total de la materia orgánica adherida a las PM₁₀, lo que expresa la complejidad de su composición. Este valor fue inferior al 5.4% hallado por Didyk *et al.* (2000) en los muestreos de PM₁₀ realizados en Santiago de Chile.

Tabla XXXIII. Porcentaje en masa de 20 HAP con respecto a la cantidad mensual de MOE durante 1998.

Mes	% HAP/MOE	Mes	% HAP/MOE
Enero	0.22	Julio	0.33
Febrero	0.20	Agosto	0.07
Marzo	0.12	Septiembre	0.24
Abril	0.14	Octubre	0.40
Mayo	0.07	Noviembre	0.22
Junio	0.13	Diciembre	0.23

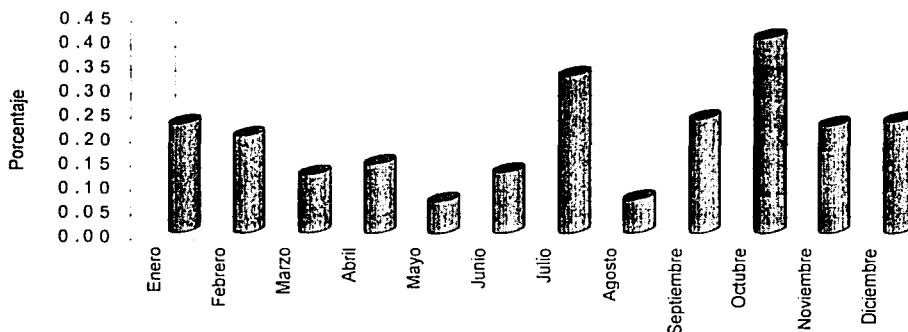


Figura 41. Porcentaje mensual en masa de 20 HAP con respecto al total de MOE durante 1998.

6.5.2.2. EN LA ATMÓSFERA

Para indicar la concentración de estos compuestos en el aire y compararlos con otros estudios, los ng/m^3 son las unidades que mejor los representan. La **tabla XXXIV** y las gráficas de la **figura 42**, ilustran el comportamiento de su concentración en la atmósfera del suroeste de la Ciudad de México durante 1998.

Tabla XXXIV. HAP identificados mensualmente durante 1998 en ng HAP / m^3 de aire.

HAP	Enero	Inc.	Febrero	Inc.	Marzo	Inc.	Abril	Inc.
Naftaleno*	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	0.94	n.c.
Acenaftileno	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.
Acenafteno*	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.
Fluoreno	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.
Fenantreno	0.72	0.05	0.62	0.05	0.68	0.05	0.73	0.06
Antraceno	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.
Fluoranteno	0.59	0.06	1.11	0.12	1.32	0.14	0.91	0.10
Pireno	1.21	0.12	1.73	0.18	0.90	0.09	2.13	0.22
Reteno ¹	0.37	0.04	1.18	0.14	3.83	0.46	2.74	0.33
Benzo(a)antraceno	0.68	0.08	1.12	0.14	0.84	0.11	0.73	0.09
Criseno	1.20	0.13	1.95	0.22	1.62	0.19	1.74	0.20
Benzo(b+k)fluoranteno	4.90	0.56	6.47	0.76	4.07	0.48	3.02	0.36
Benzo(e)pireno	1.93	0.19	3.25	0.34	2.10	0.22	1.27	0.13
Benzo(a)pireno	1.28	0.16	2.68	0.35	1.60	0.21	0.77	0.10
Perileno	0.45	0.07	0.27	0.05	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.
Indeno(1,2,3-cd)Pireno	3.45	0.50	3.71	0.55	2.16	0.32	3.05	0.46
Dibenzo(a,h)antraceno	i.l.c.	n.c.	i.l.c.	n.c.	i.l.c.	n.c.	i.l.c.	n.c.
Benzo(ghi)perileno	4.87	0.56	5.68	0.67	3.15	0.38	5.03	0.60
Coroneno ²	2.41	0.30	1.82	0.23	n.e.	n.e.	3.31	0.43
Suma	24.04	1.03	31.59	1.33	22.25	0.93	26.35	1.07

HAP	Mayo	Inc.	Junio	Inc.	Julio	Inc.	Agosto	Inc.
Naftaleno*	0.21	n.c.	0.07 ^a	n.c.	0.03 ^a	n.c.	n.e.	n.e.
Acenaftileno	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.
Acenafteno*	n.e.	n.e.	0.05	n.c.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.
Fluoreno	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.
Fenantreno	0.61	0.05	0.27	0.02	0.33	0.03	0.11 ^a	0.01
Antraceno	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	0.05	0.01	n.e.	n.e.
Fluoranteno	1.11	0.12	0.31	0.03	0.56	0.06	n.e.	n.e.
Pireno	1.98	0.21	0.63	0.06	1.71	0.18	0.39	0.04
Reteno ¹	3.05	0.36	0.07 ^a	0.01	0.10 ^a	0.01	0.09 ^a	0.01
Benzo(a)antraceno	1.00	0.13	0.19 ^a	0.02	0.39	0.05	0.11 ^a	0.01
Criseno	1.87	0.21	0.46	0.05	0.66	0.08	0.19 ^a	0.02
Benzo(b+k)fluoranteno	3.31	0.39	1.52	0.17	2.46	0.30	0.86	0.10
Benzo(e)pireno	1.39	0.14	0.77	0.08	1.09	0.12	0.53	0.06
Benzo(a)pireno	1.08	0.14	0.54	0.07	0.63	0.08	n.e.	n.e.
Perileno	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.
Indeno(1,2,3-cd)Pireno	1.97	0.30	1.51	0.21	1.35	0.20	0.67	0.10
Dibenzo(a,h)antraceno	i.l.c.	n.c.	i.l.c.	n.c.	i.l.c.	n.c.	i.l.c.	n.c.
Benzo(ghi)perileno	3.07	0.37	2.36	0.26	2.12	0.26	0.83	0.10
Coroneno ²	n.e.	n.e.	2.32	0.28	n.e.	n.e.	0.31	0.04
Suma	20.65	0.82	11.08	0.49	11.46	0.51	4.08	0.19

HAP	Septiembre	Inc.	Octubre	Inc.	Noviembre	Inc.	Diciembre	Inc.
Naftaleno*	n.e.	n.e.	0.06 ^a	n.c.	n.e.	n.e.	0.24	n.c.
Acenaftileno	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.
Acenafteno*	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.
Fluoreno	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.
Fenantreno	0.29	0.02	0.43	0.04	0.47	0.04	0.95	0.08
Antraceno	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.
Fluoranteno	0.35	0.03	0.38	0.04	0.85	0.09	1.49	0.16
Pireno	0.71	0.07	0.93	0.10	1.19	0.13	2.44	0.26
Reteno ¹	n.e.	n.e.	0.13 ^a	0.02	0.40	0.05	0.83	0.10
Benzo(a)antraceno	0.61	0.07	0.47	0.06	0.61	0.08	0.92	0.12
Criseno	0.90	0.09	0.79	0.09	1.00	0.12	2.08	0.24
Benzo(b+k)fluoranteno	3.04	0.32	3.52	0.42	2.17	0.26	5.32	0.64
Benzo(e)pireno	1.98	0.18	1.85	0.19	1.20	0.13	2.20	0.23
Benzo(a)pireno	1.31	0.15	1.12	0.15	0.83	0.11	1.31	0.17
Perileno	0.38	0.06	n.e.	n.e.	0.10	0.02	0.21	0.04
Indeno(1,2,3-cd)Pireno	2.39	0.32	3.30	0.50	2.43	0.37	4.50	0.68
Dibenzo(a,h)antraceno	i.l.c.	n.c.	i.l.c.	n.c.	i.l.c.	n.c.	i.l.c.	n.c.
Benzo(ghi)perileno	3.09	0.32	5.39	0.65	3.27	0.40	6.78	0.82
Coroneno ²	1.68	0.19	5.86	0.76	1.93	0.25	5.35	0.70
Suma	16.72	0.65	24.21	1.23	16.45	0.71	34.61	1.51

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

HAP	Promedio anual	DE anual	Inc. anual	Mínimo anual	Máximo anual
Naftaleno*	0.26	0.35	n.c.	0.03	0.94
Acenaftileno	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.
Acenafteno*	0.05	n.c.	n.c.	0.05	0.05
Fluoreno	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.
Fenantreno	0.52	0.24	0.01	0.11	0.95
Antraceno	0.05	n.c.	n.c.	0.04	0.04
Fluoranteno	0.82	0.41	0.03	0.31	1.49
Pireno	1.33	0.66	0.04	0.39	2.44
Reteno ¹	1.16	1.38	0.06	0.07	3.83
Benzo(a)antraceno	0.64	0.31	0.03	0.11	1.12
Criseno	1.20	0.63	0.04	0.19	2.08
Benzo(b+k)fluoranteno	3.39	1.61	0.13	0.86	6.47
Benzo(e)pireno	1.63	0.74	0.05	0.53	3.25
Benzo(a)pireno	1.19	0.59	0.05	0.54	2.68
Perileno	0.28	0.14	0.01	0.10	0.45
Indeno(1,2,3-cd)pireno	2.54	1.10	0.12	0.67	4.50
Dibenzo(a,h)antraceno	i.l.c.	n.e.	n.c.	i.l.c.	i.l.c.
Benzo(ghi)perileno	3.80	1.73	0.14	0.83	6.78
Coroneno ²	2.78	1.79	0.10	0.31	5.86

DE - Desviación estándar

Inc. - Incertidumbre asociada a la medición.

n.e. - No encontrado.

n.c. - No calculado.

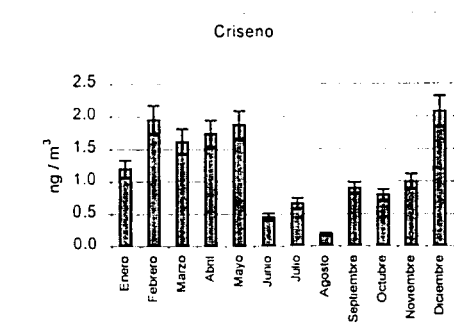
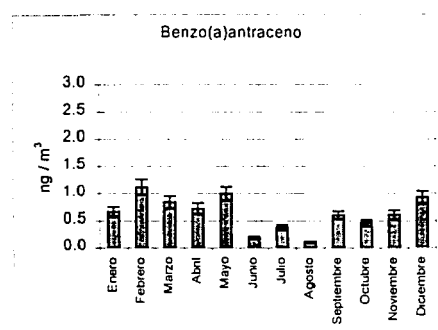
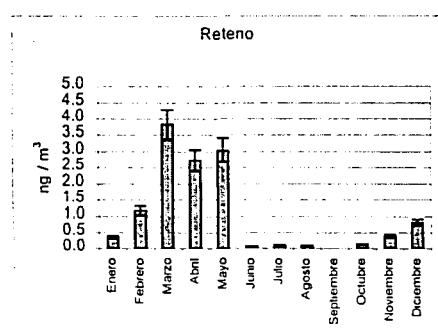
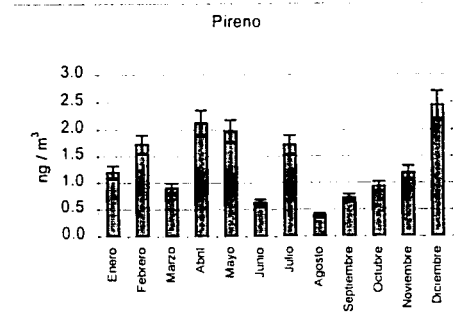
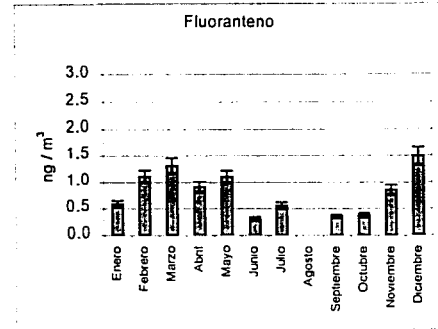
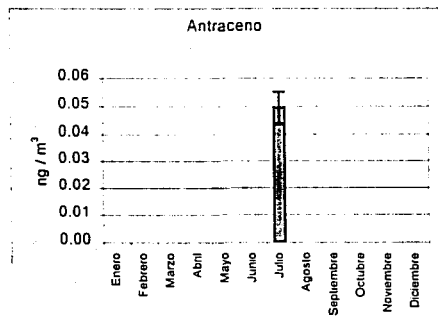
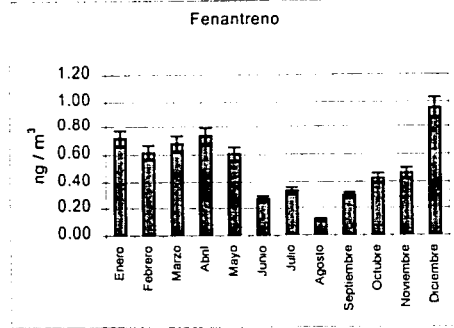
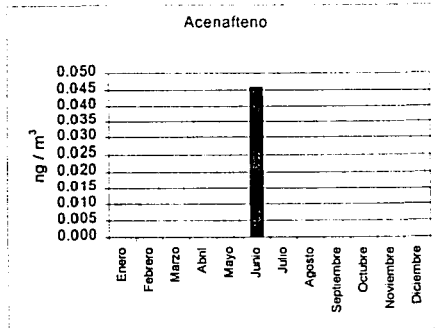
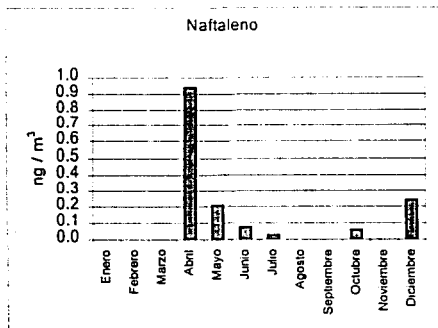
i.l.c. - Inferior al límite de cuantificación del método.

* - No se logró establecer la incertidumbre debido a que el polvo del NIST no describe estos compuestos y por consecuencia no se determinaron los porcentajes de recuperación.

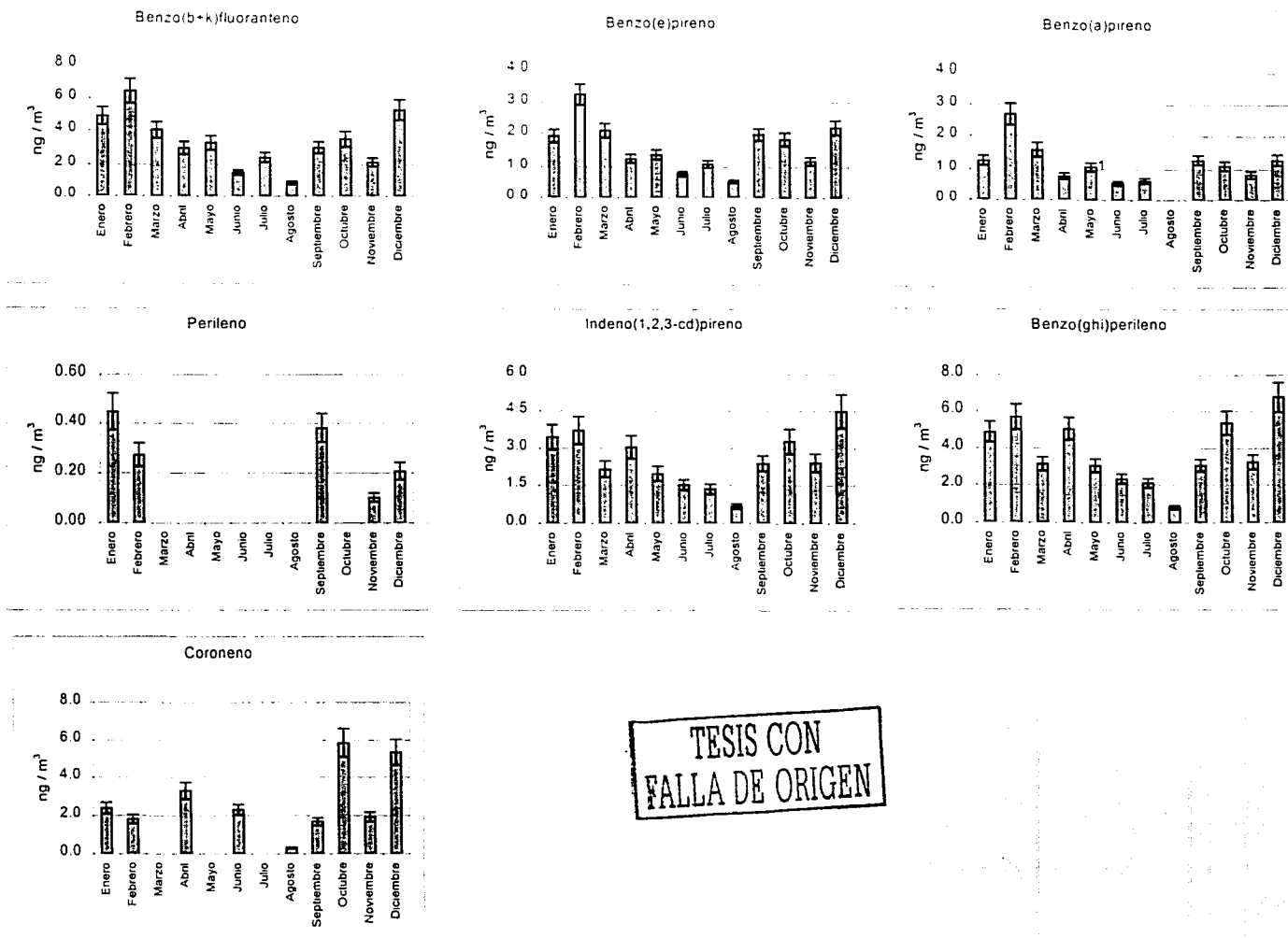
¹ - Debido a que el NIST no describe al reteno, su concentración e incertidumbre, se calcularon considerando el porcentaje de recuperación del fenantreno, ya que éste es el de mayor similitud estructural.

² - Debido a que el NIST no describe al coroneno, su concentración e incertidumbre, se calcularon considerando el porcentaje de recuperación del benzo(ghi)perileno, que es el HAP con el tiempo de retención más cercano.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

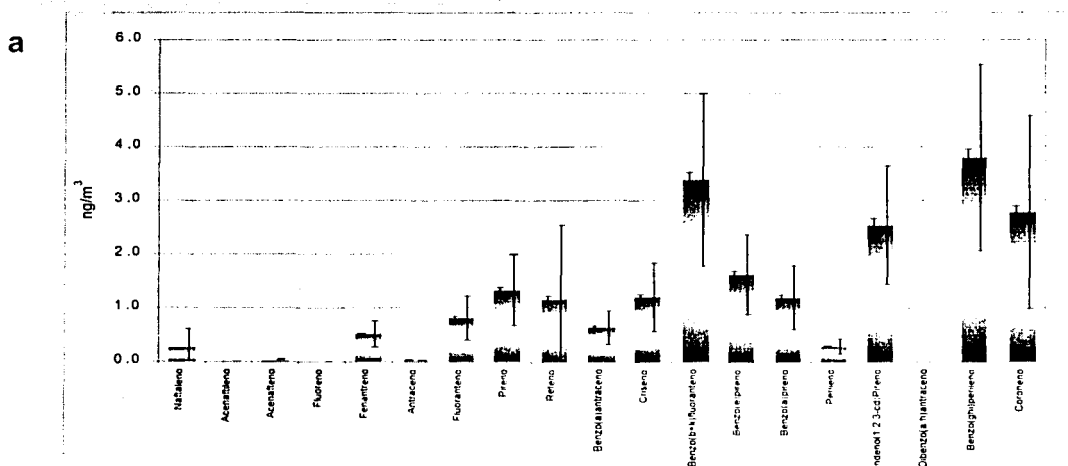
Figura 42. HAP identificados durante 1998 en ng/m^3 . Las barras representan las incertidumbres asociadas a la medición.

Una diferencia importante con respecto a las gráficas de la **figura 39**, es que en julio no se presentó la elevada concentración de HAP con respecto a los demás meses de esa misma temporada. En las gráficas de la **figura 42**, se observó que el comportamiento de la concentración de los HAP presentes en la mayoría del año (con excepción del pireno) fue más marcado y proporcional con las temporadas de secas y lluvias. Sin embargo, en este caso cinco HAP correlacionaron de manera significativa con el área afectada por los incendios, a diferencia del análisis con los ng HAP/mg MOE, donde sólo uno de ellos lo hizo.

El naftaleno tuvo similar comportamiento que en la **figura 39**, con las mayores concentraciones en la temporada de incendios, coeficiente de correlación de 0.977 ($p < 0.001$) y rango entre 0.03 y 0.94 ng/m³. El acenafteno y el antraceno identificados en un solo mes, en concentraciones menores a 0.05 ng/m³. El fluoranteno y el pireno, de 0.31 a 1.5 ng/m³ y de 0.39 a 2.4 ng/m³, respectivamente. La concentración del reteno se encontró entre 0.07 y 3.8 ng/m³ y al igual que en la **tabla XXXII**, las concentraciones fueron mayores en la temporada de incendios.

El benzo(a)antraceno tuvo en promedio menor concentración que el criseno, con rangos entre 0.11 y 1.12 ng/m³ para el primero y entre 0.19 y 2.08 ng/m³ para el segundo. Las concentraciones del benzo(b+k)fluoranteno (de 0.86 a 6.47 ng/m³) fue el doble que la de benzo(e)pireno (0.53 y 3.25 ng/m³) y benzo(a)pireno (0.54 y 2.68 ng/m³) y más de doce veces la del perileno (0.10 y 0.45 ng/m³). El indeno(1,2,3-cd)pireno osciló entre 0.67 y 4.5 ng/m³ y el benzo(ghi)perileno entre 0.83 y 6.78 ng/m³. Por último, el coroneno osciló entre 0.31 y 5.9 ng/m³, donde al igual que naftaleno, acenafteno, antraceno, reteno y perileno, su distribución a través del año no siguió el mismo comportamiento que el resto de los HAP.

La **figura 43a** indica la abundancia de los HAP para esta zona de estudio, mientras que la **figura 43b**, señala la suma mensual de los HAP a través del año.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

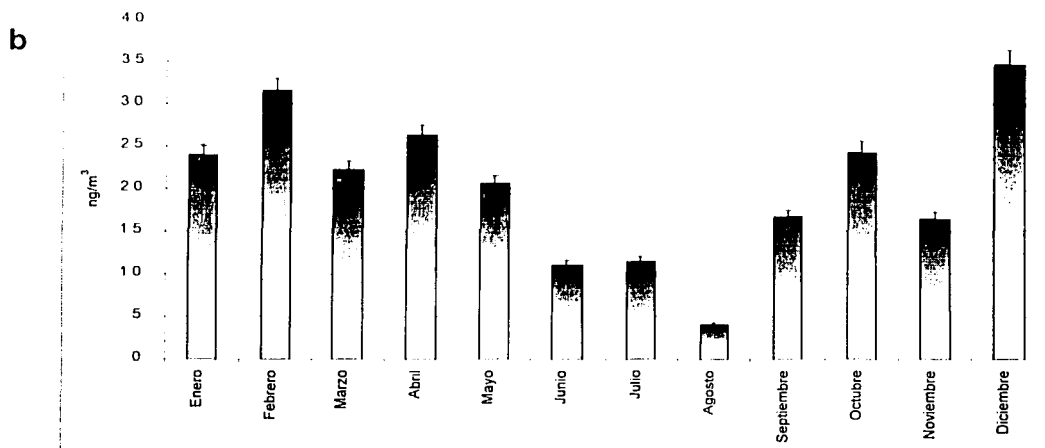


Figura 43. Veinte HAP analizados durante 1998, en ng/m^3 , a. Promedio anual, las barras pequeñas indican la incertidumbre de la medición y las grandes, la desviación estándar y b. Suma mensual, las barras indican la incertidumbre de la medición.

La prueba de Mann-Whitney indicó diferencias significativas de las concentraciones de HAP con $\text{PM} < 252 \text{ g/mol}$ (naftaleno a criseno) entre las temporadas de incendios y la de no incendios ($p < 0.05$), siendo mayores en el primer periodo. Lo que significa que independientemente de la temporada de estudio, la concentración de los HAP con $\text{PM} \geq 252 \text{ g/mol}$ (benzo(b)fluoranteno a coroneno), se mantuvo constante en todo el año. La tabla XXXV muestra que los HAP de 2 a 4 anillos ($\text{PM} \leq 234 \text{ g/mol}$) correlacionaron significativa e inversamente proporcional con el promedio mensual de la humedad relativa. No así los de 5 anillos ó más ($\text{PM} \geq 252 \text{ g/mol}$). De acuerdo con Allen *et al.* (1996), en el aerosol urbano, la concentración de los HAP en partículas con diferente tamaño varió inversamente con el peso molecular (PM), de manera que hubo mayor acumulación de aquellos de menor PM (≤ 228) en las partículas de mayor diámetro (D) ($0.5 \mu\text{m} \leq D \leq 2.0 \mu\text{m}$) comparado con aquellos de mayor PM que se encontraron en partículas $< 0.5 \mu\text{m}$. Considerando esto y tomando en cuenta que el promedio de las concentraciones mensuales tanto de PM_{10} como de MOE fueron inversamente proporcionales y significativas con el promedio mensual de la humedad relativa (Tabla XXII), los resultados de la tabla XXXVII, sugieren que los HAP de 2 a 4 anillos ($\text{PM} \leq 234$), se encontraron adsorbidos a partículas de mayor diámetro y que los de 5 ó más anillos (PM entre 252 y 300 mol/g) a las de menor diámetro.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

6.5.2.3. CORRELACIÓN DE LOS HAP CON LOS PARÁMETROS METEOROLÓGICOS

Tabla XXXV. Correlaciones entre las concentraciones mensuales de los 17 HAP identificados en 1998 contra el promedio mensual de cuatro parámetros meteorológicos y la suma mensual de la lluvia.

HAP ng/m ³	Temperatura °C	PM mol/g	Presión mmHg	Humedad relativa %	Lluvia mm	Velocidad m/s
Naftaleno	0.442	128	-0.764 ³	-0.636 ¹	-0.459	0.533
Acenafteno	n.c.	154	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
Fenantreno	-0.245	178	-0.297	-0.628 ¹	-0.492	-0.026
Antraceno	n.c.	178	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
Fluoranteno	-0.125	202	-0.056	-0.582 ¹	-0.424	0.070
Pireno	0.039	202	0.051	-0.461	-0.428	-0.011
Reteno	0.442	234	-0.542	-0.796 ³	-0.378	0.101
Benzo(a)antraceno	-0.198	228	-0.497	-0.665 ²	-0.239	0.270
Criseno	-0.086	228	-0.419	-0.706 ²	-0.353	0.183
Benzo(b+k)fluoranteno	-0.566	252	-0.504	-0.544	-0.244	0.312
Benzo(e)pireno	-0.581 ¹	252	-0.586 ¹	-0.419	-0.024	0.422
Benzo(a)pireno	-0.520 ¹	252	-0.604	-0.422	0.027	0.616 ¹
Perileno	-0.240	252	-0.712 ³	-0.006	0.407	-0.073
Indeno(1,2,3-cd)Pireno	-0.565	276	-0.322	-0.317	-0.240	0.110
Benzo(ghi)perileno	-0.469	276	-0.303	-0.382	-0.319	0.144
Coroneno	-0.189	300	0.215	-0.199	-0.360	-0.345
Suma de HAP	-0.382		-0.417	-0.553	-0.338	0.194

PM - Peso molecular

¹ - p < 0.05, ² - p < 0.02, ³ - p < 0.01

Las diferencias no significativas de HAP con PM \geq 252 g/mol entre las temporadas de incendios y no incendios, sugieren que las partículas de menor diámetro (donde éstos se encuentran adsorbidos, Allen *et al.* (1996)) no fueron capaces de incrementar su tamaño al aumentar la concentración del vapor de agua que las rodeaba y por consecuencia precipitarse al suelo por deposición húmeda, ya que la correlación entre estos HAP y la humedad relativa no fue significativa. Esta carencia de las partículas por la adsorción y/o absorción del vapor de agua, sugiere que probablemente su composición debe tener principalmente especies hidrofóbicas como carbón elemental y no, especies iónicas como sulfatos, nitratos o cloruros que hacen a las partículas hidrofílicas e higroscópicas (Koutrakis *et al.* 1989). Esta suposición concuerda con lo establecido por McMurry *et al.* (1996), quienes mostraron que en áreas urbanas, las partículas tienden a ser menos higroscópicas por las cadenas aglomeradas de carbón. Sin embargo, la poca afinidad de las partículas de menor diámetro por el vapor de agua no sería la única razón por la que éstas se mantienen inalteradas a través del año, ya que éstas tienden a seguir el movimiento del aire, desviándose de la trayectoria que siguen los hidrometeoros, lo que también evitaría su deposición a la superficie (Slinn *et al.* 1978, Scott 1981).

Considerando lo anterior y tomando en cuenta que la MOE tuvo correlación significativa e inversamente proporcional con la humedad relativa, se propone que la composición de la MOE fue

principalmente hidrofílica y que ésta, se encontró adsorbida a partículas con diámetros $< 3 \mu\text{m}$ (ya que según de Wiest (1978) el 90 % del material orgánico está por debajo de este diámetro) pero $> 0.5 \mu\text{m}$, en cuyo diámetro, la MOE fue principalmente hidrofóbica y los HAP de $\text{PM}_{\geq 252}$ se encontraron (Allen *et al.* 1996), evitando así el englobamiento por el vapor de agua.

6.5.2.4. COMPARACIÓN DE LOS HAP EN EL AIRE CON OTROS ESTUDIOS

En las tablas XXXII y XXXIV y en las figuras 39 y 42, se observa que de los 20 HAP analizados, el acenaftileno y el fluoreno no se encontraron y el dibenzo(a,h)antraceno fue inferior al límite de cuantificación del método. Los dos primeros HAP generalmente se encuentran en fase gaseosa (Lee y Schuetzle 1983, van Vaeck *et al.* 1984), sin embargo, de acuerdo con Leonhardt y Stahl (1998), el primero pudo haber sufrido descomposición durante la sonicación en presencia de un disolvente clorado, aunque de Almeida *et al.* (1999), lo extrajeron de las PST con ultrasonido. Desde el punto de vista toxicológico, afortunadamente el dibenzo(a,h)antraceno se encontró en concentraciones inferiores al límite de cuantificación del método, ya que de acuerdo con la EPA (1994 a,b,c), éste tiene un factor de equivalencia tóxica cinco veces mayor que el benzo(a)pireno, siendo el de mayor riesgo de los 13 HAP considerados como cancerígenos (Tabla IV).

Sin embargo, la presencia de naftaleno, acenafteno, fenantreno y antraceno, supone la existencia de algún tipo de material absorbente en las partículas como el carbón elemental, en concentraciones suficientes para retener compuestos con presiones de vapor superiores a 2.95×10^{-4} torr (compuestos volátiles a 20°C).

De la figura 43a, el HAP con la concentración promedio anual más alta fue el benzo(ghi)perileno, seguido de benzo(b+k)fluoranteno > coroneno > indeno(1,2,3-cd)pireno > benzo(e)pireno > pireno > criseno > benzo(a)pireno > reteno > fluoranteno > benzo(a)antraceno > fenantreno > perileno > naftaleno > acenafteno > antraceno. Los últimos tres compuestos tuvieron las concentraciones más bajas de todos los identificados, debido a que se presentan principalmente en la fase gaseosa (Thrane y Mikalsen 1981, Lee y Schuetzle 1983, van Vaeck *et al.* 1984), por el contrario, los menos volátiles se caracterizan por encontrarse en la particulada (Thrane y Mikalsen 1981).

Si bien es cierto que el método de muestreo empleado en este trabajo no es el más adecuado para la determinación de HAP, también es verdad que actualmente no existe en el mercado un muestreador que los retenga eficientemente. No obstante, el método de colecta tiene la ventaja de filtrar grandes cantidades de aire, lo que permite obtener suficiente material policíclico para su análisis. Harrison *et al.* (1996) y Odabasi *et al.* (1999) observaron que la eficiencia en la colecta de los HAP en la fase particulada ($\text{PM}_{>252}$ mol/g) era superior al 85 % (Tabla XXXVI) y disminuía conforme el PM lo hacía.

Tabla XXXVI. Distribución porcentual de los HAP presentes en la fase particulada, colectados con muestreadores de grandes volúmenes.

HAP ng/m ³	Harrison <i>et al.</i> (1996) Reino Unido		Odabasi <i>et al.</i> (1999) Chicago 24°C en promedio
	Febrero (invierno)	Agosto (verano)	
	%	%	%
Naftaleno	5	8	n.d.
Acenaftileno	4	4	n.d.
Acenafteno	12	7	<5
Fluoreno	8	3	<5
Fenantreno	4	7	<10
Antraceno	9	26	<10
Fluoranteno	10	20	15 ± 15
Pireno	6	17	15 ± 15
Reteno	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo(a)antraceno	21	38	60 ± 20
Criseno	34	34	50 ± 20
Benzo(b+k)fluoranteno	90	89	85 ± 10
Benzo(e)pireno	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo(a)pireno	90	92	95 ± 3
Perileno	n.d.	n.d.	n.d.
Indeno(1,2,3-cd)Pireno	>99	>99	99 ± 2
Dibenzo(a,h)antraceno	94	>99	n.d.
Benzo(ghi)perileno	97	>99	99 ± 2
Coroneno	>99	>99	n.d.

n.d. - No determinado

De acuerdo con la Agencia de Sustancias Tóxicas y Registro de Desastres de los EUA (ATSDR 1995), la concentración base de 17 HAP en el aire de zonas rurales se encuentra entre 0.02 y 1.20 ng/m³ y en zonas urbanas entre 0.15 y 19.30 ng/m³. En este trabajo, para los mismos HAP con excepción del benzo(j)fluoranteno, el promedio anual fue 1.43 ng/m³ con un mínimo de 0.39 y un máximo de 2.65 ng/m³, por lo tanto, considerando lo establecido por la ATSDR, el suroeste de la Ciudad de México es una zona urbana, con rasgos rurales.

Aunque no existe un límite establecido por las Normas Mexicanas por debajo del cual la salud de las personas esté asegurada debido a la presencia de los HAP en la atmósfera, la NATICH (1992) ha citado algunos valores establecidos para diversos lugares de los EUA (Tabla XXXVII).

Tabla XXXVII. Concentraciones de algunos hidrocarburos aromáticos policíclicos en el aire establecidos para diversos sitios.

Hidrocarburo aromático policíclico	Límite en el aire ambiente (ng/m ³) (anual)	Lugar	Suroeste de la Ciudad de México (ng/m ³) (anual)
Fenantreno	1,300.00 0.85 – 1.0*	Vermont Río de Janeiro, Brasil ³	0.52 ± 0.24 ¹ ± 0.02 ²
Fluoranteno	60.00 0.15 – 1.65*	Louisiana Río de Janeiro, Brasil ³	0.82 ± 0.41 ¹ ± 0.03 ²
Pireno	3,400.00 0.18 – 3.39*	Vermont Río de Janeiro, Brasil ³	1.33 ± 0.66 ¹ ± 0.05 ²
Benzo(a)antraceno	0.57 1.10 0.073 – 2.01*	Arizona Florida-Pinella Río de Janeiro, Brasil ³	0.64 ± 0.31 ¹ ± 0.03 ²
Criseno	50.00	Texas	1.20 ± 0.63 ¹ ± 0.05 ²
Benzo(a)pireno	0.57	Arizona	1.19 ± 0.59 ¹ ± 0.05 ²
	0.70	Pensilvania	
	0.30	Florida-Pinella	
	0.60	Indiana	
	0.30	Kansas	
	3.00	Texas	
	10.00	Agencia Ambiental Federal Alemana ⁴	
0.2 - 0.35*	Flanders, Bélgica ⁵		
1.2*	Okayama y Tokyo, Japón ⁶		
2.8*	Taichung, China ⁷		
2.6*	Atenas, Grecia ⁸		
0.88 – 10.7*	Río de Janeiro, Brasil ³		
Dibenzo(a,h)antraceno	0.57	Arizona	i.l.c.
	0.071	Florida-Pinella	

i.l.c. – Inferior al límite de cuantificación del método.

¹ – Desviación estándar anual.

² – Incertidumbre asociada al método analítico.

* – Valores determinados en el correspondiente estudio, sin ser considerados como límites ambientales.

³ – de Almeida *et al.* (1999), ⁴ – Baek *et al.* (1992), ⁵ – Roekens *et al.* (2000), ⁶ – Iwado *et al.* (1994).

⁷ – Kuo *et al.* (1998), ⁸ – Viras *et al.* (1990).

Así mismo, la **tabla XXXVIII**, compara la suma de 15 HAP encontrados en el suroeste de la Ciudad de México con otros estudios.

Tabla XXXVIII. Suma de 15 HAP* hallados en este y otros estudios.

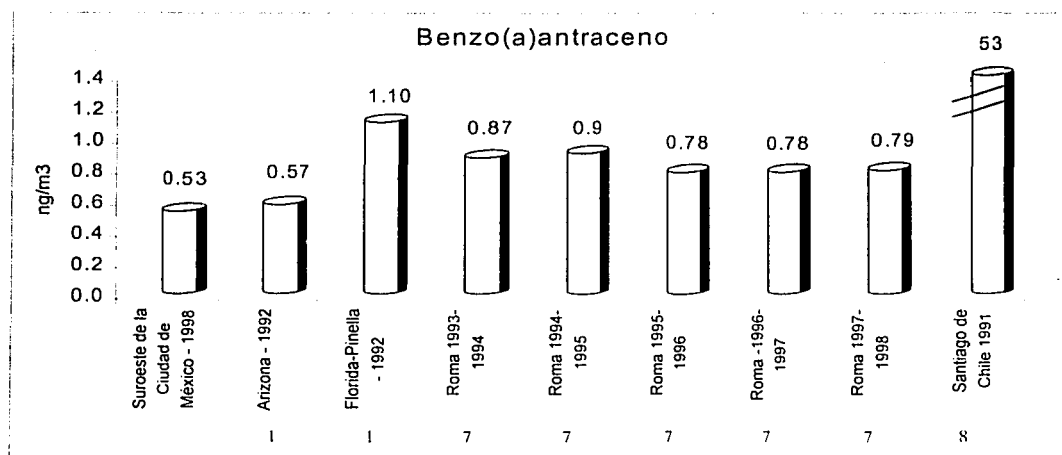
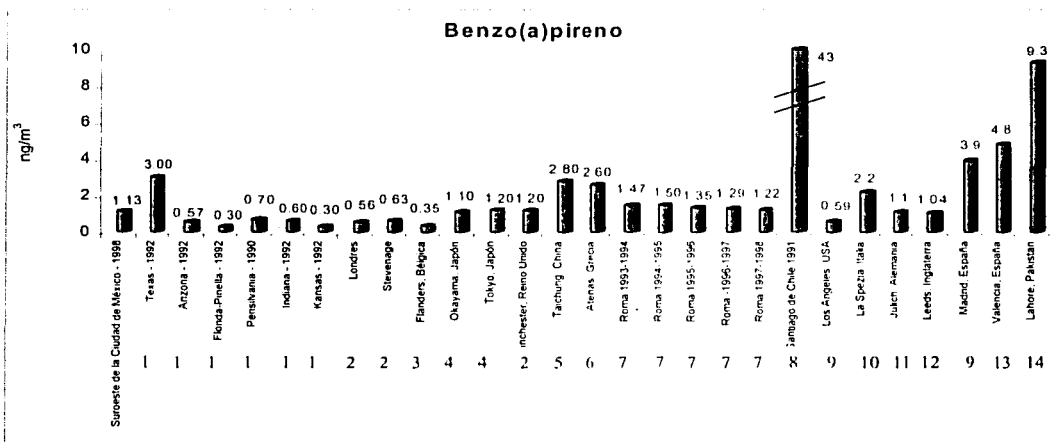
Sitio de observación	Concentración ng/m ³	Características del sitio de medición
Suroeste de la Ciudad de México	208	Enero a diciembre de 1998. Presente sólo en la fase particulada (PM ₁₀). Zona rural – urbana. Casas habitación y zonas verdes aledañas. Moderada influencia vehicular.
Londres, Reino Unido ¹	166 121	1991. Suma de la fase particulada (PST) y gaseosa 1992
Stevenage, Reino Unido ¹	94 80	1991. Suma de la fase particulada (PST) y gaseosa 1992. Zona industrial
Manchester, Reino Unido ¹	135 76	1991. Suma de la fase particulada (PST) y gaseosa. 1992

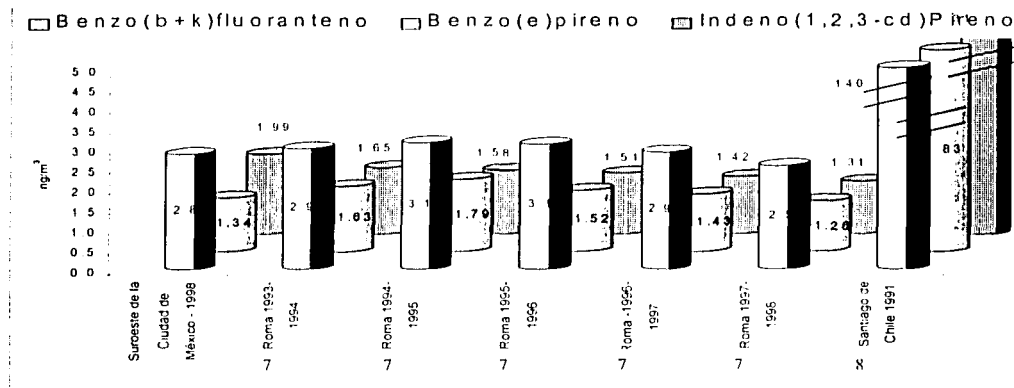
Cardiff, Reino Unido ¹	96 59	1991. Suma de la fase particulada (PST) y gaseosa. 1992. Zona cercana a la costa.
Columbia, Denver ²	56	Junio 1981 a junio 1982. Suma de la fase particulada (PST) y gaseosa. El sitio de muestreo se encontró entre 10 y 30 m, cerca de una avenida con gran afluencia vehicular
Viena, Austria ³	412	Suma de la fase particulada (PST) y gaseosa. La zona de muestreo fue a nivel del piso, cerca de una avenida con gran afluencia vehicular

* - Acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, indeno(1,2,3-cd)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(ghi)perileno y coroneno.

¹ - Halsall *et al.* 1994, ² - Keller y Bidleman (1984), ³ - Jaklin y Krenmayr (1985).

Las gráficas de la figura 44 comparan las concentraciones anuales de algunos HAP encontrados en el suroeste de la Ciudad de México con otras regiones.





¹ - NATICH (1992), ² - Halsall *et al.* (1994), ³ - Roekens *et al.* (2000), ⁴ - Iwado *et al.* (1994), ⁵ - Kuo *et al.* (1998), ⁶ - Viras *et al.* (1990), ⁷ - Menichini *et al.* (1999), ⁸ - Didyk *et al.* (2000), ⁹ - López y Andrade (1996), ¹⁰ - Barale *et al.* (1991), ¹¹ - Niehaus *et al.* (1990), ¹² - Kelly *et al.* (1993), ¹³ - Escrivá *et al.* (1991), ¹⁴ - Smith *et al.* (1996).

Figura 44. Comparación de la concentración anual de algunos HAP encontrados en el suroeste de la Ciudad de México con otras regiones.

En México existen escasas mediciones de HAP. Molina y Molina (2002) consideraron algunos estudios realizados en los Estados Unidos para estimar la concentración extramuros de los HAP en la Ciudad de México. De esta forma, Menzie *et al.* (1992) encontraron 15 ng/m³ en Las Vegas y de 50 ng/m³ en Denver, que son ciudades altamente urbanizadas. Dada la densidad vehicular en la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM), Molina y Molina (2002) estimaron que estas concentraciones estarían por debajo de las halladas en la ZMVM, lo que concuerda con lo hallado en el suroeste de la Ciudad de México (208 ng/m³, **Tabla XXXVIII**). Sin embargo, ellos también estimaron que 50 ng/m³ podría ser un promedio aproximado de la concentración de HAP asociados a las partículas, considerando un factor de variación entre dos y tres.

6.5.2.5. POSIBLES FUENTES DE EMISIÓN DE LOS HAP

Con el objeto de identificar las fuentes de emisión de estos compuestos, algunos autores han propuesto que la relación entre ciertos HAP indican las fuentes que los generan, de esta forma la **tabla XXXIX** muestra algunos cocientes y sus posibles fuentes de emisión. Aunque Rogge *et al.* (1991) establecieron que todos los HAP provienen de la combustión de los vehículos (con excepción del reteno) y de la quema de la madera "wood smoke". Sin embargo, en este estudio, sólo naftaleno, benzo(a)antraceno, benzo(b+k)fluoranteno, benzo(e)pireno y benzo(a)pireno presentaron correlaciones significativas con el área afectada por los incendios.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla XXXIX. Relación de algunos HAP y fuentes de emisión, tomado de DeMartínis *et al.* (2002).

Relación de HAP	Comb. Gaso	Comb. Die	Emisión directa vehiculos	Tráfico vehicular	Comb. madera	Comb. basura	Fte. Dom.	Comb. Res. Dest. Pet.	SO Ciudad México
I(123-cd)P/B(ghi)P	n.r.	n.r.	n.r.	0.39 ^g	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	0.67
B(ghi)P/I(123-cd)P	3.05 ^a	1.10 ^a	n.r.	n.r.	0.80 ^b	n.r.	n.r.	n.r.	1.50
Cris/B(e)P	2.50 ^a	1.60 ^a	n.r.	n.r.	2.40 ^a	n.r.	n.r.	n.r.	0.74
B(a)A/B(a)P	0.50 ^a	1.00 ^a	n.r.	n.r.	1.00 ^a	n.r.	n.r.	n.r.	0.53
B(a)P/B(ghi)P	1.25 ^c	n.r.	0.2-0.6 ^{b,c}	1.3 ^d ; 0.4 ^c	n.r.	n.r.	>0.8 ^c	n.r.	0.31
Pir/B(a)P	1.50 ^c	1.1 ^c	2-6 ^{b,c}	n.r.	n.r.	n.r.	0.6 - 0.8 ^c	n.r.	1.11
B(a)P/B(e)P	n.r.	n.r.	n.r.	1.0 ^f	1.0 ^f	1.0 ^f	n.r.	n.r.	0.73
B(e)P/[B(e)P+B(a)P]	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	0.45 ^g	0.58
Flt/[Flt+Pir]	n.r.	n.r.	n.r.	0.41 ^{g,1}	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	0.38
B(a)A/[B(a)A+Cris]	n.r.	n.r.	0.16 ^{3,1} 0.33 ¹	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	0.34
I(123-cd)P/[I(123-cd)P+B(ghi)P]	0.18 ^h	0.37 ^h	n.r.	n.r.	0.56 ^{h,2} 0.62 ¹	n.r.	n.r.	n.r.	0.40

Comb. - Combustión, Gaso - Gasolina, Die - Diesel, Fte. Dom. - Fuente doméstica., Res. Dest. Pet. - Residuos de la destilación del petróleo.

I(123-cd)P - Indeno(1,2,3-cd)pireno, B(ghi)P - Benzo(ghi)perileno, Cris - criseno, Flt - Fluoranteno, B(e)P - Benzo(e)pireno, B(a)A - Benzo(a)antraceno, B(a)P - Benzo(a)pireno, Pir - Pireno.

^a - Li y Kamens (1993), ^b - Barale *et al.* (1991), ^c - Masclet *et al.* (1986) y Möller y Alfheim (1980), ^d - Lee *et al.* (1995), ^e - Valerio y Pala (1991), ^f - Daisey *et al.* (1986), ^g - Rogge *et al.* (1993c), ^h - Grimmer *et al.* (1983), ¹ - Gogou *et al.* (1996).

¹ - Con catalizador.

² - Combustión de carbón.

³ - Relación observada en una zona rural sin fuentes vehiculares.

Las relaciones de la tabla XXXIX deben manejarse considerando que la determinación de los HAP se llevó a cabo por diferentes procedimientos, lo que afectaría algunas relaciones, por ejemplo, la de benzo(a)pireno/benzo(ghi)perileno cambia en largos periodos de muestreo, debido a que el benzo(a)pireno y el benzo(ghi)perileno tienen vidas medias de 1.9 y 4.2 h, respectivamente (DeMartínis *et al.* 2002). Además, se debe tener en cuenta que la naturaleza química de los HAP puede ser afectada por las variables meteorológicas y por los procesos de fotodegradación que ocurren durante el muestreo. Por ejemplo, Daisey *et al.* (1986) propusieron que si la relación benzo(a)pireno/benzo(e)pireno era igual de 0.5, indicaba que las muestras no fueron expuestas mucho tiempo a la radiación solar, ya que el benzo(a)pireno se degrada más rápido que el benzo(e)pireno (Nielsen 1984a). En el suroeste de la Ciudad de México, la relación de los promedios anuales de estos dos isómeros fue de 0.73, lo que sugiere que las muestras no se vieron afectadas fuertemente por la radiación solar.

Helmes *et al.* (1982) consideraron a los HAP y a sus derivados como marcadores de la contaminación por fuentes de combustión. Diversos estudios llevados a cabo en zonas urbanas, han señalado al benzo(a)pireno como el HAP de referencia (Funcke *et al.* 1981, Hadnagy *et al.* 1986, Seemayer *et al.* 1987, Viras *et al.* 1990, DeMarini *et al.* 1994), aunque Katz y Chan (1980) consideraron que éste es un pobre indicador para ciudades donde las emisiones vehiculares son la principal fuente de contaminación, lo cual, concuerda con lo hallado en el suroeste de la Ciudad de México. En cambio, el benzo(ghi)perileno ha sido estimado como un indicador vehicular adecuado tanto de gasolina como de diesel (Tuominen *et al.* 1988).

De la tabla anterior, únicamente las relaciones que se encuentran en negritas cumplieron con algunas de las propuestas por otros autores. En general, los resultados indican que las principales fuentes de HAP fueron la combustión de gasolina y de diesel. Lo que sugiere a las emisiones de origen vehicular como una fuente principal de HAP para esta zona. Esto es consistente con lo observado por Díaz-Martínez (1999), quien halló en la distribución del tamaño de partículas para esta región, un comportamiento típico de emisión y coagulación de productos de combustión procedentes de los automóviles. Sin embargo, la **tabla XXXIX** indica que en los alrededores de la zona de monitoreo no hubo quema de residuos de la destilación del petróleo o que la contribución por fuentes domésticas fue imperceptible. Además, las concentraciones de los HAP ilustradas en la **figura 43b**, muestran que la combustión de la madera ocasionada por los incendios forestales no fue la principal fuente de emisión de estos compuestos, ya que en aquellos meses donde no hubo incendios, la concentración de HAP fue elevada, incluso en diciembre se encontró mayor cantidad que en febrero (mes en el que se presentó la mayor área incendiada), aunado a que la dirección del viento en ambos meses fue diferente. Caso similar ocurrió con las concentraciones de HAP, MOE y dirección del viento en enero y octubre.

En Los Angeles (Gordon 1976), Hamilton, Toronto y Ontario (Katz *et al.* 1978), el benzo(ghi)perileno y el coroneno, fueron los HAP dominantes, siendo la principal fuente de contaminación la emisión de los vehículos a gasolina y diesel (Katz *et al.* 1978, Masclat *et al.* 1986, Tuominen *et al.* 1988). Takada *et al.* (1990) observaron que la mayoría de las partículas con HAP fueron liberadas de fuentes móviles, considerando al pireno, al ciclopenta(cd)pireno, al benzo(ghi)perileno y al coroneno productos del tráfico vehicular (Gordon y Bryant 1973, Jelles 1974, Grimmer *et al.* 1980, Pedersen *et al.* 1980, Daisey *et al.* 1986). Kuo *et al.* (1998), también encontraron al benzo(ghi)perileno y al benzo(k)fluoranteno como los dos HAP con las concentraciones más altas de ocho analizados, sugiriendo que la principal fuente de contaminación en la Ciudad de Taichung, China, fue la vehicular. En el suroeste de la Ciudad de México, los cuatro HAP más abundantes fueron benzo(ghi)perileno, benzo(b+k)fluoranteno, coroneno e indeno(1,2,3-cd)pireno, lo que sugiere nuevamente que el tráfico vehicular es una de las principales fuentes de emisión para esta zona, no obstante la presencia de los incendios durante 1998.

Considerando las rosas de vientos de la **figura 29**, se observa que la dirección del viento en la temporada de incendios, provino con mayor frecuencia del sur-suroeste, seguido de los vientos del norte-noroeste y sur-sureste. Mientras que en la de no incendios fueron del norte-noroeste. Esto sugiere que las principales fuentes de contaminación pudieron ser: los tres circuitos vehiculares llamados "Exterior, de la Investigación Científica y Mario de la Cueva" localizados entre 200 y 800 m del lugar de muestreo, así como una cuarta arteria vehicular localizada aproximadamente a 1-1.2 km del mismo sitio. Todo ellos ubicados al suroeste del punto de monitoreo. La central de vehículos de transporte público ubicada al sur-sureste, los incendios forestales cuya zona afectada se encontró principalmente al sur-suroeste y otra fuente no identificada al norte-noroeste (**Figura 8b**). Aunque la rosa de vientos de la temporada de incendios muestra una débil influencia del este, la relación de las concentraciones de HAP indicadas en la **tabla XXXIX**, indica una escasa contribución por fuentes domésticas.

Por otra parte, se realizaron correlaciones entre las concentraciones de HAP y los promedio mensuales de PM₁₀, MOE y porcentaje de MOE. La **tabla XL** muestra los resultados obtenidos de este análisis.

Tabla XL. Correlación entre HAP (ng/m³), PM₁₀ y MOE (µg/m³) durante 1998.

HAP	Naftaleno	Acenafteno	Fenantreno	Antraceno	Fluoranteno	Pireno	Reteno	Benzo(a)antraceno
Naftaleno	1.000							
Acenafteno	n.c.	1.000						
Fenantreno	0.537	n.c.	1.000					
Antraceno	n.c.	n.c.	n.c.	1.000				
Fluoranteno	0.348	n.c.	0.818^c	n.c.	1.000			
Pireno	0.492	n.c.	0.760^c	n.c.	0.658^b	1.000		
Reteno	0.688^b	n.c.	0.499	n.c.	0.633^a	0.324	1.000	
Benzo(a)antraceno	0.384	n.c.	0.796^c	n.c.	0.813^c	0.678^b	0.611^a	1.000
Criseno	0.542	n.c.	0.897^d	n.c.	0.894^d	0.787^c	0.662^b	0.954^d
Benzo(b+k)fluoranteno	0.113	n.c.	0.762^c	n.c.	0.566	0.534	0.249	0.834^d
Benzo(e)pireno	-0.009	n.c.	0.574	n.c.	0.437	0.335	0.245	0.788^c
Benzo(a)pireno	-0.036	n.c.	0.348	n.c.	0.442	0.102	0.227	0.741^c
Perileno	1.000	n.c.	-0.099	n.c.	-0.583^a	-0.396	-0.028	-0.139
Indeno(1,2,3-cd)Pireno	0.309	n.c.	0.805^c	n.c.	0.429	0.575	0.064	0.676^b
Benzo(ghi)perileno	0.356	n.c.	0.807^c	n.c.	0.427	0.621^a	0.093	0.660^b
Coroneno	-0.234	n.c.	0.572	n.c.	0.225	0.511	0.106	0.292
Suma de HAP	0.434	n.c.	0.893^d	n.c.	0.665^b	0.686^b	0.343	0.833^d
PM ₁₀ , estándar, µg/m ³	0.691^b	n.c.	0.579^a	n.c.	0.591^a	0.602^a	0.818^c	0.565
MOE, estándar, µg/m ³	0.509	n.c.	0.607^a	n.c.	0.652^a	0.567	0.848^d	0.718^c
% MOE	0.372	n.c.	0.622^a	n.c.	0.590^a	0.271	0.671^b	0.795^c

HAP	Criseno	Benzo(b+k)fluoranteno	Benzo(e)pireno	Benzo(a)pireno	Perileno	Indeno(1,2,3-cd)Pireno
Naftaleno						
Acenafteno						
Fenantreno						
Antraceno						
Fluoranteno						
Pireno						
Reteno						
Benzo(a)antraceno						
Criseno	1.000					
Benzo(b+k)fluoranteno	0.782^c	1.000				
Benzo(e)pireno	0.676^b	0.941^d	1.000			
Benzo(a)pireno	0.571	0.866^d	0.964^d	1.000		
Perileno	-0.215	0.267	0.247	0.178	1.000	
Indeno(1,2,3-cd)Pireno	0.701^b	0.841^d	0.758^c	0.527	-0.004	1.000
Benzo(ghi)perileno	0.709^c	0.821^c	0.725^c	0.487	-0.042	0.986^d
Coroneno	0.412	0.384	0.286	-0.163	-0.235	0.685^b
Suma de HAP	0.871^d	0.897^d	0.807^c	0.641^a	-0.044	0.945^d
PM ₁₀ , estándar, µg/m ³	0.717^c	0.238	0.095	0.051	-0.128	0.177
MOE, estándar, µg/m ³	0.788^c	0.361	0.242	0.231	-0.051	0.229
% MOE	0.733^c	0.574	0.541	0.538	0.356	0.437

HAP	Benzo(ghi)perileno	Coroneno	Suma de HAP	PM ₁₀ , estándar, µg/m ³	MOE, estándar, µg/m ³	% MOE
Naftaleno						
Acenafteno						
Fenantreno						
Antraceno						
Fluoranteno						
Pireno						
Reteno						
Benzo(a)antraceno						
Criseno						
Benzo(b+k)fluoranteno						
Benzo(e)pireno						
Benzo(a)pireno						
Perileno						
Indeno(1,2,3-cd)Pireno						
Benzo(ghi)perileno	1.000					
Coroneno	0.750^c	1.000				
Suma de HAP	0.957^d	0.649^b	1.000			
PM ₁₀ , estándar, µg/m ³	0.249	0.211	0.425	1.000		
MOE, estándar, µg/m ³	0.271	0.197	0.478	0.936^d	1.000	
% MOE	0.381	-0.023	0.560	0.517	0.743^c	1.000

Negritas – correlaciones significativas a: ^a – p<0.05, ^b – p<0.02, ^c – p<0.01, ^d – p<0.001.

n.c. – no se pudo realizar el cálculo porque el acenafteno y el antraceno sólo se identificaron en un mes.

Barale *et al.* (1991) sugirieron que las concentraciones de fluoreno, dibenzo(a,h)antraceno, antraceno y benzo(k)fluoranteno generalmente se encuentran por debajo de la sensibilidad de los instrumentos, por lo que posiblemente sus correlaciones sean afectadas por este factor. En este estudio, el primer HAP no se encontró, el segundo se halló por debajo del límite de detección, el tercero sólo se observó en julio y el último se analizó conjuntamente con su isómero.

Es de notar, que mientras los HAP de PM_{≤234} g/mol correlacionaron particularmente con PM₁₀ y MOE, los de PM_{≥252} g/mol, no lo hicieron. Esto sugiere nuevamente que la distribución de los HAP en las partículas es inversamente proporcional a su peso molecular. Además, la correlación significativa entre PM₁₀ y MOE (Figura 30) y la correlación inversa y significativa de estas dos variables con la humedad relativa, sugiere otra vez que la mayoría del material orgánico extraído de las PM₁₀ con propiedades hidrofílicas está contenido en partículas cuyo diámetro es mayor a aquel en el que se encuentran adsorbidos los HAP de PM_{≥252} y que de acuerdo con Allen *et al.* (1996) serían >0.5 µm de diámetro. Esto puede explicar la baja contribución en peso de los HAP a la MOE total, que resultó ser menor al 0.5 % en todo 1998 (Tabla XXXIII, Figura 41), ya que los HAP contenidos en este diámetro de partícula, no contribuyen a la gravimetría. Si se considera que la contribución promedio anual de la MOE a las PM₁₀ fue de 14±7 %, entonces la aportación de los 20 HAP con respecto a las PM₁₀ representaría <0.1% en peso. Lo que sugiere que más del 99.9 % de los 150 µg/m³ de PM₁₀ en 24 h establecidos por la Norma Oficial Mexicana están libres de este tipo de cancerígenos y/o mutágenos.

Alves *et al.* (2001), obtuvieron coeficientes de correlación de 0.72 a 0.99 (p<0.05) entre HAP con cinco y seis anillos. Intervalo semejante al 0.621-0.986 establecido en la tabla XL. Esto sugiere que la medición

de un HAP representativo de un número de anillos en particular, genera una buena predicción de las concentraciones de otros HAP con el mismo número de anillos (Lewis *et al.* 1995).

Con base en las correlaciones anteriores y en las diferentes relaciones entre los HAP, se sugiere que benzo(ghi)perileno, indeno(1,2,3-cd)pireno, benzo(b+k)fluoranteno, benzo(e)pireno, coroneno y fenantreno, son compuestos emitidos por fuentes vehiculares, ya que la correlación entre ellos fue la más alta y significativa del resto de las relaciones. De esta manera, pueden ser considerados como marcadores de dichas fuentes para esta zona. Sin embargo, aunque el benzo(b+k)fluoranteno y el benzo(e)pireno, no presentaron correlación con el reteno (considerado como marcador de la combustión de madera de coníferas "softwood" (Ramdahl 1983)), si lo hicieron con el área afectada ($r=0.590$, $p<0.05$ y $r=0.669$, $p<0.02$, respectivamente), por lo que también puede ser una fuente de emisión para ambos HAP.

Aunque el fenantreno no presentó indicios de que hubiese sido emitido por los incendios, Tan *et al.* (1992) lo obtuvieron como una de las principales especies en la quema de los "residuos forestales" (ramas, hojas secas, etc.). Sin embargo, Rogge *et al.* (1993c) también lo observaron en los extractos orgánicos de los desechos de las llantas.

El benzo(a)antraceno y el criseno, fueron emitidos no sólo por vehículos, sino también por los incendios forestales. La primera aseveración se debe a que ambos HAP correlacionaron significativamente con los marcadores vehiculares y la segunda, a la correlación significativa con el reteno y con el área incendiada, aunque con esta última variable el benzo(a)antraceno fue significativo ($r=0.588$, $p<0.05$) y el criseno no ($r=0.538$, $p>0.05$).

Benzo(a)pireno y pireno fueron emitidos en menor grado por los vehículos, ya que sólo correlacionaron con dos de los marcadores. Sin embargo el primero también pudo haberse originado por los incendios forestales, ya que correlacionó con el área afectada ($r=0.795$, $p<0.01$), aunque no lo hizo con el reteno. Sin embargo, del segundo HAP no se logró comprobar su origen de la combustión vegetal, sin embargo, al igual que el fenantreno, pudo haber sido emitido por alguna fuente de combustión de los desechos de llantas (Rogge *et al.* 1993c).

El fluoranteno no presentó ninguna evidencia de ser emitido por fuentes vehiculares, sin embargo, su presencia pudo originarse probablemente de los incendios forestales, debido a la correlación que tuvo con el reteno, aunque con el área incendiada no haya sido significativa ($r=0.474$, $p>0.05$). Sin embargo, la quema de los desechos de llantas también pudieron ser otra fuente de emisión de este HAP (Rogge *et al.* 1993c).

El perileno fue el único HAP que no correlacionó proporcionalmente con ningún HAP, sólo lo hizo de manera inversa con el fluoranteno, para lo cual no se tiene explicación. Sin embargo, su comportamiento muestra que su origen no es la combustión incompleta de gasolina, diesel ni madera.

El naftaleno presentó correlación con el área incendiada ($r=0.977$, $p<0.001$) y con el reteno, lo que sugiere a la quema de la madera como la única fuente de este HAP. Para el acenafileno y el antraceno no se lograron concretar las fuentes de emisión por falta de datos.

Por último, el reteno es señalado como marcador de la combustión de la madera de coníferas "softwood" (Ramdahl 1983) y aunque no presentó correlación significativa con el área afectada por los incendios ($r=0.501$), la figura 42 muestra que en esta temporada, las concentraciones aumentaron notablemente, mientras que en la de no incendios, cayeron abruptamente. Esta disminución pudo ser debida a la presencia de las lluvias, reflejada en la correlación inversamente proporcional y significativa con el promedio mensual de la humedad relativa ($r=-0.796$, $p<0.01$).

La figura 45, muestra los HAP que presentaron una correlación con el área afectada por los incendios durante 1998 mayor a 0.4.

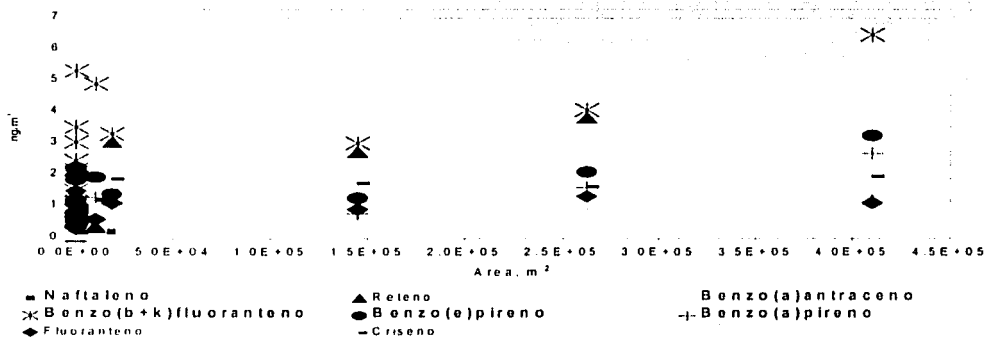


Figura 45. Correlación de la concentración de algunos HAP con el área afectada por los incendios en los alrededores de la zona de muestreo. Las letras en negritas y de mayor tamaño, indican que sólo éstos compuestos fueron significativos por lo menos a $p<0.05$.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

7. CONCLUSIONES

- En 102 muestreos realizados durante 1998, el límite máximo en 24 h de $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ establecido por la Norma Oficial Mexicana (NOM-025-SSA1-1993) fue excedido en 18 ocasiones.
- El promedio aritmético anual, la desviación estándar y la incertidumbre asociada a la medición de PM_{10} fue $103 \pm 50 \pm 1.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($k=2$). Valor que superó a los $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ establecidos por la misma norma. En mayo presentó la mayor concentración ($177 \pm 41 \pm 7 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y en octubre la menor ($57 \pm 17 \pm 2.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$).
- El promedio aritmético anual de MOE fue $14.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$, con desviación estándar de $\pm 12.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e incertidumbre de $\pm 0.52 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($k=2$). No hay norma que regule la concentración de esta variable y con la que se puedan comparar los resultados. En mayo presentó la mayor concentración ($34.1 \pm 23.1 \pm 3.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y en julio la menor ($4 \pm 0.7 \pm 0.56 \mu\text{g}/\text{m}^3$).
- La cantidad promedio anual de orgánicos con respecto al peso de PM_{10} fue del 14 %, con desviación estándar de $\pm 7 \%$ e incertidumbre de $\pm 0.44 \%$ ($k=2$). Esto significa que el $86 \pm 7 \%$ de la composición de las PM_{10} fue material inorgánico o bien insoluble en el disolvente de extracción.
- Los comportamientos de PM_{10} y de MOE a través de 1998 no siguieron distribuciones normales, siendo las concentraciones significativamente mayores en la temporada de incendios (enero a junio, noviembre y diciembre) cuyo promedio, desviación estándar e incertidumbre ($k=2$) fueron $119 \pm 49 \pm 1.74 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para PM_{10} y $18.2 \pm 13.7 \pm 0.72 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para MOE. Mientras que en la de no incendios (julio a octubre) fueron $62 \pm 19 \pm 1.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para PM_{10} y $6.6 \pm 2.8 \pm 0.36 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para MOE.
- El coeficiente de correlación entre los promedios mensuales de PM_{10} y de MOE fue 0.937 ($p<0.05$), lo que establece una relación constante a través del año.
- No se encontró correlación de los promedios mensuales de PM_{10} y de MOE con temperatura, presión atmosférica, lluvia y velocidad del viento. Sin embargo, las observaciones individuales de PM_{10} y MOE correlacionaron significativa y proporcionalmente con la temperatura ($r=0.445$ y $r=0.364$, $p<0.001$) y la MOE sólo inversamente con la humedad relativa ($r=-0.251$, $p<0.05$). Esto sugiere que las asociaciones podrían ser casuales y pudiese haber uno o más factores externos que las favorezcan. Para ello, se deberán hacer más mediciones para observar si la estacionalidad a través del año, durante varios años, explica significativamente estas relaciones.
- De los veinte HAP analizados, acenaftileno y fluoreno no se encontraron en ninguno de los doce meses durante 1998 y dibenzo(a,h)antraceno tuvo concentraciones por debajo del límite del método.
- Los HAP más abundantes fueron benzo(ghi)perileno, benzo(b+k)fluoranteno, coroneno e indeno(1,2,3-cd)pireno, cuyas concentraciones promedio anual se encontraron entre 2 y $4 \text{ ng}/\text{m}^3$, por lo que podrían ser considerados como marcadores para el suroeste de la Ciudad de México.
- Los HAP de 2 a 4 anillos ($\text{PM} \leq 234 \text{ g}/\text{mol}$) correlacionaron significativa e inversamente proporcional con el promedio mensual de la humedad relativa. No así los de 5 anillos ó más ($\text{PM} \geq 252 \text{ g}/\text{mol}$). Tomando en cuenta que el promedio de las concentraciones mensuales tanto de PM_{10} como de MOE

fueron inversamente proporcionales y significativas con el promedio mensual de la humedad relativa ($r=-0.731$ y $r=-0.766$, $p<0.01$, respectivamente), se sugiere que los HAP con $PM \leq 234$, se encontraron adsorbidos a partículas de diámetro mayor (de $0.5 \mu\text{m}$ a $2.0 \mu\text{m}$, Allen *et al.* 1996) y que los de 5 ó más anillos (PM entre 252 y 300 mol/g) a las de diámetro menor ($<0.5 \mu\text{m}$, Allen *et al.* 1996). Esto podría indicar, que la composición de estas últimas fuese principalmente hidrofóbica, mientras que las partículas de mayor diámetro, fuese hidrofílica. Por este motivo, las más pequeñas podrían ser menos afines al vapor de agua, lo que evitaría su depositación húmeda, ya que las concentraciones de los HAP con $PM \geq 252$ no presentaron diferencias significativas entre las temporadas de incendios y no incendios. Por el contrario, las partículas de diámetros más grandes tuvieron mayor afinidad por el vapor de agua, ya que las concentraciones de los HAP con $PM \leq 234$ si presentaron diferencias significativas entre ambas temporadas. Sin embargo, la poca afinidad de las partículas de menor diámetro por el vapor de agua no sería la única razón por la que éstas se mantuvieron inalteradas a través del año, ya que se debe considerar que estas partículas tienden a seguir el movimiento del aire, desviándolas de la trayectoria que siguen los hidrometeoros, lo que también evitaría su depositación a la superficie.

- La presencia de naftaleno, acenafteno, fenantreno y antraceno, supone que una fracción de la composición de las partículas tiene propiedades absorbentes capaces de retener compuestos con presiones de vapor altas. Una opción sería la presencia de carbón elemental.
- Al comparar el área quemada con la concentración de PM_{10} y MOE, se aprecia que a menor cantidad de HAP/mg de MOE en los meses en que los incendios devastaron la mayor parte del área forestal, las concentraciones promedio de PM_{10} y MOE fueron las más altas de todo el año. Lo que sugiere que la principal fuente de emisión de los HAP no fue la combustión vegetal, sino más bien, una fuente de partículas y de material orgánico con diferente composición química. Sin embargo, el comportamiento del reteno fue muy similar al inicio y al término de los incendios forestales.
- Debido a las correlaciones encontradas entre los HAP, se propone que una de las principales fuentes para benzo(ghi)perileno, indeno(1,2,3-cd)pireno, benzo(b+k)fluoranteno, benzo(e)pireno, coroneno, fenantreno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(a)pireno y pireno fue la combustión de diesel y gasolina emitida por fuentes vehiculares, ya que el suroeste de la Ciudad de México no es una zona industrial. Sin embargo, dichas correlaciones no indicaron que estas fuentes hallan emitido reteno, naftaleno, perileno y fluoranteno.
- Los incendios forestales muy probablemente contribuyeron a la generación de reteno, benzo(b+k)fluoranteno, benzo(e)pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(a)pireno, fluoranteno y naftaleno.
- No se lograron identificar fuentes de emisión para el perileno, acenafteno, antraceno y dibenzo(a,h)antraceno.
- Las emisiones por la quema de residuos de la destilación del petróleo y por fuentes domésticas, fueron imperceptibles.

- Si se considera que la contribución en peso de los HAP con respecto a la MOE fue $<0.5\%$ y que el promedio anual de la MOE a las PM_{10} fue de $14 \pm 7\%$, entonces la aportación de los 20 HAP con respecto a las PM_{10} representaría $<0.1\%$ en peso. Esto muestra la complejidad de la composición de las PM_{10} . Además sugiere que más del 99.9% de los $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de PM_{10} en 24 h establecidos por la Norma Oficial Mexicana están libres de este tipo de cancerígenos y/o mutágenos para el suroeste de la Ciudad de México. Sin embargo, esta fracción poliaromática se encuentra en las partículas que alcanzan las porciones alveolares y que no contribuyen a la gravimetría, a diferencia de aquellas con diámetros mayores que si lo hacen pero que no penetran hasta los alveolos. Esto hace relativo el valor límite de la Norma.
- La estimación hecha por Molina y Molina (2002) sobre la concentración probable de HAP en la ZMVM, fue acertada para el suroeste de la Ciudad de México, al suponer que los $50 \text{ ng}/\text{m}^3$ de HAP hallados en ciudades de los EUA, serían menores en la ZMVM a causa de la densidad vehicular, que para esta zona fue de $208 \text{ ng}/\text{m}^3$ en promedio anual.
- El método de extracción por ultrasonido recuperó el $90 \pm 12.2\%$ de la materia orgánica presente en las partículas suspendidas al trabajar entre 47 y 147 mg de polvo de referencia del NIST SRM1649a. Independientemente de la cantidad de polvo analizado, el método ofrece una variación del 2.23% en la extracción. Esto significa que el método es exacto y preciso en la determinación de la materia orgánica.
- Al comparar los métodos de extracción Soxhlet y ultrasonido para recuperar la materia orgánica, ambos mostraron la misma eficiencia en la extracción, sin embargo, el segundo fue más preciso que el primero.
- El método de extracción recuperó eficientemente doce de quince HAP, sólo fenantreno, pireno y dibenzo(a,h)antraceno se encontraron fuera del intervalo señalado por el método TO-13A de la EPA establecidos entre 60 y 120 %. No se lograron porcentajes de recobro para naftaleno, acenafileno, acenafteno, reteno y coroneno, para ello se emplearon HAP con los tiempos de retención más parecidos.
- El método de extracción para determinar los HAP es inexacto. Sin embargo es preciso ($\%CV < 30\%$ señalados por el método TO-13A de la EPA).
- La reproducibilidad agrupa a la incertidumbre, por lo tanto, con sólo realizar pruebas de reproducibilidad para este método, la incertidumbre quedará involucrada.

8. RECOMENDACIONES

Debido a que autores como Alfheim y Möller (1980), Talcott y Harger (1980), Möller *et al.* (1982), Sorenson *et al.* (1982), Kado *et al.* (1986) y Monarca *et al.* (1997) han considerado que los compuestos que provocan mayor daño a los organismos se encuentran principalmente en partículas $<3 \mu\text{m}$, se recomienda continuar con la investigación utilizando muestreadores de $\text{PM}_{2.5}$ simultáneamente a los muestreos de PM_{10} .

Se debe continuar optimizando las metodologías para el muestreo de los diversos compuestos presentes en la atmósfera, con el objeto de evitar que las mediciones gravimétricas sean afectadas por, la adsorción del vapor de agua sobre los sustratos presentes en los filtros (Hering *et al.* 1990, McDow y Huntzicker 1990), por las pérdidas debidas a la evaporación de los compuestos semivolátiles durante o después del muestreo (Witz *et al.* 1990, Eatough *et al.* 1993) y por las reacciones entre las partículas y los sustratos ya colectados (Smith *et al.* 1978).

Una de las alternativas para evitar la pérdida de los compuestos orgánicos durante el muestreo, es el uso del "método por difusión y despojo", desarrollado por Possanzini *et al.* (1983) que se basa en la difusión de los compuestos en fase vapor y su posterior adsorción sobre una superficie cubierta por alguna película afin a los compuestos de interés y cuya selección es difícil debido a las diversas propiedades de adsorción de las diferentes sustancias orgánicas, aunque Turpin *et al.* (1993), probaron un método que separa a los compuestos orgánicos sin usar despojadores.

Para corroborar que la causa tanto de la pobre recuperación de algunos HAP como del recobro superior al 100%, se debe al efecto matriz provocado por las partículas suspendidas, se propone trabajar con matrices de diversa composición (contenido de carbón elemental y orgánico y material inorgánico) a una sola concentración. Una vez observado el nivel de adsorción que provoca la matriz sobre los HAP, se deberán tratar en diferentes niveles de concentración para observar tanto la respuesta lineal del método como sus límites de identificación y cuantificación para cada HAP. Por otra parte, se pueden emplear otras técnicas alternativas a la espectrometría de masas como la cromatografía líquida de alta resolución o la espectroscopía infraroja.

Para explicar la presencia de compuestos con altas presiones de vapor como los HAP de 2 y 3 anillos, se deberá evaluar el tipo de absorbente presente en las PM_{10} . Se sugiere determinar el contenido de carbón elemental.

9. REFERENCIAS

- ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists) (1994). Appendix D: particle size-selective sampling criteria for airborne particulate matter. En: 1994-1995 threshold limit values for chemical substances and physical agents and biological exposure indices. American Conference of Governmental Industrial Hygienists, Cincinnati, pp. 43-46.
- Adonis M. y Gil. L. (1993). Mutagenicity of organic extracts from Santiago (Chile) airborne particulate matter. *Mutat. Res.* 292, 51-61.
- Alfheim I. y Möller M. (1980). Mutagenicity of airborne particulate matter in relation to traffic and meteorological conditions. En: *Short-Term Bioassays in the Analysis of Complex Environmental Mixtures II* (Waters M.D., Sandhu S.S., Huisingh J. L., Claxton L. y Nesnow S., Eds.), Plenum Press, Nueva York, pp. 85-99.
- Alsberg T., Stenberg U., Westerholm R., Strandell M., Rannug U., Sundvall A., Romert L., Bernson V., Pettersson B., Toftgard R., Franzén B., Jansson M., Gustafsson J.A., Egebäck K.E. y Tejle G. (1985). Chemical and biological characterization of organic material from gasoline exhaust particles. *Environ. Sci. Technol.* 19, 43-50.
- Allen D. T., Palen E. J., Haimov M. I., Hering S. V. y Young J. R. (1994). Fourier transform infrared spectroscopy of aerosol collected in a low pressure impactor (LPI / FTIR): method development and field calibration. *Aerosol Sci. Technol.* 21, 325-342.
- Allen J.O., Dookeran N.M., Smith A.K. y Sarofim A.F. (1996). Measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with size-segregated atmospheric aerosols in Massachusetts. *Environ. Sci. Technol.* 30, 1023-1031.
- Alves C., Pio C. y Duarte A. (2001). Composition of extractable organic matter of air particles from rural and urban Portuguese areas. *Atmos. Environ.* 35, 5485-5496.
- Amador-Muñoz O., Delgado-Rodríguez A., Villalobos-Pietrini R., Munive-Colín Z., Ortiz-Marttelo R., Díaz-González G., Bravo-Cabrera J.L. y Gómez-Arroyo S. (2001). Partículas suspendidas, hidrocarburos aromáticos policíclicos y mutagenicidad en el suroeste de la Ciudad de México. *Rev. Int. Contam. Ambient.* 17, 193-204.
- Anderson H.R., Ponce de Leon A., Bland J.M., Bower J.S. y Strachan D.P. (1996). Air pollution and daily mortality in London: 1987-1992. *Brit. Med. J.* 312, 665-669.
- Andrews E. y Larson S. M. (1993). Effect of surfactant layers on the size changes of aerosol particles as a function of relative humidity. *Environ. Sci. Technol.* 27, 857-865.
- AQCPM (Air Quality Criteria For Particulate Matter) (2001). History of previous particulate matter criteria and National Ambient Air Quality Standards reviews. Environmental Protection Agency. Vol I, EPA/600/P-99/002aB, <http://www.epa.gov/ncea/partmatt.htm>
- Arey J., Zielinska B., Atkinson R. y Winer A. M. (1988). Formation of nitroarenes during ambient high-volume sampling. *Environ. Sci. Technol.* 22, 457-462.

- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Diseases Registry) (1995). Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons. Research Triangle Institute, N.C. Contract 205-93-0606.
- ASTM (American Society for Testing and Materials) (1994). Método E 542-94. Standard practice for calibration of laboratory volumetric apparatus. p. 7. Comité E-41 sobre aparatos de laboratorio y responsabilidad del subcomité E41.01 sobre aparatos de vidrio. Filadelfia.
- Astrup H., Harris C., Stoner G., Selkirk J., Schafer P. y Trump B. (1978). Metabolism of [³H]benzo[a]pyrene by cultured human bronchus and cultured human pulmonary alveolar macrophages. *Lab Invest.* 38, 217-223.
- Badger G.M. (1962). Mode of formation of carcinogens in human environment. *Natl. Cancer Inst. Monogr.* 9,1.
- Baek S.O., Goldstone M.E., Kirk P.W. W., Lester J.N. y Perry R. (1991a). Phase distribution and particle size dependency of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere. *Chemosphere* 22, 503-520
- Baek S.O., Field A., Goldstone M.E., Kirk P.W. y Lester J.N. (1991b). A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, fate and behavior. *Water Air Soil Pollut.* 60, 279-300.
- Baek S.O., Goldstone M.E., Kirk P.W., Lester J.N. y Perry R. (1992). *Sci. Total. Environ.* 111, 169.
- Balanikas G., Hussain N., Amin S. y Hecht SS. (1988). Oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons with ceric ammonium sulfate: preparation of quinines and lactones. *J. Org. Chem.* 53, 1007-1010.
- Barale R., Giromini L., Ghelardini G., Scapoli C., Loprieno N., Pala M., Valerio F. y Barrai I. (1991). Correlations between 15 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and the mutagenicity of the total PAH fraction in ambient air particles in La Spezia (Italy). *Mutat. Res.* 249, 227-241.
- Barfoot K. M., Vargas-Aburto C., McArthur J.D., Jaidar A. García-Santibañez F. y Fuentes-Gea V. (1984). Multi-elemental measurements of air particle pollution at a site in Mexico City. *Atmos. Environ.* 18, 467-471.
- Bascom R., Bromberg P.A., Hill C., Costa D.A., Devlin R., Dockery D.W., Frampton M.W., Lambert W., Samet M.D., Speizer F.E. y Utell M. (1996). A committee of the environmental and occupational health assembly of the American Thoracic Society. Health effects of outdoor air pollution. *Am. J. Resp. Crit. Care Med.* 153, 3-50.
- Bayer U. (1979). In vivo induction of sister chromatid exchanges by three polyaromatic hydrocarbons. *Carcinogenesis* 3, 423-428.
- Bechtold W.E., Sun J.D., Wolff R.K., et al. (1991). Globin adducts of benzo[a]pyrene: markers of inhalation exposure as measured in F344/N rats. *J. Appl. Toxicol.* 11,115-118.
- Behymer T. D. y Hites R. A. (1988). Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on fly ash. *Environ. Sci. Technol.* 22, 1311-1319.
- Berico M., Luciani A. y Formignani M. (1997). Atmospheric aerosol in an urban area-measurements of TSP and PM₁₀ standards and pulmonary deposition assessments. *Atmos. Environ.* 31, 3659-3665.
- Bevan D.R. y Ulman M.R. (1991). Examination of factors that may influence disposition of benzo(a)pyrene in vivo: vehicles and asbestos. *Cancer Lett.* 57, 173-180.
- Bidleman T. F. (1988). Atmospheric processes. *Environ. Sci. Technol.* 22, 361-367.

- Borja-Aburto V.H., Loomis D.P., Shy C., Bangdiwala S. y Rascón-Pacheco R.A. (1997). Ozone, suspended particulates, and daily mortality in Mexico City. *Am. J. Epidemiol.* 145, 258-268.
- Borja-Aburto V.H., Castillejos M., Gold D.R., Bierzinski S. y Loomis D. (1998). Mortality and ambient fine particles in Southwest Mexico City, 1993-1995. *Environ. Health Perspect.* 106, 849-855.
- Bravo J.L. y Salazar S. (1982). Concentración del aerosol mineral en la zona sur de la Ciudad de México. *Geof. Int.* 21, 139-155.
- Bravo J.L. y Salazar S. (1984). Algunos resultados sobre la concentración de compuestos orgánicos solubles en benceno en el aerosol atmosférico. *Geof. Int.* 23-4, 467-473.
- Brook J.R., Dann T.F. y Burnett R.T. (1997). The relationship among TSP, PM₁₀, PM_{2.5}, and inorganic constituents of atmospheric particulate matter at multiple Canadian locations. *JAWMA.* 47, 2-19.
- Brooks C.E.P. (1954). The English climate. English University Press. Londres, pp. 63-76.
- Brune H., Deutsch-Wenzel R.P., Habs M., et al. (1981). Investigation of the tumorigenic response to benzo(a)pyrene in aqueous carrene solution applied orally to Sprague-Dawley rats. *J. Cancer Res. Clin. Oncol.* 102,153-157.
- Burton R.M., Suh H.H. y Koutrakis P. (1996). Spatial variation in particulate concentrations within metropolitan Philadelphia. *Environ. Sci. Technol.* 30, 400-407.
- Burtscher H. (1992). Measurement and characteristics of combustion aerosols with special consideration of photoelectric charging and charging by flame ions. *J. Aerosol Sci.* 23, 549-595.
- Cadle S. H., Groblicki P. J. y Mulawa P. A. (1983). Problems in the sampling and analysis of carbon particles. *Atmos. Environ.* 17, 593-600.
- Casellas M., Fernández P., Bayona J. M. y Solana A. M. (1995). Bioassay-directed chemical analysis of genotoxic components in urban airborne particulate matter from Barcelona (Spain). *Chemosphere* 30, 725-40.
- Castro L.M., Plo C.A., Harrison R.M. y Smith D.J.T. (1999). Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmospheres: estimation of secondary organic carbon concentrations. *Atmos. Environ.* 33, 2771-2781.
- Caulcutt R. y Boddy R. (1983). Statistics for analytical chemist (J. W. Arrowsmith Ed.) Chapman and Hall, pp. 100-110.
- Cederlöf R., Doll R., Fowler B. y Friberg L. (1978). Air pollution and cancer: risk assessment methodology and epidemiological evidence. Report of a task group. *Environ. Health Perspect.* 22, 1-12.
- CESTEB (1994). Relatório do qualidade do no Estado de Sao Paulo. Sao Paulo, Brasil.
- Choudhury A.H., Gordian M.E. y Morris S.S. (1997). Associations between respiratory illness and PM₁₀ air pollution. *Arch. Environ. Health.* 52, 113-117.
- Chow J. C., Watson J. G., Fujita E. M., Lu Z., Lawson D. R. y Ashbaugh L. L. (1994). Temporal and spatial variations of PM_{2.5} and PM₁₀ aerosol in the Southern California Air Quality Study. *Atmos. Environ.* 28, 2061-2080.
- Chow J.C., Watson J.G., Zhiqiang L., Lowenthal D.H. y Countess R.J. (1996a). Sources and chemistry. Of PM₁₀ aerosol in Santa Barbara County, CA. *Atmos. Environ.* 30, 1489-1499.

- Chow J.C., Watson J.G., Zhiqiang L., Lowenthal D.H., Frazier A., Solomon P.A., Thuillier R.H. y Magliano K. (1996b). Descriptive analysis of PM_{2.5} and PM₁₀ at regionally representative locations during SJVAQS/AUSPEX. *Atmos. Environ.* 30, 2079-2112.
- Chuang J.C. et al. (1982)
- Chuang J.C., Cao S.R., Xian Y.L., Harris D.B. y Mumford J.L. (1992). Chemical characterization of indoor air of homes from communes in Xuan Wei, China, with high lung cancer mortality rate. *Atmos. Environ.* 26A, 2193-2201.
- Chughtai A. R., Jassim J. A., Peterson J. H., Stedman D. H. y Smith D. M. (1991). Spectroscopic and solubility characteristics of oxidized soots. *Aerosol Sci. Technol.* 15, 112-126.
- Cicero-Fernández P. (1992). Analysis of TSP, PM₁₀ and PM₁₀/TSP ratio distribution in Mexico city, 1988-1989. Presented at the 85th Annual Meeting of the AWMA Kansas, Miss.
- Cicero-Fernández P., Thistlewaite W.A., Falcon Y.I. y Guzmán I.M. (1993). TSP, PM₁₀ and PM₁₀/TSP ratios in Mexico city metropolitan area: a temporal and spatial approach. *J. Expos. Anal. Environ. Epidemiol.* 3(1), 1-22.
- Cifuentes L., Borja-Aburto V.H., Gouveia N., Thurston G. y Davis D.L. (2001). Assessing the health benefits of urban air pollution reductions associated with climate change mitigation (2000-2020): Santiago, Sao Paulo, Mexico City and New York City. *Environ. Health Persp.* 109, 419-425.
- Clark W.E. y Whitby K.T. (1975). Measurements of aerosols produced by the photochemical oxidation of SO₂ in air. *J. Colloid Interface Sci.* 51, 477-490.
- Clarke A. D. (1992). Atmospheric nuclei in the remote free-troposphere. *J. Atmos. Chem.* 14, 479-488.
- Code of Federal Regulation (1986). Appendix B-reference method for the determination of suspended particulate matter in the atmosphere (high-volume method). C.F.R. 40, part 50.
- Cohen G.M., Haws S.M., Moore B.P. y Bridges W.J. (1976). Benzo(a)pyren-3-yl hydrogen sulfate, a major ethyl acetate-extractable metabolite of B(a)P in human, hamster and rat lung cultures. *Biochem Pharmacol.* 25, 2561-2570.
- Colbeck I., Appleby L., Hardman E. J. y Harrison R. M. (1990). The optical properties and morphology of cloud-processed carbonaceous smoke. *J. Aerosol Sci.* 21, 527-538.
- Cotham W. E. y Bidleman T. F. (1992). Laboratory investigations of the partitioning of organochlorine compounds between the gas phase and atmospheric aerosols on glass fiber filters. *Environ. Sci. Technol.* 26, 469-478.
- Coutant R. W., Brown L., Chuang J. C., Riggan R. M. y Lewis R. G. (1988). Phase distribution and artifact formation in ambient air sampling for polynuclear aromatic hydrocarbons. *Atmos. Environ.* 22, 403-409.
- Covert D. S., Kapustin V. N., Quinn P. K. y Bates T. S. (1992). New particle formation in the marine boundary layer. *J. Geophys. Res.* 97, 20581-20589.
- Daisey J.M., Leyco M.A., Kleinman M.T. y Hoffman E. (1979). The nature of the organic fraction of the New York city summer aerosol. *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 322, 125-140.

- Daisey J.M., Cheney J.L. y Lioy P.J. (1986). Profiles of organic particulate emissions from air pollution sources: status and needs for receptor source apportionment modelling. *J. Air. Pollut. Control. Ass.* 36, 17-33.
- Daisey J.M. (1990). Organic compounds in urban aerosols. *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 338, 50-69.
- Dams R., Billiet J., Block C., Demuyck M. y Janssens M. (1975). Complete chemical analysis of airborne particulates. *Atmos. Environ.* 9, 1099-1106.
- Däumer B., Niessner R. y Klockow D. (1992). Laboratory studies of the influence of thin organic films on the neutralization reaction of H₂SO₄ aerosol with ammonia. *J. Aerosol Sci.* 23, 315-325.
- de Almeida A. D., Silveira M. L. y Soares d.S, D. (1999). Composition of extractable organic matter in aerosols from urban areas of Rio de Janeiro city, Brazil. *Atmos. Environ.* 33, 4987-5001.
- DeMarini D.M., Shelton M.L. y Bell D.A. (1994). Mutation spectra in *Salmonella* of complex mixtures: comparison of urban air to benzo(a)pyrene. *Environ. Molec. Mutagen.* 24, 262-275.
- DeMarini D.M., Shelton M.L. y Bell D.A. (1996). Mutation spectra of chemical fractions of a complex mixtures: role of nitroarenes in the mutagenic specificity of municipal waste incinerator emissions. *Mutat. Res.* 349, 1-20.
- DeMartinis B.S., Kado N.Y., Carvalho L.R.F., Okamoto R.A. y Gundel L.A. (1999). Genotoxicity of fractionated organic material in airborne particles from São Paulo, Brazil. *Mutat. Res.* 446, 83-94.
- DeMartinis B.S., Okamoto R.A., Kado N.Y., Gundel L.A. y Carvalho L.R.F. (2002) Polycyclic aromatic hydrocarbons in a bioassay-fractionated extract of PM₁₀ collected in Sao Paulo, Brazil. *Atmos. Environ.* 36, 307-314.
- Departamento del Distrito Federal, Gobierno del Estado de México, Secretaría del Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca, Secretaria de Salud (1996). Programa para mejorar la calidad de aire en el Valle de México 1995-2000, México D.F.
- De Raat W.K., Kooijman S.A. y Gielen J.W. (1987). Concentrations of polycyclic hydrocarbons in airborne particles in The Netherlands and their correlation with mutagenicity. *Sci. Total Environ.* 66, 95-114.
- De Raat W.K. (1988). Polycyclic aromatic hydrocarbons and mutagens in ambient air particles. *Toxicol. Environ. Chem.* 16, 259-279
- De Raat W.K., Bakker G. L. y de Meijere F. A. (1990). Comparison of filter materials used for sampling of mutagens and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient airborne particles. *Atmos. Environ. Parte A* 24, 2875-2887.
- de Wiest F. (1978). Any factor influencing the dispersion and the transport of heavy hydrocarbons associated with airborne particulates. *Atmos. Environ.* 12, 1705-1711.
- Díaz-Martínez A.M.T. (1999). Variaciones temporales de la distribución de tamaños de partículas del aerosol atmosférico y los efectos en sus características ópticas. Tesis de Maestría, UNAM, 120 p.
- Dídyk B.M., Simoneit B.R.T., Pezoa L.A., Riveros M.L. y Flores A.A. (2000). Urban aerosol particles of Santiago, Chile: organic content and molecular characterization. *Atmos. Environ.* 34, 1167-1179.
- Diederer H.S.M.A., Guicherit R. y Hollander J.C.T. (1985). Visibility reduction by air pollution in the Netherlands. *Atmos. Environ.* 19, 377-383.

- DGGIA (Dirección General de Gestión e Información Ambiental) (2000). Almanaque de datos y tendencias de la calidad del aire en Ciudades Mexicanas. pp. 20-24.
- Dockery D. W., Ware J. H., Ferris B. G. Jr., Speizer F. E., Cook N. R. y Herman S. M. (1982). Change in pulmonary function in children associated with air pollution episodes. *J. Air Pollut. Control Assoc.* 32, 937-942.
- Dockery D.W., Schwartz J. y Spengler J.D. (1992). Air pollution and daily mortality associations with particulates and acid aerosols. *Environ. Res.* 59, 362-373.
- Dockery D.W., Pope III C.A., Xu X., Spengler J.D., Ware J.W., Fay M.E., Ferris B.G. Jr. y Speizer F.A. (1993). An association between air pollution and mortality in six U.S. cities. *N. Engl. J. Med.* 329, 1753-1759.
- Dockery D.W. y Pope C.A. (1994). Acute respiratory effects of particulate air pollution. *Annu. Rev. Pub. Health* 15, 107-132.
- Duce A.R., Mohnen V.A., Zimmerman P.R., Grosjean D., Cautreels W., Chatfield R., Jaenicke R., Ogree J.A., Pellizari E.D. y Wallace G.T. (1983). Organic material in the global troposphere. *Rev. Geophys. Space Phys.* 21, 921-952.
- Eatough D.J., Wadsworth A., Eatough D.A., Crawford J.W., Hansen L.D. y Lewis E.A. (1993). A multiple-system, multichannel diffusion denuder sampler for the determination of fine-particulate organic material and the atmosphere. *Atmos. Environ.* 27a, 1213.
- EPA (U.S. Environmental Protection Agency) (1982). Air quality criteria for particulate matter and sulfur oxides: Vol. II. Research Triangle Park, NC: Office of Health and Environmental Assessment, Environmental Criteria and Assessment Office; report. no. EPA-600/8-82-029bF. Available from: NTIS, Springfield, VA; PB84-120419.
- EPA (U.S. Environmental Protection Agency) (1987a). PM₁₀ SIP development guideline. Research Triangle Park, NC: U.S. Environmental Protection Agency, Office of Air Quality Planning and Standards; EPA report no. EPA-450/2-86-001. Available from: NTIS, Springfield, VA; PB87-206488.
- EPA (U.S. Environmental Protection Agency) (1987b). Code of Federal Regulation. 40 CFR 246, Apéndice XI.
- EPA (U.S. Environmental Protection Agency) (1993). Provisional guidance for quantitative risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons. Environmental Criteria and Assessment Office. Cincinnati, OH. Final Draft. ECAO-CIN-842. Marzo 1993.
- EPA (U.S. Environmental Protection Agency) (1994a). Federal Register. 59 FR 15504
- EPA (U.S. Environmental Protection Agency) (1994b). Federal Register. 59 FR 9808.
- EPA (U.S. Environmental Protection Agency) (1994c). Federal Register. 59 FR 1788.
- EPA (U.S. Environmental Protection Agency) (1994d). Documentation of De Minimis Emissions Rates – Proposed. 20 CFR Parte 63, subparte B, documento de respaldo. Office of Air Quality Planning and Standards. Research Triangle Park, N.C.

- EPA (U.S. Environmental Protection Agency) (1996). Air quality criteria for particulate matter. Research Triangle Park, NC: National Center for Environmental Assessment-RTP Office; report nos. EPA/600/p-65/001aF-cF. 3v. Available from: NTIS, Springfield, VA; PB96-168224.
- EPA (U.S. Environmental Protection Agency) (1999a). Title 40 - protection of environment, chapter I - Environmental Protection Agency, Subchapter C (1995-1999) - Air programs, part 50 (actualizado hasta 1999), National Primary and Secondary Ambient Air Quality Standards, 1-75, dirección electrónica: <http://www.epa.gov/epacr40/chapt-I.info/subch-C/>.
- EPA (U.S. Environmental Protection Agency) (1999b). Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air. Second Edition. Compendium Method TO-13A, Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Ambient Air Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS). Center for Environmental Research. Information Office of Research and Development. U.S. Environmental Protection Agency. Cincinnati, OH 45268, Enero 1999. EPA/625/R-96/010b
- EPA (U.S. Environmental Protection Agency) (2002). Electronic Code of Federal Regulations *e-CFR*TM. 40 CFR. Protection of Environment Chapter I. Environmental Protection Agency, subchapter C - Air programs. Part. 50. National primary and secondary ambient air quality standards. http://www.access.gpo.gov/nara/cfr/cfrhtml_00/Title_40/40cfr50_00.html
- EPAQS (1995). Particles. Department of the Environment Expert Panel on Air Quality Standards. HMSO, Londres.
- Epstein S.S., Fujii K. y Asahina S. (1979). Carcinogenicity of a composite organic extract of urban particulate atmospheric pollutants following subcutaneous injection in infant mice. *Environ. Res.* 19, 163-179.
- Eskinja I. y Soljic Z. (1996). Sources and fate of polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air of urban and rural croatian sites. *Int. J. Anal. Chem.* 63, 251-268.
- Espinosa-Aguirre J.J., Reyes R.E., Rubio J., Ostrosky-Wegman P. y Martinez G. (1993). Mutagenic activity of urban air samples and its modulation by chili extracts. *Mutat. Res.* 303, 55-61.
- Eurachem (1998). The fitness for purpose of analytical methods. A laboratory guide to method validation and related topics. EURACHEM guide, a focus for analytical chemistry in Europe. ISBN: 0-948926-12-0. LGC Ltd. p. 30.
- Eurachem/Citac Guide (2000). Eurachem/Citac (Co-operation on international traceability in analytical chemistry) Guide. Quantifying uncertainty in analytical measurement (S.L.R. Ellison, M. Rosslein y A. Williams, Eds.). Second edition. 120 p.
- Falcón Y., Ramírez C., Carrillo H., Aguirre E. y Flores M. (1984). Mexico City aerosol study: trace element concentration and chemical composition of sulfates as a function of particle size. Presented at the 77th Annual Meeting of the APCA. San Francisco, 12 p.
- Falcón Y., Ramírez C., Carrillo H., López J. y Meza J. (1986). Trace element concentration and TSP as measured during the winter of 1983 and 1984 in Mexico City. Presented at the 79th Annual Meeting of the APCA. Minneapolis, 11 p.

- Falcón Y.I., Ramírez C.R., Meza J.E., Daisey J.M. y Lioy P.J. (1988). Contaminación por partículas atmosféricas en la Ciudad de México. *Geof. Int.* 27-1, 99-110.
- Falcón Y., Ramírez R., Nuno L. y Sánchez M. (1989). Mexico city aerosol study: PM₁₀ sampling and analysis. Paper presented at the 82nd Annual Meeting of the AWMA Anaheim, Calif., 8p.
- Falcón Y., Ramírez C. y Vega S. (1990). Mexico city aerosol study: sulfates and nitrates in PM₁₀ and TSP. Presented at the 83rd Annual Meeting of the AWMA Vancouver, B.C, 11 p.
- Falcón Y. y Espitia A. (1991). TSP and PM₁₀ measurements in Mexico city 1988-1989. Presented at the 84nd Annual Meeting of the AWMA Pittsburg, Pennsylvania, 7 p.
- Falk H.L., Markul I. y Kotin P. (1956). Aromatic hydrocarbons IV. Their fate following emission into the atmosphere and experimental exposure to washed air and synthetic smog. *AMA Arch. Ind. Health* 13, 13-17.
- Federal Register (1971). National primary and secondary ambient air quality standards (30 de abril) 36, 8186-8201.
- Federal Register (1987). Revision to the national ambient air quality standards for particulate matter (1° de julio) 52, 24634-24669.
- Federal Register (1997). National ambient air quality standards for particulate matter; final rule. (18 de julio), Environmental Protection Agency 40 CFR, Part 50. 62, 38651-38752, dirección electrónica: <http://frwebgate.access.gpo.gov/cgi-bin/multidb.cgi>.
- Fernández-Bremauntz A. y Quentin M.J. (1992). A survey of commuter travel habits in the metropolitan area of Mexico City. *J. Exp. Anal. Environ. Epidemiol. Suppl.* 2, 1-17.
- Finlayson-Pitts J. B. y Pitts N. J. Jr. (1986). Atmospheric chemistry; fundamental and experimental techniques. Wiley, Nueva York. p. 1098.
- Finlayson-Pitts B.J. y Pitts Jr. J.M. (1997). Tropospheric air pollution: ozone, airborne toxics, polycyclic aromatic hydrocarbons and particles. *Science* 276, 1045-1052.
- Fith W.L. y Smith D.H. (1979). Analysis of adsorption properties and adsorbed species on commercial polymeric carbons. *Environ. Sci. Technol.* 13, 341-346.
- Flato S., Hemminki K., Thunberg E. y Georgellis A. (1996). DNA adduct formation in the human nasal mucosa as a biomarker of exposure to environmental mutagens and carcinogens. *Environ. Health Perspect.* 21, 471-473.
- Fuentes-Gea A. y García Gutiérrez (1990). Air pollution trends in Mexico City, TSP (1976-1984). Presented at the 83rd Annual Meeting of the AWMA Vancouver, B.C.
- Funcke W., Köning J., Balfanz E. y Romanowski T. (1981). The PAHs profiles in airborne particulate matter of five german cities. *Atmos. Environ.* 15, 887-890.
- Garner R.C., Stanton C.A., Martin C.N., Chow F.L., Thomas W., Hubner D. y Herrmann R. (1986). Bacterial mutagenicity and chemical analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons and some nitro derivatives in environmental samples collected in West Germany. *Environ. Mutagen.* 8, 109-117.

- Gartell G., Heisler S.L. y Friedlander S.K. (1980). Relating particulate properties to sources: the results of The California aerosol characterization experiment. En *The character and origins of smog aerosols* (G.M. Hidy *et al.* Eds.), Wiley, Nueva York, pp. 665-713.
- GDF (Gobierno del Distrito Federal) (1998). *Inventario de emisiones de la Zona Metropolitana del Valle de México, 1998.*
- Gerde P., Medinsky M.A. y Bond J.A. (1991). The retention of polycyclic aromatic hydrocarbons in the bronchial airways and in the alveolar region: a theoretical comparison. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **107**, 239-252.
- Gil L. M., Adonis M., Silva M., Vásquez H. y Quiñones L. (1991). Genotoxicidad de extractos orgánicos obtenidos del material particulado del aire de Santiago de Chile. *Rev. Chilena Enferm Respir.* **7**, 216-222.
- Gill P. S., Graedel T. E. y Wechsler C. J. (1983). Organic films on atmospheric aerosol particles, fog droplets, cloud droplets, raindrops and snowflakes. *Rev. Geophys. Space Phys.* **21**, 903-920.
- Gogou A., Stratigakis N., Kanakidou M. y Stephanou E. (1996). Organic aerosols in Eastern Mediterranean: Components sources reconciliation by using molecular markers and atmospheric back trajectories. *Organic Geochemistry* **25**, 79-96.
- Gordon R.J. y Bryant R.J. (1973). Patterns in airborne polynuclear hydrocarbon concentration in four Los Angeles sites. *Environ. Sci. Technol.* **7**, 1050-1053.
- Gordon R.J. (1976). Distribution of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons throughout Los Angeles. *Environ. Sci. Technol.* **10**, 370-373.
- Gordon R. J., Trivedi N. J., Singh B. P. y Ellis E. C. (1988). Characterization of aerosol organics by diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* **22**, 672-677.
- Goschnick J., Fichtner M., Lipp M., Schuricht J. y Ache H. J. (1993). Depth-resolved chemical analysis of environmental microparticles by secondary mass spectrometry. *Appl. Surf. Sci.* **70/71**, 63-67.
- Gouveia N. y Fletcher T. (2000). Air pollution and daily mortality in Sao Paulo, Brazil; effects by cause, age and socioeconomic status. *J. Epidemiol. Commun. Health* **54**, 750-755.
- Graedel T.E., Hawkins D.T. y Claxton L. (1986). Sources, occurrence and bioassay. En: *Atmospheric Chemical Compounds*. Academic Press, Orlando.
- Griest W.H., Yeatts Jr. L.B. y Caton J.E. (1980). Recovery of polycyclic aromatic hydrocarbons on fly ash for quantitative determination. *Anal. Chem.* **52**, 199-201.
- Grimmer G., Naujack K.W. y Schneider D. (1980). Changes in PAH-profiles in different areas of a city during the year. En *Polynuclear aromatic hydrocarbons* (A. Björseth y A.J. Dennis, Eds.). Batelle Press, Columbus.
- Grimmer G. (1983). Profile analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in air. En: *Handbook of polycyclic aromatic hydrocarbons* (A.Björseth, Ed.) Marcel Dekker, Nueva York, Vol. 1, pp. 149-182.
- Grimmer G., Jacob J. y Naujack K.W (1983). Profile of the polycyclic aromatic compounds from crude oils-Inventory by GC GC/MS. PAH in environmental materials: Part 3. *Fresenius Z. Anal. Chem.* **316**, 29-36.
- Grosjean D. (1984). Particulate carbon in Los Angeles air. *Sci. Total Environ.* **32**, 133-145.

- Gupta P., Banerjee D.K., Bhargava S.K. et al. (1993). Prevalence of impaired lung function in rubber manufacturing factory workers exposed to benzo(a)pyrene and respirable particulate matter. *Indoor Environ.* 2, 26-31.
- Hadnagy W., Seemayer N.H. y Tomingas R. (1986). Cytogenetic effects of airborne particulate matter in human lymphocytes *in vitro*. *Mutat. Res.* 175, 97-101.
- Halsall C.J., Coleman P.J., Davis B.J., Burnett V. Waterhouse K.S., Harding-Jones P. y Jones K.C. (1994). Polycyclic aromatic hydrocarbon in U.K. urban air. *Environ. Sci. Technol.* 28, 2380-2386.
- Hamilton R. S. y Mansfield T. A. (1991). Airborne particulate elemental carbon: its sources, transport and contribution to dark smoke and soiling. *Atmos. Environ. Parte A* 25, 715-723.
- Hammond E.D., Selikoff I.J., Lawther P.O., et al. (1976). Inhalation of B(a)P and cancer in man. *Ann. NY Acad. Sci.* 271, 116-124.
- Hansen A. D. A. y Rosen H. (1990). Individual measurements of the emission factor of aerosol black carbon in automobile plumes. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 40, 1654-1657.
- Harrison R. M. y Kitto A.-M. N. (1992). Estimation of the rate constant for the reaction of acid sulphate aerosol with NH_3 gas from atmospheric measurements. *J. Atmos. Chem.* 15, 133-143.
- Harrison R.M., Smith D.J.T. y Luhana L. (1996). Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham, U.K. *Environ. Sci. Technol.* 30, 825-832.
- Harrison R. M., Deacon A. R. y Jones M. R. (1997). Sources and processes affecting concentrations of PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ particulate matter in Birmingham (U.K). *Atmos. Environ.* 31, 4103-4117.
- Hart K. M. y Pankow J. F. (1990). Comparison of n-alkane and PAH concentrations collected on quartz fiber and Teflon membrane filters in an urban environment. *J. Aerosol Sci.* 21 (Suppl. 1), S377-S380.
- Harvey R.G. (1998). Environmental chemistry of PAHs. En: *The handbook of environmental chemistry* (O. Hutzinger, Ed.). Springer-Verlag Berlin – Heidelberg, Nueva York, Vol. 3, parte I. pp. 1-54.
- He S.L. y Baker R. (1991). Micronuclei in mouse skin cells following *in vivo* exposure to benzo[a]pyrene, 7,12-dimethylbenz[a]anthracene, chrysene, pyrene and urethane. *Environ. Mol. Mutagen.* 17, 163-168.
- Helmes C.T., Atkinson D.L., Jaffer J., Sigman C.C., Thompson K.L., Kelsey M.I., Kraybill H.F. y Munn J.I. (1982). Evaluation and classification of the potential carcinogenicity of organic air pollutants. *J. Environ. Sci. Health A17*, 321-389.
- Hemminki K. y Pershagen G. (1994). Cancer risk of air pollution: epidemiological evidence. *Environ. Health Perspect.* 102 (Suppl. 4), 187-192.
- Hering S.V. y Friedlander S.K. (1982). Origins of aerosol sulfur size distributions in the Los Angeles basin. *Atmos. Environ.* 16, 2647-2656.
- Hering S.V, Appel B.R., Cheng W., Salaymeh F., Cadel S.H., Mulawa P.A., Cahill T.A., Eldred R.A., Surovik M., Fitz D., Howes J.E., Knapp K.T., Stockburger L., Turpin B.J., Huntzicker J.J., Zhang X.Q. y McMurry P.H. (1990). Comparison of sampling methods for carbonaceous aerosols in ambient air. *Aerosol Sci. Technol.* 12, 200-213.

- Hernández M. (2000). Integrated program on urban, regional, and global air pollution: Mexico city case study. Massachusetts Institute of Technology Cambridge, Massachusetts, Second Us-Mexico Joint Workshop Enero 24-25, 10-11 p.
- Hildemann L. M., Cass G. R., Mazurek M. A. y Simoneit B. R. T. (1993). Mathematical modeling of urban organic aerosol: properties measured by high-resolution gas chromatography. *Environ. Sci. Technol.* 27, 2045-2055.
- Hildemann L. M., Klinedinst D. B., Klouda G. A., Currie L. A. y Cass G. R. (1994a). Sources of urban contemporary carbon aerosol. *Environ. Sci. Technol.* 28, 1565-1576.
- Hildemann L. M., Mazurek M. A., Cass G. R. y Simoneit B. R. T. (1994b). Seasonal trends in Los Angeles ambient organic aerosol observed by high-resolution gas chromatography. *Aerosol Sci. Technol.* 20, 303-317.
- Hidy G.M, Mueller P. K. y Tong E. (1978). Spatial and temporal distributions of airborne sulfate in parts of the United States. *Atmos. Environ.* 12, 735-752.
- Hileman B. (1981). Particulate matter: the inhalable variety. *Environ. Sci. Technol.* 15, 983-986.
- Hinds W. (1982). *Aerosol Technology. Properties, behavior and measurement of airborne particles.* Wiley-Interscience, Nueva York, 424 p.
- Hoppel W. A., Frick G. M., Fitzgerald J. y Larson R. E. (1994). Marine boundary layer measurements of new particle formation and the effects nonprecipitating clouds have on aerosol size distribution. *J. Geophys. Res.* 99, 14443-14459.
- HSDB, Hazardous Substance Data Bank (1994). National library of medicine, National Toxicology Program (via TOXNET), Bethesda, MD.
- Huang P.-F., Turpin B. J., Pihlo M. J., Kittelson D. B. y McMurry P. H. (1994). Effects of water condensation and evaporation on diesel chain-agglomerate morphology. *J. Aerosol Sci.* 25, 447-459.
- Huntzicker J. J., Cary R. A. y Ling C.-S. (1980). Neutralization of sulfuric acid aerosol by ammonia. *Environ. Sci. Technol.* 14, 819-824.
- IARC (International Agency for Research on Cancer) (1973). Certain polycyclic aromatic hydrocarbons and heterocyclic compounds. Monographs on the evaluation of carcinogenic risk of the chemical to man. Vol. 3, Lyon, Francia. World Health Organization.
- IARC (International Agency for Research on Cancer) (1983). IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans. Polynuclear aromatic compounds: Part 1. Chemical, environmental and experimental data. World Health Organization, Lyons, Francia: Vol. 32; pp. 155-161 y 225-231.
- IARC (International Agency for Research on Cancer) (1987). Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans: an updating of IARC monographs. World Health Organization, Lyon, Francia. Vol. 1 a 42, suplemento 7, 252-254.
- IIIGEC (Instituto de Información e Investigación Geográfica, Estadística y Catastral del Estado de México) (1999).

- INEGI (Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática) (1996). Censo de población y vivienda 1995, resultados definitivos, tabulados básicos.
- Infante R., Carrasquillo A. y Pérez V. (1990). Size distribution measurements of suspended particulate matter in Ponce, Puerto Rico. *Atmos. Environ.* 24B, 2, 275-281
- ISO (International Standards Organization) (1993). *International of Basic and General Terms in Metrology* Geneva, ISBN 92-67-10175-1.
- Iwado H., Koyano M., Goto S., Kira S. y Hayatsu H. (1994). Ubiquitous presence of mutagenic and antimutagenic components in air-borne particulates of two Japanese cities. *Mutat. Res.* 322, 329-339.
- Jaklin J. y Krenmayr P. (1985). *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 21, 33.
- Jáuregui E. (1989). Anthropogenic effects on the urban climate of a large Latin American Metropolis: a case of Mexico City. En: *Environmental problems in cities of developing countries.* (I.P. Gerasimov, Ed.). UNEP/USSR Project "publications and information support programme in the USSR", pp. 77-87.
- Jáuregui O. E. (2000). El clima de la Ciudad de México. UNAM y Plaza y Valdés, México, p. 44.
- Jeltes R. (1974). Fingerprinting techniques as aids in the analysis of composite chemical pollutants in the environment. *J. Chromatogr. Sci.* 12, 599-605.
- JICA-SEMARNAP-CENICA (2000). *Almanaque de datos y tendencias de la calidad del aire en Ciudades Mexicanas.* p. 22.
- John W., Hering S., Reischl G., Sasaki G. y Goren S. (1983a). Characteristics of nucleopore filters with large pore size – I, physical properties. *Atmos. Environ.* 17, 373-382.
- John W., Hering S., Reischl G., Sasaki G. y Goren S. (1983b). Characteristics of nucleopore filters with large pore size – II, filtration properties. *Atmos. Environ.* 17, 115-120.
- John W., Wall S. M., Ondo J. L. y Winklmayr W. (1990). Modes in the size distributions of atmospheric inorganic aerosol. *Atmos. Environ.* 24, 2349-2359.
- Junge C.E. (1963). *Air chemistry and radioactivity.* International Geophysics, Series (J. VanMieghem Ed.) Academic Press, Nueva York y Londres, Vol. 4.
- Junge C. E. (1977). Basic considerations about trace constituents in the atmosphere as related to the fate of global pollutants. En: *Fate of pollutants in the air and water environments: part I, mechanism of interaction between environments and mathematical modeling and the physical fate of pollutants, papers from the 165th National American Chemical Society Meeting, April 1975* (I. H. Sufferted, Ed.) Wiley, Filadelfia, Nueva York, pp. 7-25. (Advances in environmental science and technology, vol. 8).
- Kado N. Y., Guirguis N.G., Flesse C.P., Chan R.C., Chang K.I. y Wesolowski J.J. (1986). Mutagenicity of fine (< 2.5 μm) airborne particles: diurnal variation in community air determined by a *Salmonella* micro preincubation/microsuspension) procedure. *Environ. Mutagen.* 8, 53-66.
- Kamens R., Jang M., Chien C. -J. y Leach K. (1999). Aerosol formation from the reaction of α -pinene and ozone using a gas-phase kinetics-aerosol partitioning model. *Environ. Sci. Technol.* 33, 1430-1438.
- Kao A.S. y Friedlander S.K. (1995). Frequency distributions of PM_{10} chemical components and their sources. *Environ. Sci. Technol.* 29, 19-28.

- Katz M. (1961). Some aspects of the physical and chemical nature of air pollution, En: Air Pollution, World Health Org. Geneva, Suiza, pp. 97-157.
- Katz M., Sakuma T. y Ho. A. (1978). Chromatographic and spectral analysis of polynuclear aromatic hydrocarbons. Quantitative distribution in air of Ontario cities. *Environ. Sci. Technol.* **12**, 909-915.
- Katz M. y Chan C. (1980). Comparative distribution of eight polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulates collected by conventional high-volume sampling and by size fractionation. *Environ. Sci. Technol.* **14**, 838-843.
- Keller C.D. y Bidleman T.F. (1984). Collection of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons and other organics with a glass fiber filter-polyurethane foam system. *Atmos. Environ.* **18**, 837-845.
- Kim et al. (1993).
- Kittelson D.B., McKenzie R., Wermeersch M., Dorman F., Piu D., Linne M., Liu B.Y.H. y Whitby K.T. (1978). Total sulfur aerosol concentration with an electrostatically pulsed flame photometric detector system. *Atmos. Environ.* **12**, 105-111.
- Kittelson D.B. (1998). Engines and nanoparticles: a review. *J. Aerosol Sci.* **29**, 575-588.
- Klippel W. y Warneck P. (1980). The formaldehyde content of the atmospheric aerosol. *Atmos. Environ.* **14**, 809-818.
- Kolber A., Wolff T., Pellizzari E. y Sparacino Ch. (1981). Short-term bioassay in the analysis of complex environmental mixtures II. Plenum Press, Nueva York.
- Koutrakis P., Wolfson J. M., Spengler J. D., Stern B. y Franklin C. A. (1989). Equilibrium size of atmospheric aerosol sulfates as a function of the relative humidity. *J. Geophys. Res.* **94**, 6442-6448.
- Kretzschmar J.G. (1994). Particulate matter levels and trends in Mexico City, Sao Paulo, Buenos Aires and Rio de Janeiro. *Atmos. Environ.* **28**, 3181-3191.
- Kuo C.Y., Cheng Y.W., Chen C.Y. y Lee H. (1998). Correlation between the amounts of polycyclic aromatic hydrocarbons and mutagenicity of airborne particulate samples from Taichung City, Taiwan. *Environ. Res.* **78**, 43-49.
- Lahmann E. (1992). Determination and evaluation of ambient air quality. Manual of ambient air quality control in Germany. The Federal Minister for the Environment, Nature Conservation and Nuclear Safety.
- Legzdins A.E., McCarty B.E., Marvin C.H. y Bryant D.W. (1995). Methodology for blossom-directed fractionation studies of air particulate material and other complex environmental matrices. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **60**, 79-94.
- Lee S.F. y Schuetzle D. (1983). Sampling, extraction, and analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons from internal combustion engines. En: *Handbook of polycyclic aromatic hydrocarbons*. (A. Björseth, Ed.) Marcel Dekker, Nueva York, Vol. 1, pp. 27-94.
- Lee W.J., Wang Y.F., Lin T.C., Chen Y.Y., Lin W.C., Ku C.C. y Cheng J.T. (1995). PAH characteristics in ambient air traffic sources. *Sci. Tot. Environ.* **159**, 185-200.
- Leonhardt E. y Stahl R. (1998). Decomposition of acenaphthylene by ultrasonic irradiation. *Anal. Chem.* **70**, 1228-1230.

- Lewis A. C., Kupiszewska D., Bartle K.D. and Pilling M.J. (1995). City centre concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons using superfluid extraction. *Atmos. Environ.* 29, 1531-1542.
- Li C.K. y Kamens R.M. (1993). The use of polycyclic aromatic hydrocarbons as sources signatures in receptor modelling. *Atmos. Environ.* 27A, 523-532.
- Li Y. y Roth H.D. (1995). Daily mortality analysis by using different regression models in Philadelphia County, 1973-1990. *Inhal. Toxicol.* 7, 45-58.
- Li X. Y., Gilmour P. S., Donaldson K. y MacNee W. (1997). *In vivo* and *in vitro* proinflammatory effects of particulate air pollution (PM₁₀). En: Proceedings of the sixth international meeting on the toxicology of natural and man-made fibrous and non-fibrous particles (K.E. Driscoll y G. Oberdörster, Eds.). Septiembre 1996, Lake Placid, N.Y. *Environ. Health. Perspect. Suppl.* 105, 1279-1283.
- Ligocki M. P. y Pankow J. F. (1989). Measurements of the gas/particle distributions of atmospheric organic compounds. *Environ. Sci. Technol.* 23, 75-83.
- Lin J.-M., Fang G.-C., Holsen T. M. y Noll K. E. (1993). A comparison of dry deposition modeled from size distribution data and measured with a smooth surface for total particle mass, lead and calcium in Chicago. *Atmos. Environ.* 27A, 1131-1138.
- Lindskog Å., Brorström-Lundén E. y Sjödin A. (1985). Transformation of reactive PAH on particles by exposure to oxidized nitrogen compounds and ozone. *Environ. Int.* 11,125-130.
- Lioy P.J., Lippmann M. y Phalen R.F. (1984). Rationale for particle size-selective air sampling. En: *Ann. Am. Ind. Hyg. Vol. 2*, 27-34.
- Lioy P. J. y Daisey J. M. (1986). Airborne toxic elements and organic substances. *Environ. Sci. Technol.* 20, 8-14.
- Lioy P.J., Waldman J.M., Buckley T., Butler J. y Pietarinen C. (1990). The personal, indoor and outdoor concentrations of PM-10 measured in an industrial community during the Winter. *Atmos. Environ.* 24B: 57-66.
- Lippmann M. (1989). Size-selective health hazard sampling. En: *Air sampling instruments for evaluation of atmospheric contaminants* (S.V. Hering, Ed.) American Conference of Governmental Industrial Hygienists, Seventh edition, Ohio, pp. 163-198.
- Llabaca M. (1996). Relación entre la contaminación atmosférica y las consultas por emergencias respiratorias pediátricas en el Servicio de urgencias del Hospital Luis Calvo Mackenna, en Santiago de Chile. Tesis de Maestría en Ciencias en Salud Ambiental. Cuernavaca México: Instituto Nacional de Salud Pública.
- Loomis D.P. Borja-Aburto V.H., Bangdiwala S. y Shy C. (1996). Ozone exposure and daily mortality in Mexico City: a time series analysis. Cambridge, Health Effects Institute.
- Loomis D.P., Castillejos M., Gold D.R., McDonnell W. y Borja-Aburto V.H. (1999). Air pollution and infant mortality in Mexico city. *Epidemiology* 10, 118-123.
- López y Andrade (1996).
- Lowenthal D. H., Rogers C. F., Saxena P., Watson J. G. y Chow J. C. (1995). Sensitivity of estimated light extinction coefficients to model assumptions and measurement errors. *Atmos. Environ.* 29, 751-766.

- Mabey W.R., Smith J.H., Podoll R.T., Johnson H.L., Mill T., Chou T.N., Gate J., Waight-Partridge J., Jaber H. y Nandenberg D. (1982). Aquatic fate process data for organic priority pollutants. Washington, D.C. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water Regulations and Standards. EPA 440/4-81-014.
- Mackay D. y Callcott D. (1998). Partitioning and physical chemical properties of PAHs. En: The handbook of environmental chemistry (O. Hutzinger, Ed.). Springer-Verlag Berlin, Vol. 3, parte I. pp. 325-346.
- Maclure K.M. y MacMahon B. (1980). An epidemiologic perspective of environmental carcinogenesis. *Epidemiol. Rev.* 2, 19-48.
- Magaña V. y Morales C. (1999). El clima y la sociedad. En: Los impactos de El Niño en México (V. Magaña, Ed.). Dirección General de Protección Civil. Secretaría de Gobernación, pp. 6-11.
- Malm W.C., Sisler J.F., Huffman D., Eldred R.A. y Cahill T.A. (1994). Spatial and seasonal trends in particle concentration and optical extinction in the United States. *J. Geophys. Res.* 99, 1347-1370.
- Maloni E. y Samara C. (1994). Comparative study on the extraction of polynuclear aromatic hydrocarbons from urban atmospheric particulates by various techniques and solvents. *Fresenius Environ. Bull.* 4, 74-79.
- Manual del PM₁₀ (1988). Instruction and operation manual high volume PM₁₀ sampler. Andersen Samplers, Inc. y General Metals Works, Inc. p. 123.
- Masclat P., Mouvier G. y Nikolaou K. (1986). Relative decay index and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Atmos. Environ.* 20, 439-446.
- Masclat P., Pistikopoulos P., Beyne S. y Mouvier G. (1988). Longe range transport and gas/particle distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons at a remote site in the Mediterranean Sea. *Atmos. Environ.* 22, 639-650.
- Mass M.J., Marr C.M. y Mumford J.L. (1987). Preneoplastic transformation of respiratory epithelial cells by complex organic mixtures in a clonal assay. En: Health and environmental research on complex organic mixtures (R.H. Gray, E.K.Chess, P.J. Mellinger, R.G. Riley y D.L. Springer, Eds.). 24th Hanford Life Science Symposium, CONF. 851027 pp. 317-327.
- Matsushita H., Endo O., Goto S., Simizu H., Matsumoto H., Tamakawa K., Endo T., Sakabe Y., Tokiwa H. y Ando M. (1992). Collaborative study using the preincubation *Salmonella thyphimurium* mutation assay for airborne particulate matter in Japan. A trial to minimize interlaboratory variation. *Mutat. Res.* 271, 1-12.
- May W.E., Benner B.A., Wie S.A. Jr., Schuetzle D. y Lewtas J. (1992). Standard reference materials for chemical and biological studies of complex environmental samples. *Mutat. Res.* 276, 11-22.
- Mazurek M. A., Cass G. R. y Simoneit B. R. T. (1989). Interpretation of high-resolution gas chromatography / mass spectrometry data acquired from atmospheric organic aerosol samples. *Aerosol Sci. Technol.* 10, 408-420.
- McDow S.W. y Huntzicker J.J. (1990). Vapor adsorption artifact in the sampling of organic aerosol: face velocity effects. *Atmos. Environ.* 24a, 2563-2571.

- McMurry P.H., Litchy M., Huang P.-F., Cai X., Turpin B.J., Dick W. y Hanson A. (1996). Elemental composition and morphology of individual particles separated by size and hygroscopicity with the TDMA. *Atmos. Environ.* 30, 101-108.
- McMurry P. H. (2000). A review of atmospheric aerosol measurements. *Atmos. Environ.* 34, 1959-1999.
- McVeety B.D. y Hites R.A. (1988). Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to water surfaces: a mass balance approach. *Atmos. Environ.* 22, 511-536.
- Menichini E., Monfredini F. y Merli F. (1999). The temporal variability of the profile of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air: a study in a medium traffic area in Rome, 1993-1998. *Atmos. Environ.* 33, 3739-3750.
- Menzie C.A., Potocki B.B. y Santodonato J. (1992). Exposure to carcinogenic PAHs in the environment. *Environ. Sci. Technol.* 26, 1278-1284.
- Miller J.C. y Miller J.N. (1993). *Statistics for analytical chemistry*. 3a. Ed., Ellis Horwood PTR, Prentice Hall, Nueva York, 233 p.
- Miranda J., Morales J.R., Cahill T.A., Aldape F. y Flores J. (1992). A study of elemental contents in atmospheric aerosol in Mexico City. *Atmósfera* 5, 95-108.
- Miranda J., Cahill T.A. y Morales J.R. (1994). Determination of elemental concentration in atmospheric aerosols in Mexico City using proton induced X ray emission, proton elastic scattering, and laser absorption. *Atmos. Environ.* 28, 2299-2306.
- Möller M. y Alfheim I. (1980). Mutagenicity and PAH-analysis of airborne particulate matter. *Atmos. Environ.* 14, 83-88.
- Möller M., Alfheim I., Larssen S. y Mikalsen A. (1982). Mutagenicity of airborne particles in relation to traffic and air pollution parameters. *Environ. Sci. Technol.* 16, 221-225.
- Möller M. y Alfheim I. (1983). Mutagenicity of air samples from various combustion sources. *Mutat. Res.* 116, 35-46.
- Molina L.T. y Molina M.J. (2002). *Air quality in the Mexico Megacity: An integrated assessment*. Kluwer Academic Publisher. Dordrecht/Boston/London. 384 p.
- Monarca S., Crebelli R., Feretti D., Zanardini A., Fuselli A., Filini L., Resola S., Bonardelli P.G. y Nardi G. (1997). Mutagens and carcinogens in size-classified air particulates of a northern Italian town. *Sci. Total Environ.* 205, 137-144.
- Monn CH, Braendli O, Schaeppi G, Schinsler Ch, Ackermann-Liebrich U, Leuenberger Ph y Sapaldia T (1995). Particulate matter < 10 µm (PM₁₀) and total suspended particulates (TSP) in urban, rural and Alpine air in Switzerland. *Atmos. Environ.* 29, 2565-2573.
- Montañez R.A. y García-García F. (1993). Some urban and meteorological effects on the production of cloud condensation nuclei in Mexico City. *Atmósfera* 6, 39-49.
- Morawska L., Bofinger N.D., Kocis L. y Nwankwoala A. (1998). Submicrometer and supermicrometer particles from diesel vehicle emissions. *Environ. Sci. Technol.* 32, 2033-2042.

- Moolgolkar S.H., Luebeck E.G., Hall T.A. y Anderson E.L. (1995). Air pollution and daily mortality in Philadelphia. *Epidemiology* 6, 476-484.
- Moolgolkar S.H. y Luebeck E.G. (1996). Particulate air pollution and mortality: a critical review of the evidence. *Epidemiology* 7, 420-428.
- Morse M.A. y Carlson G.P. (1985). Distribution and macromolecular binding of benzo[a]pyrene in senescent and balb/c mice following topical and oral administration. *J. Toxicol. Environ. Health* 16, 263-276.
- Mueller P. K., Fung K. K., Heisler S. L., Grosjean D. y Hidy G. M. (1982). Atmospheric particulate carbon observations in urban and rural areas of the United States. En: *Particulate carbon: atmospheric life cycle. Proceedings of an international symposium* (G. T. Wolff y R. L. Klimisch, Eds.) October 1980, Warren MI. Nueva York, NY, Plenum Press, pp. 343-370.
- Mylonas D. T., Allen D. T., Ehrman S. H. y Pratsinis S. E. (1991). The sources and size distributions of organonitrates in Los Angeles aerosol. *Atmos. Environ. Parte A* 25, 2855-2861.
- Nader J.S. (1958). Dust retention efficiencies of dustfall collectors. *JAPCA* 8, 35-39.
- Nardini B. y Clonfero E. (1992). Mutagens in urban air particulate. *Mutagenesis* 7, 421-425.
- NATICH (National Air Toxics Information Clear in House) (1992). Database report on federal, state, local air activities. Research Triangle Park, N.C., EPA Office of Air Quality Planning and Standards (Septiembre). Citado por Sitting M. (1994). World-wide limits for toxic and hazardous chemicals in air, water and soil. Noyes publication, Park Ridge, Nueva Jersey.
- National Research Council (1983). Polycyclic aromatic hydrocarbons: evaluation of sources and effects. Washington, National Academy Press.
- Nielsen T. (1983). Isolation of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitro derivatives in complex mixture by liquid chromatography. *Anal. Chem.* 55, 286-290.
- Nielsen T. (1984a). Reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons toward nitrating species. *Environ. Sci. Technol.* 18, 157-163.
- Nielsen T. (1984b). Atmospheric occurrence of organolead compounds. En: *Biological Effects of Organolead Compounds* (P. Granjean, Ed.). CRC Press, Boca Raton, Florida.
- Nielsen T. (1988). The decay of benzo(a)pyrene and cyclopenteno(cd)pyrene in the atmosphere. *Atmos. Environ.* 22, 2249-2254.
- Nirmalakhandan N.N. y Speece R.E. (1988). QSAR model for predicting Henry's constant. *Environ. Sci. Technol.* 22, 1349-1357.
- Nisbet I.C.T y LaGoy P.K. (1992). Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Reg. Toxicol. Pharmacol.* 16, 290-300.
- NIST (National Institute of Standard and Technology) (1998). Certificate of analysis. Standard Reference Material® 1649a, Urban dust. Certificated issued date: 19 November 1998. Gaithersburg, MD 20899.
- NOM-024-SSA1-1993. Norma Oficial Mexicana. Secretaría de Salud. Diario Oficial de la Federación, CDXCV 16, 23 de diciembre de 1994, México, pp. 56-59.
- NOM-025-SSA1-1993. Norma Oficial Mexicana. Secretaría de Salud. Diario Oficial de la Federación, CDXCV 16, 23 dic.-1994, México, pp. 59-62.

- NOM-035-ECOL-93. Norma Oficial Mexicana. Instituto Nacional de Ecología. Diario Oficial de la Federación, 18 de octubre de 1993, México, p. 17.
- Novakov T. y Penner J. E. (1993). Large contribution of organic aerosols to cloud-condensation-nuclei concentrations. *Nature (London)* 365, 823-826.
- NRC (National Research Council) (1991). Human assessment for airborne pollutants. Advances and opportunities. National Academic Press, Washington, pp. 1-49.
- Oberdörster G., Gelein R.M., Ferin J. y Weiss B. (1995). Association of particulate air pollution and acute mortality: Involvement of ultrafine particles?. En: Proceedings of the colloquium on particulate air pollution and human mortality and morbidity (R.F. Phalen y D.V. Bates, Eds.). Enero 1994, Irvine C.A. *Inhal. Toxicol.* 7, 111-124.
- Oberdörster G., Finkelstein J.N., Johnston C., Gelein R., Cox C., Baggs R. y Elder A. (1999). Ultrafine particles as inducers of acute lung injury mechanisms and correlation with age and disease. Cambridge, M.A. Health Effects Institute, submitted.
- Odabasi M., Vardar N., Sofuoglu A., Tasdemir Y. y Holsen T.M. (1999). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Chicago air. *Sci. Tot. Environ.* 227, 57-67.
- Ostro B.D. (1993). The association of air pollution and mortality. Examining the case for inference. *Arch. Environ. Health* 48, 336-342.
- Ostro B., Sánchez J.M., Aranda C. y Eskeland G. (1996). Air pollution and mortality: Results from a study of Santiago, Chile. *J. Exp. Anal. Environ. Epidemiol.* 6, 97-114.
- Ostro B. y Chestnut L. (1998). Assessing the health benefits of reducing particulate matter air pollution in the United States. *Environ. Res.* 76, 94-106.
- Otani Y. y Wang C. S. (1984). Growth and deposition of saline droplets covered with a monolayer of surfactant. *Aerosol Sci. Technol.* 3, 155-166.
- Ott W.R. (1985). Total human exposure. *Environ. Sci. Technol.* 19, 880-886.
- Pandis S. N., Harley R. A., Cass G. R. y Seinfeld J. H. (1992). Secondary organic aerosol formation and transport. *Atmos. Environ. parte A* 26, 2269-2282.
- Pankow J. F. (1987). Review and comparative analysis of the theories on partitioning between the gas and aerosol particulate phases in the atmosphere. *Atmos. Environ.* 21, 2275-2283.
- Parmar S. S. y Grosjean D. (1990). Laboratory tests of KI and alkaline annular denuders. *Atmos. Environ. Parte A*, 24, 2695-2698.
- Pedersen P. S., Ingwersen J., Nielsen T. y Larsen E. (1980). Effects of fuel, lubricant and engine operating parameters on the emission of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.* 14, 71-79.
- Penner J.E. y Novakov T. (1996). Carbonaceous particles in the atmosphere: a historical perspective to the Fifth International Conference on carbonaceous particles in the atmosphere. *J. Geophys. Res.* 101, 19373-19378.
- Pickle T., Allen D. T. y Pratsinis S. E. (1990). The sources and size distributions of aliphatic and carbonyl carbon in Los Angeles aerosol. *Atmos. Environ. Parte A* 24, 2221-2228.

- Pistikopoulos P., Worthman H.M., Gomes L., Masclet-Beyne S., Bon Nguyen E., Masclet P.A. y Mouvier G. (1990). Mechanisms of formation of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in relation to the particle size distribution: effects on meso-scale transport. *Atmos. Environ.* 24A, 2573-2584.
- Pitts Jr. J.N., Grosjean D., Mischke T.M., Simmon V.F. y Poole D. (1977). Mutagenic activity of airborne particulate organic pollutants. *Toxicol. Lett.* 1, 65-70.
- Pitts Jr. J.N., van Cauwenberghe K.A., Grosjean D., Schmid J.P., Fitz D.R., Belser W.L., Knudson G.B. y Hynds P.M. (1978). Atmospheric reactions of polycyclic hydrocarbons: facile formation of mutagenic nitroderivatives. *Science* 202, 515-519.
- Pitts J. N. Jr., Zielinska B., Sweetman J. A., Atkinson R. y Winer A. M. (1985). Reaction of adsorbed pyrene and perylene with gaseous N_2O_5 under simulated atmospheric conditions. *Atmos. Environ.* 19, 911-915.
- Pohjola M., Kousa A., Aarnio P., Koskentalo T., Kukkonen J., Härkönen J. y Karppinen A. (2000). Meteorological interpretation of measured urban $PM_{2.5}$ and PM_{10} concentrations in the Helsinki Metropolitan Area. *Air Pollution VIII*, WITPress Southampton, Boston. Pp. 689-698.
- Ponciano R.G. (1996). Cáncer pulmonar y contaminación atmosférica. Existe una asociación?. En: *Riesgos ambientales para la salud en la Ciudad de México* (O.R. Serrano y R.G. Ponciano, Eds.) Programa Universitario del Medio Ambiente, UNAM, México, D.F., pp. 127-171.
- Pope C.A.III., Schwartz J. y Ransom M.R. (1992). Daily mortality in PM_{10} pollution in Utah Valley. *Arch. Environ. Health* 47, 211-217.
- Pope C.A.III., Thun M.J., Namboodiri M.M., Dockery D.W., Evans J.S., Spelzer F.E. y Heath C.W. (1995). Particulate air pollution as a predictor of mortality in a prospective study of US adults. *Amer. J. Resp. Crit. Care Med.* 151, 669-674.
- Possanzini M., Febo A. y Liberti A. (1993). New design of a high-performance denuder for the sampling of atmospheric pollutants. *Atmos. Environ.* 17, 2605-2610.
- Preining O. (1989). Aerosol and climate. En: *Aerosol and climate* (Hobbs y McCormick, Eds.) A. Deepack Publishing, Hampton, pp. 10-17.
- QUARG (Quality of Urban Air Review Group) (1996). Airborne particulate matter in United Kingdom. Available from Institute of Public and Environmental Health, The University of Birmingham.
- Raabe O. G. (1994). Size-selective sampling criteria for thoracic and respirable mass fractions. *Ann. Am. Ind. Hyg. Vol.* 2, 53-65.
- Ralph M.O. y Barrett C.F. (1984). A wind tunnel study of the efficiency of three deposits gauges. Report No. LR 499, Warren Spring Laboratory, Stevenage, U.K.
- Ramdahl T. (1983). Retene – a molecular marker of wood combustion in ambient air. *Nature*, 306, 580-582.
- Ramdahl T., Bjørseth A., Lokensgard D. y Pitts J. N. Jr. (1984). Nitration of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed to different carriers in a fluidized bed reactor. *Chemosphere* 13, 527-534.
- Redmon E., Strobino B. y Cypress R. (1976). Cancer experience among coke by-product workers. *Ann NY Acad. Sci.* 2-7, 102-115.

- Reist P. C. (1993). *Aerosol Science and Technology*. Mc Graw Hill, 2ª. Ed. Nueva York, 379 p.
- Rodes C. E. y Evans E. G. (1985). Preliminary assessment of 10 µm particulate sampling at eight locations in the United States. *Atmos. Environ.* 19, 293-303.
- Roekens E., Dumollin J y Matheeußen C. (2000). PM₁₀ dust and chemical characterisation of aerosols in Flanders, Belgium. *Air Pollution VIII*, pp. 699-707.
- Rogge W. F., Hildemann L. M., Mazurek M. A., Cass G. R. y Simoneit B. R. T. (1991). Sources of fine organic aerosol. 1. Charbroilers and meat cooking operations. *Environ. Sci. Technol.* 25, 1112-1125.
- Rogge W. F., Hildemann L. M., Mazurek M. A., Cass G. R. y Simoneit B. R. T. (1993a). Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks. *Environ. Sci. Technol.* 27, 636-651.
- Rogge W.F., Mazurek M.A., Hildemann L.M., Cass G.R. y Simoneit B.R.T. (1993b). Quantification of urban organic aerosols at a molecular level: identification, abundance and seasonal variation. *Atmos. Environ.* 27, 1309-1330.
- Rogge W. F., Hildemann L. M., Mazurek M. A., Cass G. R. y Simoneit B. R. T. (1993c). Sources of fine organic aerosol. 3. Road dust, tire debris, and organometallic brake lining dust: roads as sources and sinks. *Environ. Sci. Technol.* 27, 1892-1904.
- Rogge W. F., Hildemann L. M., Mazurek M. A., Cass G. R. y Simoneit B. R. T. (1993d). Sources of fine organic aerosol. 4. Particulate abrasion products from leaf surfaces of urban plants. *Environ. Sci. Technol.* 27, 2700-2711.
- Rogge W. F., Hildemann L. M., Mazurek M. A., Cass G. R. y Simoneit B. R. T. (1994). Sources of fine organic aerosol. 6. Cigarette smoke in the urban atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* 28, 1375-1388.
- Rojas-Bracho L. (1994). Evaluación del grado de exposición a aeropartículas en los habitantes de la zona centro de la Ciudad de México. Tesis de maestría, Universidad Nacional Autónoma de México.
- Romieu I., Meneses F., Ruiz S., Sierra J.J., Huerta J., White M.C. y Etzel R.A. (1996). Effects of air pollution on the respiratory health of asthmatic children living in Mexico City. *Am. J. Respir. Crit. Care Med.* 154, 300-307.
- Rood M.J., Larson T.V., Covert D.S. y Ahlquist N.C. (1987). Hygroscopy properties of atmospheric aerosol in Riverside, California. *Tellus* 39B, 383-397.
- Rosas I., Yela A., Salinas E., Arreguin R. y Rodríguez-Romero A. (1995). Preliminary assessment of protein associated to airborne particles in Mexico City. *Europ J. Aerobiol.* 11, 81-86.
- Rosenkranz H.S. y Mermelstein R. (1983). Mutagenicity and genotoxicity of nitroarenes, all nitro-containing chemicals were not created equal. *Mutat. Res.* 114, 217-267.
- Rosenkranz H.S. (1996). Mutagenic nitroarenes, diesel emissions, particulate-induced mutations and cancer: an assay on cancer-causing by a moving target. *Mutat. Res.* 367, 65-72.
- Royston P. (1992). Approximating the Shapiro-Wilk W test for Non-Normality. *Statistics and Computing*, 2,117-119.

- Rubel G. O. y Dentry J. W. (1984). Measurement of the kinetics of solution droplets in the presence of adsorbed monolayers: determination of water accommodation coefficients. *J. Phys. Chem.* **88**, 3142-3148.
- Ruiz-Suárez L.G., Amador-Muñoz O., Hernández-Solís J.M., Montero M., Andraca-Ayala G.L., Munive-Colín Z. y Villalobos-Pietrini R. (2000). Organic compounds in Mexico City aerosols. Eight International Conference on Air Pollution. *Air Pollution VIII*, pp. 731-740.
- Ryan P.B. (1991). Overview of human exposure modeling. *J. Exp. Anal. Environ. Epidemiol.* **1**, 453-474.
- Salazar S., Lemoyne L. y Rosas I. (1992). Preliminary results of size distribution airborne particles in Mexico City. *Water, Air, Soil Pollut.* **64**, 649-658.
- Saldiva P. H., Pope III C.A., Schwartz J., Dockery D.W., Lichtenfels A.J., Salge J.M. Barone I. y Bohm G.M. (1995). Air pollution and mortality in elderly people: a time series study in Sao Paulo, Brazil. *Arch. Environ. Health* **50**, 159-163.
- Samet M.J. (1992). Indoor radon and lung cancer. Estimating the risk. *Western J. Med.* **156**, 25-29.
- Sandberg J.S., Levaggi D.A., DeMandel R.E. y Siu W. (1976). Sulfate and nitrate particulates as related to SO₂ and NO_x gases and emissions. *JAPCA* **26**, 559-564.
- Sato M.I.Z, Umbuzeiro V.G., Coimbra C.A., Coelho M.C.L.S., Sanchez S.P., Darwin A.C. y Therezinha M.M (1995). Mutagenicity of airborne particulate organic material from urban and industrial areas of Sao Paulo, Brazil. *Mutat. Res.* **335**, 317-330.
- Saxena P., Hildemann L. M., McMurry P. H. y Seinfeld J. H. (1995). Organics alter hygroscopic behavior of atmospheric particles. *J. Geophys. Res.* **100**, 18755-18770.
- Schwab M., Colome S.D., Spengler J.D., Ryan P.B. y Billick I.H. (1990). Activity patterns applied to pollutant exposure assessment: data from a personal monitoring study in Los Angeles. *Toxicol. Ind. Health* **6**, 517-532.
- Schwartz J. y Marcus A. (1990). Mortality and air pollution in London: a time series analysis. *Am. J. Epidemiol.* **131**, 185-194.
- Schwartz J. (1991a). Particulate air pollution and daily mortality: a synthesis. *Public Health Rev.* **19**, 39-60.
- Schwartz J. (1991b). Particulate air pollution and daily mortality in Detroit. *Environ. Res.* **56**, 204-213.
- Schwartz J. y Dockery D.W. (1992a). Particulate air pollution and daily mortality in Steubenville, Ohio. *Am. J. Epidemiol.* **135**, 12-19.
- Schwartz J. y Dockery D.W. (1992b). Increased mortality in Philadelphia associated with daily air pollution concentration. *Am. Rev. Respir. Dis.* **145**, 600-604.
- Schwartz J., Dockery D.W. y Neas L.M. (1996). Is daily mortality associated specifically with fine particles?. *JAWMA* **46**, 927-939.
- Scott B.C. (1981). Modeling wet deposition. En: *Atmospheric pollutants in natural waters* (S.J. Eisenreich, Ed.), Ann Arbor Science, Ann Arbor, pp. 3-21.
- Seaton A., NaNee W., Donaldson K. y Godden D. (1995). Particulate air pollution and acute health effects. *Lancet* **345**, 176-178.

- Seemayer N.H., Hadnagy W. y R. Tomingas. (1987). Mutagenic and carcinogenic effects of airborne particulate matter from polluted areas on human and rodent tissue cultures. En: *Advances in Aerobiology* (G. Boehm y R.M. Leuschner, Eds.) Birkhäuser Verlag, Basilea, pp. 231-234.
- Seinfeld J.H. (1986). Atmospheric chemistry and physics of air pollution. John Wiley and Sons.
- Seinfeld J.H. (1989). Urban air pollution. State of the science. *Science* 243, 745-762.
- SEMARNAP-PROFEPA (1997). Ley General del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente, Delitos Ambientales. Secretaría del Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca - Procuraduría Federal de Protección al Ambiente, pp. 60.
- Shah J.J., Watson Jr. J.G., Cooper J.A. y Huntzicher J.J. (1984). Aerosol chemical composition and light scattering in Portland, Oregon: the role of carbon. *Atmos. Environ.* 18, 235-240.
- Sicherer-Roetmann A., Ramlal M., Voogd C.E. y Bloemen H.J.T. (1988). The fractionation of extracts of ambient particulate matter for mutagenicity testing. *Atmos. Environ.* 22, 2803-2808.
- Siegel S. (1956). Nonparametric statistics for the behavioral sciences. Nueva York, McGraw-Hill.
- Simoneit B. R. T. (1989). Organic matter of the troposphere - V: application of molecular marker analysis to biogenic emissions into the troposphere for source reconciliations. *J. Atmos. Chem.* 8, 251-275.
- Sims R.C. y Overcash M. R. (1983). Fate of polynuclear aromatic compounds (PNAs) in soil-plant systems. *Res. Rev.* 88, 1-68.
- Slinn W.G.N., Hasse L., Hincks B.B., Hogan A.W., Lal D., Liss P.S., Munnich K.O., Sehmel G.A. y Vittori D. (1978). Some aspects of the transfer of atmospheric trace constituents past the air-sea interface. *Atmos. Environ.* 12, 2055-2087.
- Smith J.P., Grosjean D. y Pitts J.N. (1978). Observation of significant losses of particulate nitrate and ammonium from high volume glass fiber filter samples stored at room temperature. *J. Air Pollut. Control Assoc.* 28, 929-933.
- Sorenson W.G., Whong W.Z., Simpson J.P., Heart F.J. y Ong T.M. (1982). Studies of the mutagenic response of *Salmonella typhimurium* TA98 to size-fractionated particles: comparison of the fluctuation and plate incorporation tests. *Environ. Mutagen.* 4, 531-541.
- Steiner D., Burtcher H. y Gross H. (1992). Structure and disposition of particles from a spark-ignition engine. *Atmos. Environ. Parte A* 26, 997-1003.
- Stevens R. K., Dzubay T. G., Lewis C. W. y Shaw R. W. Jr. (1984). Source apportionment methods applied to the determination of the origin of ambient aerosols that affect visibility in forested areas. *Atmos. Environ.* 18, 261-272.
- Stockham J.S., Radner S. y Grove E. (1966). The variability of dustfall analysis due to the container and the collected fluid. *JAPCA* 16, 263.
- Takada H., Onda T. y Wei E. (1990). Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban street dusts and their source materials by capillary gas chromatography. *Environ. Sci. Technol.* 24, 1179-1186
- Talcott R.E. y Harger W. (1980). Airborne mutagens extracted from particles of respirable size. *Mutat. Res.* 79, 177-180.

- Tan Y.L., Quanci J.F., Borys R.D. y Quanci M.J. (1992). Polycyclic aromatic hydrocarbons in smoke particles from wood and duff burning. *Atmos. Environ.* 26A, 1177-1181.
- Tanner R.L., D'Ottavio T., Garber R. y Newmann L. (1980). Determination of ambient aerosol sulfur using a continuous flame photometric detection system. I. Sampling system for aerosol sulfate and sulfuric acid. *Atmos. Environ.* 14, 121-128.
- Thrane K.E. y Mikalsen A. (1981). High volume sampling of airborne PAH using glass fiber filters and polyurethane foam. *Atmos. Environ.* 15, 909-918.
- Tokiwa H., Kitamori S., Takahashi K. y Ohnishi Y. (1980). Mutagenic and chemical assay of extracts of airborne particulates. *Mutat. Res.* 77, 99-108.
- Trijonis J. (1982). Existing and natural background levels of visibility and fine particles in the rural east. *Atmos. Environ.* 16, 2431-2445.
- Tuominen J., Salomaa S., Pyysalo H., Skyttä E., Tikkanen L., Nurmela T., Sorsa M., Pohjola V., Sauri M. y Himberg K. (1988). Polynuclear aromatic compounds and genotoxicity in particulate and vapor phases of ambient air: effect of traffic, season, and meteorological conditions. *Environ. Sci. Technol.* 22, 1228-1234.
- Turpin B. J., Cary R. A. y Huntzicker J. J. (1990). An in situ, time-resolved analyzer for aerosol organic and elemental carbon. *Aerosol Sci. Technol.* 12, 161-171.
- Turpin B.J., Liu S.P., Podolske K.S., Gomes M.S.P., Eisenreich S.J. y McMurry P.H. (1993). Design and evaluation of a novel diffusion separator for measuring gas particle distributions of semivolatile organic compounds. *Environ. Sci. Technol.* 27, 2441-2449.
- U.S. Code (1991). Clean Air Act & 108, air quality criteria and control techniques, & 109, national ambient air quality standards. U.S.C. 42, 7408-7409.
- Valerio F., Bottino P., Ugolini D., Cimberle M. R., Tozzi G. A. y Frigerio A. (1984). Chemical and photochemical degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere. *Sci. Total Environ.* 40, 169-188.
- Valerio F. y Pala M. (1991). Effects of temperature on the concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) adsorbed onto airborne particulate. *Fres. J. Anal. Chem.* 339, 777-779.
- van Houdt J.J., Alink G.M. y Boleij J.S.M. (1987). Mutagenicity of airborne particles related to meteorological and air pollution parameters. *Sci. Total Environ.* 61, 23-36.
- van Houdt J.J., de Haan L.H. y Alink G.M. (1989). The release of mutagens from airborne particles in the presence of physiological fluids. *Mutat. Res.* 222, 155-160.
- van Vaeck L. y van Cauwenberghe K. (1978). Cascade impactors measurements of the sizes distribution of the major classes of organic pollutants in atmospheric particulate matter. *Atmos. Environ.* 12, 2229-2239.
- van Vaeck L., Broddin G. y van Cauwenberghe K. (1979). Differences in particle size distribution of major organic pollutants in ambient aerosols in urban, rural and seashore areas. *Environ. Sci. Technol.* 13, 1494-1502.

- van Vaeck L., van Cauwenberghe K. y Janssens J. (1984). The gas-particle distribution of organic aerosol constituents: measurement of the volatilization artefact in hi-vol cascade impactor sampling. *Atmos. Environ.* 18, 417-430.
- Vega E., Romero D., Barbiaux M, García y Ruiz G.E. (1995). Problemática de las partículas suspendidas en la atmósfera de la Ciudad de México. Informe técnico GCA-9508 de la Gerencia de Ciencias del Ambiente del Instituto Mexicano del Petróleo. 41 p.
- Venkataraman C. y Friedlander S. K. (1994). Size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons and elemental carbon. 2. Ambient measurements and effects of atmospheric processes. *Environ. Sci. Technol.* 28, 563-572.
- Villalobos-Pietrini R., Blanco-Jiménez S. y Gómez-Arroyo S. (1995). Mutagenicity assesment of airborne particles in Mexico City. *Atmos. Environ.* 29, 517-524.
- Villalobos-Pietrini R., Sandra Gómez-Arroyo, Alfredo Delgado-Rodríguez y Omar Amador-Muñoz (1998). Mutagenicidad de las aeropartículas. *Vertientes, Revista Especializada en Ciencias de la Salud. Suplemento Especial 1*, 3-14.
- Villalobos-Pietrini R., Blanco-Jiménez S. y Gómez-Arroyo S. (1999). Direct- and indirect- acting mutagens of airborne particles from south-western Mexico City. *Toxicol. Environ. Chem.* 70, 103-133.
- Viras L.G., Athanasiou K. y Siskos P. (1990). Determination of mutagenic activity of airborne particulates and of the benzo(a)pyrene concentrations in Athens atmosphere. *Atmos. Environ.* 24B, 267-274.
- Vogel E.W., Zijlstra J.S. y Blijleven W.G.H. (1983). Mutagenic activity of selected aromatic amines and polycyclic hydrocarbons in *Drosophila melanogaster*. *Mutat. Res.* 107, 53-78.
- Waldman J. M., Koutrakis P., Allen G. A., Thurston G. D., Burton R. M. y Wilson W. E. (1995). Human exposures to particle strong acidity. *Inhal. Toxicol.* 7, 657-669.
- Walker R.D., Connor T.H., MacDonald E.J., Trieff N.M., Legator M.S., Mackenzie Jr. K.W. y Dobbins J.G. (1982). Correlation of mutagenic assessment of Houston air particulate extracts in relation to lung cancer mortality rates. *Environ. Res.* 28, 303-312.
- Wall S. M., John W. y Ondo J. L. (1988). Measurement of aerosol size distributions for nitrate and major ionic species. *Atmos. Environ.* 22, 1649-1656.
- Wallace L. A. y Ott W.R. (1982). Personal monitors: a state of the art survey. *J. Air. Pollut. Control Assoc.* 32, 601-610.
- Wallace L.A. (1991). Comparison of risk from outdoor and indoor exposure to toxic chemicals. *Environ. Health Perspect.* 95, 7-13.
- Warneck P. (1988). *Chemistry of the natural atmosphere*. Academic Press, Nueva York y Londres, 330-331.
- Weast R.C., Astle M.J. y Beyer W.H. (1988). *Handbook of chemistry and physics*. (R.C. Weast, M.J. Astle y W.H.Beyer, Eds.). CRC Press, Boca Raton, Fl.
- Weber R. J., McMurry P. H., Eisele F. L. y Tanner D. J. (1995). Measurement of expected nucleation precursor species and 5 to 500 nm diameter particles at Mauna Loa, Hawaii. *J. Atmos. Sci.* 52, 2242-2257.

- Weschler C. J. y Shield H.C. (1999). Indoor ozone/terpene reactions as a source of indoor particles. *Atmos. Environ.* 33, 2301-2312.
- Westerholm R., Almen J., Li H., Rannug U. y Rosen A. (1992). Exhaust emission from gasoline-fuelled light duty vehicle operated in different driving conditions: a chemical and biological characterization. *Atmos. Environ.* 26B, 79-90.
- Weston A., Bowman E.D., Shields P.G., Trivers G.E., Poirier M.C., Santella R.M. (1993). Detection of polycyclic aromatic hydrocarbon-DNA adducts in human lung. *Environ. Health Perspect.* 99, 257-259.
- Whitby K. T. (1978). The physical characteristics of sulphur aerosols. *Atmos. Environ.* 12, 135-159.
- Whitby K. T. y Sverdrup G. M. (1980). California aerosols: their physical and chemical characteristics. En: *The character and origins of smog aerosols: a digest of results from the California Aerosol Characterization Experiment (ACHEX)*. (G. M. Hidy, P. K. Mueller, D. Grosjean, B. R. Appel, J. J. Wesolowski, Eds.) Wiley Nueva York, pp. 477-517.
- White W. H. y Macías E. S. (1989). Carbonaceous particles and regional haze in the western United States. *Aerosol Sci. Technol.* 10, 111-117.
- WHO (1995). Update and revision of the air quality guidelines for Europe, Dinamarca.
- Wiedensohler A., Aalto P., Covert D., Heintzenberg J. y McMurry P. H. (1994). Intercomparison of four methods to determine size distributions of low-concentration ($\sim 100 \text{ cm}^{-3}$), ultrafine aerosols ($3 < D_p < 10 \text{ nm}$) with illustrative data from the Arctic. *Aerosol Sci. Technol.* 21, 95-109.
- Wielgosz S.M., Brauze D. y Pawlak A.L. (1991). A locus-associated differences in induction of sister-chromatid exchanges and in DNA adducts by benzo[a]pyrene in mice. *Mutat. Res.* 246, 129-137.
- Wiencke J.K., McDowell M.L. y Bode W.J. (1990). Molecular dosimetry of DNA adducts and sister chromatid exchanges in human lymphocytes treated with benzo(a)pyrene. *Carcinogenesis* 11, 1497-1502.
- Wilkins E.T. (1954). Air pollution and the London fog of December, 1952. *R. Sanit. Inst. J.* 74, 1-21.
- Willeke K. y Whitby K. T. (1975). Atmospheric aerosols: size distribution interpretation. *J. Air Pollut. Control Assoc.* 25, 529-534.
- Wilson W.E., Spiller L.L., Ellestad T.G., Lamothe P.J., Dzubay T.G., Stevens R.K., Macías E.S., Fletcher R.A., Husar J.D., Husar R.B., Whitby K.T., Kittelson D.B. y Cantrell B.K. (1977). General motors sulphate dispersion experiment: summary of EPA measurements. *J. Air Pollut. Control Assoc.* 27, 46-51.
- Wilson W.E. (1995). Aerosol exposure, physics, and chemistry. *Inhal. Toxicol.* 7, 769-772.
- Wilson W. E. y Suh H. H. (1996). Fine and coarse particles: concentration relationships relevant to epidemiological studies. *JAWMA.* 47, 1238-1249.
- Winberry Jr. W.T. Murphy N.T. y Riggan R.M. (1990). Methods for determination of toxic organic compounds in air. EPA methods. Método TO13, Noyes Data Corporation, Park Ridge Nueva Jersey, pp. 370-467.

- Witz S., Eden R.W., Wadley M.W., Dunwoody C., Papa R.P. y Torre K.J. (1990). Rapid loss of particulate nitrate, chloride, and ammonium on quartz fiber filters during storage. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 40, 53-61.
- Wolff G. T., Ruthkosky M. S., Stroup D. P. y Korsog P. E. (1991). A characterization of the principal PM-10 species in Claremont (summer) and Long Beach (fall) during SCAQS. *Atmos. Environ.* 25A, 2173-2186.
- Woodruff T.J., Caldwell J., Cogliano V.J. y Axelrad D.A. (2000). Estimating cancer risk from outdoor concentrations of hazardous air pollutants in 1990. *Environ. Res.* 82, 194-206.
- Wu P.-M. y Okada K. (1994). Nature of coarse nitrate particles in the atmosphere—a single particle approach. *Atmos. Environ.* 28, 2053-2060.
- Yamasaki H., Kuwuata K. y Miyamoto H. (1982). Effects of ambient temperature on aspects of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.* 16, 189-194.
- Zhang X.Q., McMurry P.H., Hering S.V. y Casuccio G.S. (1993). Mixing characteristics and water content of submicron aerosols measured in Los-Angeles and at the grand canyon. Part A – General Topics *Atmos. Environ.* 27, 1593-1607.
- Zheng M., Fang M., Wang F. y To K.L. (2000). Characterization of the solvent extractable organic compounds in PM2.5 aerosols in Hong Kong. *Atmos. Environ.* 34, 2691-2702.

APÉNDICE A

INCERTIDUMBRE

De acuerdo con la ISO (1993), la incertidumbre es un parámetro asociado al resultado de una medición, que caracteriza la dispersión de los valores que podrían ser razonablemente atribuidos a lo que se mide. Donde el "parámetro" puede ser la desviación estándar, un múltiplo de ella o un intervalo de confianza.

La incertidumbre estándar puede ser de dos tipos, el A se obtiene de manera experimental (calculando las desviaciones estándar) y el B, de los certificados de calibración. La incertidumbre expandida, es una desviación estándar estimada igual a la raíz cuadrada positiva de la varianza total, obtenida de la combinación de todas las incertidumbres de las variables independientes y evaluada como:

$$I_c(y(x_1, x_2, \dots)) = \sqrt{\sum_{i=1, n} C_i^2 I(x_i)^2} = \sqrt{\sum_{i=1, n} I(y, x_i)^2}$$

Donde:

(y, x_1, x_2, \dots) , es una función de los diversos parámetros x_1, x_2, \dots ,

C_i , es un coeficiente de sensibilidad evaluado como $C_i = \partial y / \partial x_i$, la derivada parcial de "y" con respecto a "x_i"

$I(y, x_i)$, denota la incertidumbre de "y" provocada por la de "x_i"

Sin embargo, para variables que no son independientes, la expresión anterior se convierte en:

$$I_c[y(x_i, x_j, \dots)] = \sqrt{\sum_{i=1, n} c_i^2 I(x_i)^2 + \sum_{\substack{i, k=1, n \\ i \neq k}} c_i c_k I(x_i, x_k)}$$

Donde:

$I(x_i, x_k)$, es la covarianza entre x_i y x_k

C_i, C_k , son los coeficientes de sensibilidad

La incertidumbre expandida se calcula al multiplicar la combinada por un factor de cobertura (k) y se obtiene cuando se requiere establecer un intervalo que abarque gran parte de la distribución de valores que podrían ser razonablemente atribuibles a lo que se mide. El factor "k" dependerá del nivel de confianza requerido (Eurachem/Citac Guide 2000).

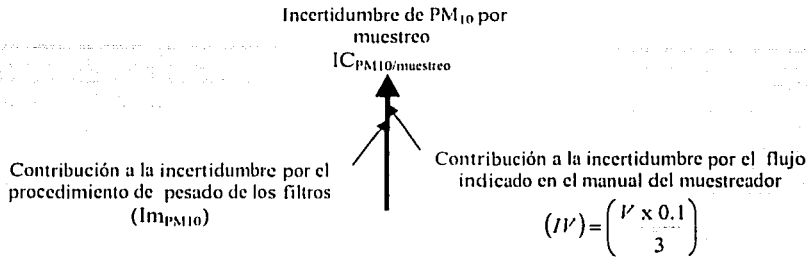
Con el objeto de calcular la incertidumbre de cada variable involucrada en una medición específica, el proceso se dividió en tres niveles de incertidumbre de concentraciones: a. de PM₁₀, b. de MOE y c. de HAP.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

10.1. INCERTIDUMBRE EN LA DETERMINACIÓN DE LAS PARTÍCULAS SUSPENDIDAS MENORES A 10 µM (PM₁₀) [IC_{PM10}]

10.1.1. POR MUESTREO [IC_{PM10/MUESTREO}]

Diagrama de causa y efecto para calcular la contribución a la incertidumbre en la determinación de PM₁₀ en cada muestreo



El modelo empleado fue la ecuación 5, por lo que la incertidumbre se determinó con la ecuación 41:

$$IC_{PM10 / muestreo} = \left(\frac{\partial C_{PM10 / muestreo}}{\partial m_{PM10}} \right)^2 2(m_{PM10})^2 + \left(\frac{\partial C_{PM10 / muestreo}}{\partial V_{Aire}} \right)^2 (IV_{Aire})^2 \quad \text{Ecuación 41}$$

Análisis dimensional:

$$IC_{PM10 / muestreo} = \left(\frac{1}{m^3} \right)^2 (\mu g)^2 + \left(\frac{-\mu g}{(m^3)^2} \right)^2 (m^3)^2 = \frac{\mu g}{m^3}$$

Donde:

$C_{PM10/muestreo}$	Incertidumbre de las PM ₁₀ por muestreo, en µg/m ³ .
$\left(\frac{\partial C_{PM10 / muestreo}}{\partial m_{PM10}} \right) = \left(\frac{1}{V_{Aire}} \right)$	Coefficiente de sensibilidad de las PM ₁₀ con respecto a la masa, en m ³ .
(Im_{PM10})	Incertidumbre de la masa de PM ₁₀ . Se multiplica por dos porque el filtro se pesa antes y después del muestreo (punto 10.1.1.1.), en µg.
$\left(\frac{\partial C_{PM10 / muestreo}}{\partial V_{Aire}} \right) = \left(- \frac{m_{PM10}}{(V_{Aire})^2} \right)$	Coefficiente de sensibilidad de las PM ₁₀ con respecto al volumen, en (-µg/m ⁶).
IV_{Aire}	Incertidumbre del volumen de aire filtrado. Distribución triangular (punto 10.1.1.2.), en m ³ .

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

10.1.1.1. INCERTIDUMBRE DE LA MASA DE LAS PARTÍCULAS ($Im_{PM_{10}}$)

Se consideró el 0.03% de variación en el procedimiento de pesado obtenido en el punto 6.1.1. y la masa de partículas colectadas en cada muestra. Como es un procedimiento de repetibilidad, la distribución se consideró como normal.

$$(Im_{PM_{10}}) = (0.0003 \times \text{masa de } PM_{10} \text{ por muestreo en } \mu\text{g})$$

Ecuación 42**10.1.1.2. INCERTIDUMBRE DEL VOLUMEN DE AIRE (IV_{AIRE})**

Se utilizó el 10 % de la variación del flujo descrita por el manual del colector de grandes volúmenes de Andersen-General Metal Works. Se consideró una distribución rectangular ya que se indican los límites sin establecer el intervalo de confianza, además de que no se menciona la forma de la distribución (Eurachem/Citac Guide 2000).

$$(IV_{Aire}) = \left(\frac{\text{Volumen de aire por muestreo} \times 0.1}{3} \right)$$

Ecuación 43**10.1.1.3. EJEMPLO DEL CÁLCULO DE INCERTIDUMBRE EN LA DETERMINACIÓN DE PM_{10} /MUESTREO**

Se tomó el muestreo realizado el 25 de agosto de 1998, donde la masa de partículas colectadas fue de 115,600 μg , con 1184 m^3 de aire filtrado. La concentración de PM_{10} fue igual a 98 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Por lo tanto:

$$(Im_{PM_{10}}) = (0.0003 \times 115600 \mu\text{g}) = 34.68 \mu\text{g}$$

$$(IV_{Aire}) = \left(\frac{1184 \text{ m}^3 \times 0.1}{3} \right) = 68.36 \text{ m}^3$$

$$IC_{PM_{10} / \text{muestreo}} = \left[\left(\frac{1}{1184 \text{ m}^3} \right)^2 (34.68 \mu\text{g})^2 + \left(-\frac{115600 \mu\text{g}}{(1184 \text{ m}^3)^2} \right)^2 (68.36 \text{ m}^3)^2 \right] = 5.6 \frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3}$$

$$\text{Incertidumbre relativa} = \frac{5.6 \mu\text{g} \text{ m}^3}{98 \mu\text{g} \text{ m}^3} \times 100\% = 5.77 \%$$

Por lo tanto, la concentración e incertidumbre de PM_{10} en este muestreo fue $98 \pm 5.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Siendo la incertidumbre relativa de 5.77 %.

De tal forma que la contribución de cada variable a la incertidumbre en la determinación de PM_{10} fue:

$$IC_{PM_{10} / \text{muestreo}} = \sqrt{2 \times (0.0003)^2 + \left(\frac{0.1}{3} \right)^2} = 0.0033$$

$$Im_{PM_{10}} = \frac{2 \times (0.0003)^2}{0.0033} \times 100 = 0.0054 \%$$

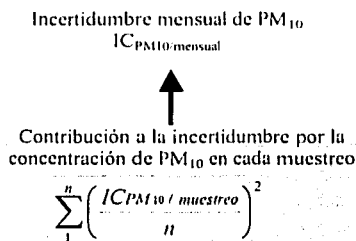
$$(IV_{Aire}) = \frac{\left(\frac{0.1}{3} \right)^2}{0.0033} \times 100 = 99.9946 \%$$

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

La contribución a la incertidumbre por el flujo indicado en el manual del muestreador fue del 99.9946% y sólo del 0.0054% por el procedimiento de pesado de los filtros.

10.1.2. EN LOS PROMEDIOS MENSUALES [$IC_{PM10/MENSUAL}$]

Diagrama de causa y efecto para calcular la contribución a la incertidumbre en la determinación promedio mensual de PM_{10}



El modelo empleado fue la ecuación 6, por lo que la incertidumbre se determinó con:

$$IC_{PM10 / mensual} = \sum_1^n \left(\frac{IC_{PM10 / muestreo}}{n} \right)^2 \quad \text{Ecuación 44}$$

Donde:

$IC_{PM10/mensual}$	Incertidumbre mensual de PM_{10} , en $\mu\text{g}/\text{m}^3$.
$\sum_1^n (IC_{PM10 / muestreo})$	Suma mensual de las incertidumbres de PM_{10} por muestreo, en $\mu\text{g}/\text{m}^3$.
	Número mensual de muestreos.

10.1.2.1. EJEMPLO DEL CÁLCULO DE INCERTIDUMBRE EN LA DETERMINACIÓN DE $PM_{10}/\text{MENSUAL}$

Tomando como ejemplo agosto de 1998 cuya concentración promedio mensual en siete colectas fue $65 \mu\text{g}/\text{m}^3$, la incertidumbre de PM_{10} fue:

$$UC_{PM10 / mensual} = \frac{4.5^2 + 3.5^2 + 3.3^2 + 3.5^2 + 3.5^2 + 5.6^2 + 2.4^2}{7^2} = 1.5 \frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3}$$

Por lo tanto, la incertidumbre relativa fue:

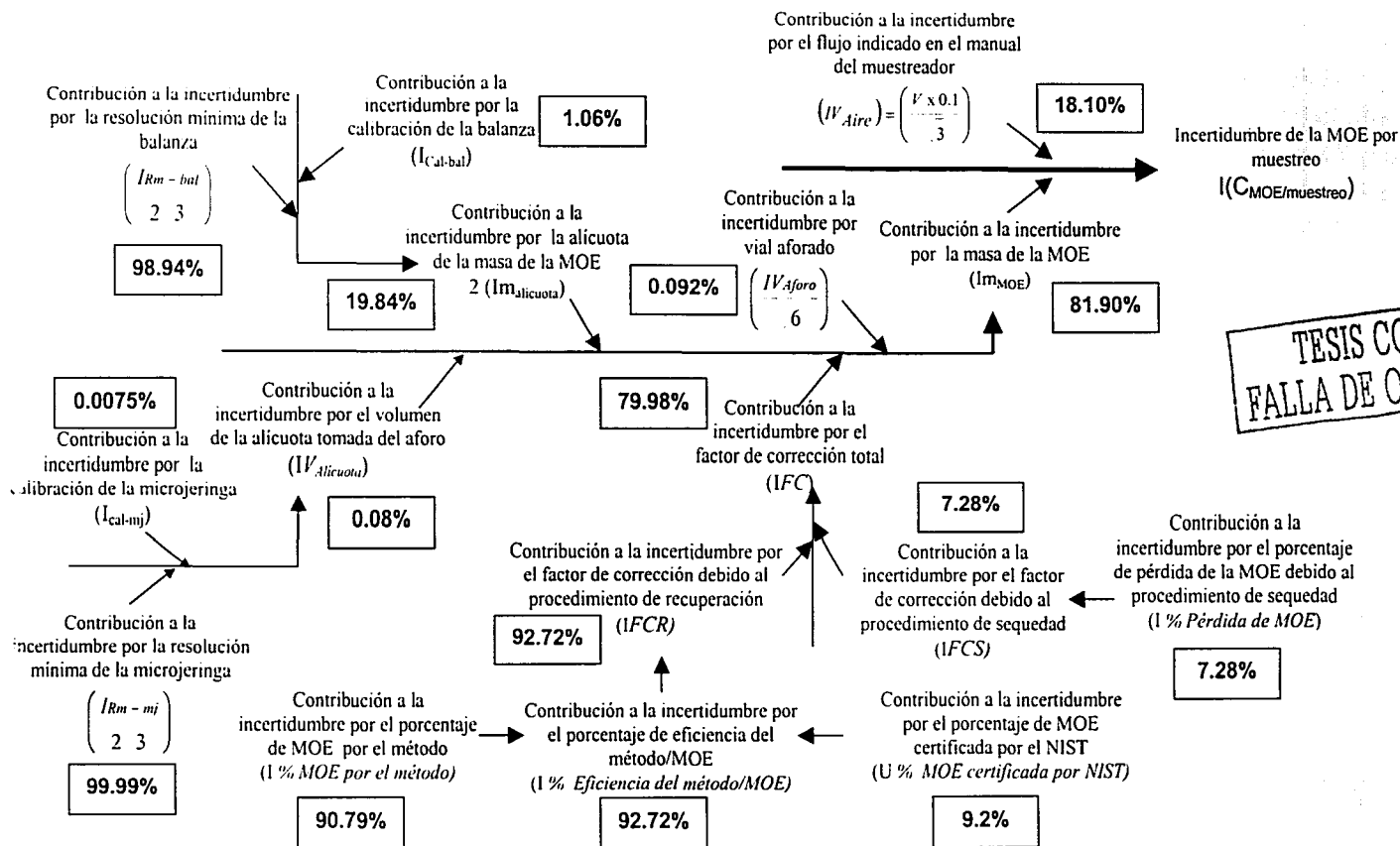
$$\text{Incertidumbre relativa} = \frac{1.5 \mu\text{g} \text{ m}^3}{65 \mu\text{g} \text{ m}^3} \cdot 100\% = 2.3\%$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

10.2. INCERTIDUMBRE EN LA DETERMINACIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA EXTRAÍDA (MOE) [IC_{MOE}]

10.2.1. POR MUESTREO [$IC_{MOE/muestreo}$]

De acuerdo con el diagrama de causa y efecto establecido a continuación y con el cálculo realizado más adelante, la contribución porcentual de cada variable a la incertidumbre en la determinación de la MOE en cada muestreo fue:



La MOE por muestreo en el aire se calculó con la ecuación 15, por lo que el modelo empleado para el cálculo de la incertidumbre $I(C_{MOE/muestreo})$ es función de la incertidumbre de la masa (Im_{MOE}) y del volumen de aire (IV_{Aire}):

$$IC_{MOE / muestreo} = \left(\frac{\partial C_{MOE / muestreo}}{\partial m_{MOE}} \right)^2 (Im_{MOE})^2 + \left(\frac{\partial C_{MOE / muestreo}}{\partial V_{Aire}} \right)^2 (IV_{Aire})^2 \quad \text{Ecuación 45}$$

Análisis dimensional:

$$IC_{MOE / muestreo} = \left(\frac{1}{m^3} \right)^2 (\mu g)^2 + \left(\frac{-\mu g}{(m^3)^2} \right)^2 (m^3)^2 = \frac{\mu g}{m^3}$$

Donde:

$\left(\frac{\partial C_{MOE / muestreo}}{\partial m_{MOE}} \right) = \frac{1}{V_{Aire}}$	Coficiente de sensibilidad de la MOE con respecto a la masa, en m^{-3} .
$(Im_{MOE}) = (0.122 \times \text{masa de MOE})$	Incertidumbre de la masa de la MOE (punto 10.2.1.1.), en μg . El 0.122 es la incertidumbre relativa en la determinación de la masa de MOE, ejemplificado en el punto 10.2.1.2.
$\left(\frac{\partial C_{MOE / muestreo}}{\partial V_{Aire}} \right) = - \frac{m_{MOE}}{(V_{Aire})^2}$	Coficiente de sensibilidad de la MOE con respecto al volumen, en $\mu g/m^3$.
$(IV_{Aire}) = \left(\frac{V \times 0.1}{3} \right)$	Incertidumbre del volumen de aire filtrado. Su distribución se considera triangular (punto 10.1.1.2.), en m^3 .

10.2.1.1. INCERTIDUMBRE DE LA MASA DE LA MOE [Im_{MOE}]

La ecuación 14 fue la base para este cálculo. En este caso $FCS \times FCR = FC = 1.1628$, siendo FC el factor de corrección total.

Considerando que la diferencia [Vial con MOE (g) – Vial (g)] representa la alícuota de la masa de MOE ($m_{alícuota}$), la incertidumbre de la masa de MOE (Im_{MOE}), se compone de cuatro variables: de la alícuota de la masa de la MOE ($Im_{alícuota}$) que está dada por la de la balanza (I_{Bal}), del vial aforado (IV_{Aforo}), del volumen de la alícuota tomada del aforo ($V_{alícuota}$) que está dada por la de la microjeringa de 500 μL (IV_{mj}) y del factor de corrección (I_{FC}). El modelo que sigue es:

$$Im_{MOE} = \left(\frac{\partial m_{MOE}}{\partial m_{alícuota}} \right)^2 (Im_{alícuota})^2 + \left(\frac{\partial m_{MOE}}{\partial V_{alícuota}} \right)^2 (IV_{Aforo})^2 + \left(\frac{\partial m_{MOE}}{\partial V_{alícuota}} \right)^2 (IV_{alícuota})^2 + \left(\frac{\partial m_{MOE}}{\partial FC} \right)^2 (I_{FC})^2 \quad \text{Ecuación 46}$$

Análisis dimensional:

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

$$Im_{MOE} = \left(\frac{mg}{\mu L} \right)^2 (\mu L)^2 + (mg)^2 + \left(\frac{mg}{\mu L} \right)^2 (\mu L)^2 + (mg)^2 = mg$$

Donde:

$\left(\frac{\partial m_{MOE}}{\partial m_{Alicuota}} \right) = \left(\frac{FC \times V_{Aforo}, \mu L}{V_{Alicuota}, \mu L} \right)$	Coefficiente de sensibilidad de la masa de la MOE con respecto a la masa de la alícuota de MOE llevada a sequedad. Es adimensional.
$(Im_{alícuota}) = 0.0301 \text{ mg}$	Incertidumbre de la alícuota de la masa de la MOE. Se multiplica por dos porque el vial se pesa antes y después de colocar la alícuota de la MOE. Es función de la incertidumbre de la balanza (punto 10.2.1.1.1.), en mg.
$\left(\frac{\partial m_{MOE}}{\partial V_{Aforo}} \right) = \left(\frac{FC \times m_{Alicuota}, mg}{V_{Alicuota}, \mu L} \right)$	Coefficiente de sensibilidad de la masa de la MOE con respecto al volumen de aforo, en mg/ μ L.
$\left(\frac{IV_{Aforo}}{6} \right) = 4.08 \mu L$	Incertidumbre del vial aforado (punto 10.2.1.1.2.). Distribución triangular, en μ L.
$\left(\frac{\partial m_{MOE}}{\partial V_{Alicuota}} \right) = \left(\frac{-FC \times m_{Alicuota}, mg \times V_{Aforo}, \mu L}{(V_{Alicuota}, \mu L)^2} \right)$	Coefficiente de sensibilidad de la masa de la MOE con respecto al volumen de la alícuota de la MOE llevada a sequedad, en mg/ μ L.
$(IV_{Alicuota}) = 1.7 \mu L$	Incertidumbre del volumen de la alícuota tomada del aforo. Es función de la incertidumbre de la calibración de la microjeringa (punto 10.2.1.1.3.), en μ L.
$\left(\frac{\partial m_{MOE}}{\partial FC} \right) = \left(\frac{m_{Alicuota}, mg \times V_{Aforo}, \mu L}{V_{Alicuota}, \mu L} \right)$	Coefficiente de sensibilidad de la masa de la MOE con respecto al factor de corrección, en mg.
$(IFC) = 0.1392$	Incertidumbre del factor de corrección, que es función de la pérdida de MOE debida al procedimiento de sequedad y del porcentaje de recuperación (punto 10.2.1.1.4.). Es adimensional.

10.2.1.1.1. INCERTIDUMBRE DE LA ALÍCUOTA DE LA MASA DE MOE [Im_{ALÍCUOTA}]

Este valor es proporcional a la incertidumbre de la balanza (I_{Bal})

$$Im_{Alícuota} = I_{Bal} = (I_{Cat - bal})^2 + (I_{Rm - bal})^2 = 0.0301 \text{ mg}$$

Ecuación 47

Se forma por dos incertidumbres.

10.2.1.1.1.1. INCERTIDUMBRE DE LA CALIBRACIÓN DE LA BALANZA [I_{CAL-BAL}]

Se obtiene del certificado de calibración que contiene tanto las pruebas de repetibilidad como de linealidad.

$$I_{Cat - bal} = 0.03 \text{ mg}$$

10.2.1.1.1.2. INCERTIDUMBRE DE LA RESOLUCIÓN MÍNIMA DE LA BALANZA [I_{RM-BAL}]

La resolución de la balanza fue de 0.01 mg y de acuerdo con la Eurachem/Citac Guide (2000), se consideró una distribución rectangular.

$$I_{Rm - bal} = 0.01 \text{ mg} / (2 \cdot 3) = 0.0029 \text{ mg}$$

Ecuación 48

10.2.1.1.2. INCERTIDUMBRE DEL VIAL AFORADO [IV_{AFORO}]

Es igual a 10 µL/ 6 = 4.08 µL. Señalado como incertidumbre del volumen de los viales aforados de 1 mL clase A (Pyrex) (Manual de Corning) y cuya distribución se consideró como triangular (Eurachem/Citac Guide 2000).

10.2.1.1.3. INCERTIDUMBRE DEL VOLUMEN DE LA ALÍCUOTA DE LA MOE TOMADA DEL AFORO [IV_{ALÍCUOTA}]

Dada por la calibración de la microjeringa de 500 µL "Hamilton" (I_{mj})

$$IV_{alícuota} = I_{mj} = \sqrt{(I_{cat} - m_j)^2 + (I_{Rm} - m_j)^2} = 1.7 \mu L \quad \text{Ecuación 49}$$

Se forma por dos incertidumbres:

10.2.1.1.3.1. INCERTIDUMBRE DE LA CALIBRACIÓN DE LA MICROJERINGA [I_{CAL-MJ}]

De acuerdo con el método gravimétrico señalado por ASTM (1994), la calibración se realizó con agua destilada tomando 10 lecturas de cada una a 100, 200, 300, 400 y 500 µL. El volumen real a 20°C en cada nivel se calculó multiplicando la diferencia de los pesos con y sin agua, por el factor de corrección "z" correspondiente a la temperatura de calibración. Los resultados de este análisis fueron:

Volumen, µL	100	200	300	400	500
Promedio	97.00	196.00	298.00	398.00	497.00
Desviación estándar	1.51	0.81	1.29	1.52	0.96
% Coeficiente de variación	1.56	0.41	0.43	0.38	0.19
Diferencia en el volumen, µL	3.00	4.00	2.00	2.00	3.00
% error de la microjeringa	3.00	1.80	0.70	0.60	0.60

Posteriormente, se determinó el error estándar estimado de la regresión lineal entre los volúmenes señalados en la microjeringa vs los obtenidos experimentalmente. Este valor fue considerado como la incertidumbre de la microjeringa, igual a 0.9 µL.

10.2.1.1.3.2. RESOLUCIÓN MÍNIMA DE LA MICROJERINGA [I_{RM-MJ}]

La resolución de la microjeringa de 500 µL es de 5 µL. De acuerdo con la guía de la Eurachem/Citac Guide (2000), esta distribución se considera rectangular, por lo tanto la incertidumbre será:

$$I_{Rm - mj} = 5 / (2 \cdot 3) = 1.44 \mu L \quad \text{Ecuación 50}$$

10.2.1.1.4. INCERTIDUMBRE DEL FACTOR DE CORRECCIÓN TOTAL [I_{FC}]

El factor de corrección agrupa al porcentaje de pérdida debido a los procedimientos de sequedad y de recuperación. Este factor se calculó con la siguiente ecuación:

$$FC = FCS \times FCR \quad \text{Ecuación 51}$$

Donde:

C	Factor de corrección total = 1.1628.
CS	Factor de corrección debido al procedimiento de sequedad de la MOE = 1.0488.
CR	Factor de corrección debido al porcentaje de recuperación de la MOE = 1.1086.

La ecuación de la incertidumbre está dada por:

$$IFC = \left(\frac{\partial FC}{\partial FCS} \right)^2 (IFCS)^2 + \left(\frac{\partial FC}{\partial FCR} \right)^2 (IFCR)^2, \text{ Adimensional} \quad \text{Ecuación 52}$$

Donde:

$\left(\frac{\partial FC}{\partial FCS} \right) = FCR = 1.1018$	Coefficiente de sensibilidad del factor de corrección total con respecto al factor de corrección debido al procedimiento de sequedad, es adimensional.
$(IFCS) = 0.0341$	Incertidumbre del factor de corrección debido al procedimiento de sequedad (punto 10.2.1.1.4.1.). Es adimensional.
$\left(\frac{\partial FC}{\partial FCR} \right) = FCS = 1.0488$	Coefficiente de sensibilidad del factor de corrección total con respecto al factor de corrección debido al procedimiento de recuperación, es adimensional.
$(IFCR) = 0.1278$	Incertidumbre del factor de corrección debido al procedimiento de recuperación (punto 10.2.1.1.4.2.). Es adimensional.

10.2.1.1.4.1. INCERTIDUMBRE DEL FACTOR DE CORRECCIÓN DEBIDO AL PROCEDIMIENTO DE SEQUEDAD [IFCS]

El FCS, se calculó conforme a la ecuación 9. Por lo tanto, el modelo para calcular su incertidumbre está dado por:

$$IFCS = \left(\frac{\partial FCS}{\partial \% \text{Pérdida de MOE}} \right) (1\% \text{Pérdida de MOE}) \quad \text{Ecuación 53}$$

Donde:

$\left(\frac{\partial FCS}{\partial \% \text{Pérdida de MOE}} \right) = \left(\frac{1}{100\%} \right)$	Coefficiente de sensibilidad del factor de corrección debido al proceso de sequedad con respecto al porcentaje de pérdida de la MOE debido al mismo proceso, en (1%).
$(1\% \text{Pérdida de MOE}) = 3.41\%$	Incertidumbre del porcentaje de pérdida de la MOE debido al proceso de sequedad, en porcentaje.

Por lo tanto, la incertidumbre del FCS fue:

$$IFCS = \left(\frac{1}{100\%} \right) (3.41\%) = 0.034$$

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

10.2.1.1.4.2. INCERTIDUMBRE DEL FACTOR DE CORRECCIÓN DEBIDO AL PROCEDIMIENTO DE RECUPERACIÓN [IFCR]

El FCR, se calculó conforme a la ecuación 12. Por lo tanto, el modelo para calcular su incertidumbre viene dado por:

$$IFCR = \left(\frac{\partial FCR}{\partial \% \text{ Eficiencia del método / MOE}} \right) (1\% \text{ Eficiencia del método / MOE}) \quad \text{Ecuación 54}$$

Donde:

$\left(\frac{\partial FCR}{\partial \% \text{ Eficiencia del método / MOE}} \right) = \left(- \frac{1}{100\%} \right)$	Coeficiente de sensibilidad del factor de corrección debido al proceso de recuperación con respecto al porcentaje de la eficiencia del método para la recuperación de la MOE. Es adimensional.
$(1\% \text{ Eficiencia del método / MOE})$	Incertidumbre del porcentaje de la eficiencia del método para la recuperación de la MOE y se calcula con la ecuación 55 .

La eficiencia del método se calculó con la **ecuación 11**. La incertidumbre de esta variable viene dada por:

Ecuación 55

$$1\% \text{ Eficiencia del método / MOE} = \left(\frac{\partial \% \text{ Eficiencia del método / MOE}}{\partial \% \text{ MOE por el método}} \right)^2 (1\% \text{ MOE por el método})^2 + \left(\frac{\partial \% \text{ Eficiencia del método / MOE}}{\partial \% \text{ MOE certificada por NIST}} \right)^2 (1\% \text{ MOE certificada por NIST})^2$$

Análisis dimensional:

$$1\% \text{ Eficiencia del método / MOE} = (\%)^2 + (\%)^2 = \%$$

Donde:

$\left(\frac{\partial \% \text{ Eficiencia del método / MOE}}{\partial \% \text{ MOE por el método}} \right) = \left(\frac{100\% \times \% \text{ MOE certificada por NIST}}{(\% \text{ MOE certificada por NIST})^2} \right) = \frac{100 \times 4.6}{(4.6)^2} = 21.74$	Coeficiente de sensibilidad de la eficiencia del método para recuperar la MOE con respecto al porcentaje de la MOE por el método empleado. Es adimensional.
$(1\% \text{ MOE por el método}) = 0.56\%$	Incertidumbre del porcentaje de la MOE por el método empleado, es igual a la desviación estándar de las seis determinaciones descritas en la tabla XII , en el punto 6.2.3 .
$\left(\frac{\partial \% \text{ Eficiencia del método / MOE}}{\partial \% \text{ MOE certificada por NIST}} \right) = \left(- \frac{100\% \times \% \text{ MOE por el método}}{(\% \text{ MOE certificada por NIST})^2} \right) = - \frac{100 \times 4.1}{(4.6)^2} = -19.38$	Coeficiente de sensibilidad del porcentaje de la eficiencia del método para recuperar la MOE con respecto al porcentaje de la MOE certificada por NIST. Es adimensional.
$(1\% \text{ MOE certificada por NIST}) = 0.2\%$	Incertidumbre del porcentaje de la MOE del polvo de referencia estándar del NIST, indicado en el certificado de calibración y expresada como la incertidumbre expandida igual a 0.4% con k=2, por lo que al 68% será 0.2% (Tabla XII , punto 6.2.3).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Por lo tanto:

$$1\% \text{ Eficiencia del método / MOE} = (21.74)^2 (0.56\%)^2 + (-19.38)^2 (0.2\%)^2 = 12.78\%$$

Por lo que la incertidumbre de la FCR será:

$$IFCR = \left(-\frac{1}{100\%} \right) (12.78\%) = 0.1278$$

Con este resultado, la incertidumbre del factor de corrección total fue:

$$IFC = (1.1018)^2 (0.0341)^2 + (1.0488)^2 (0.1278)^2 = 0.1392$$

10.2.1.2. EJEMPLO DEL CÁLCULO DE INCERTIDUMBRE EN LA DETERMINACIÓN DE LA MOE POR MUESTREO

Primero, se calculó la incertidumbre de la masa de la MOE presente en el muestreo realizado el 25 de agosto de 1998, la masa del extracto orgánico presente en una alícuota de 200 μL fue 1.9 mg y de 11 mg en el aforo de 1 mL.

$$Im_{MOE} = \sqrt{(5.814)^2 (0.0301 \text{ mg})^2 + \left(0.011 \frac{\text{mg}}{\mu\text{L}}\right)^2 (4.0825 \mu\text{L})^2 + \left(-0.055 \frac{\text{mg}}{\mu\text{L}}\right)^2 (1.7 \mu\text{L})^2 + (9.5 \text{ mg})^2 (0.1392)^2}$$

$$Im_{MOE} = 1.34 \text{ mg}$$

$$\text{Incertidumbre relativa de la cantidad de MOE} = \frac{1.34 \text{ mg}}{11 \text{ mg}} = 0.122$$

Por lo tanto, la incertidumbre porcentual asociada a la determinación de la masa de la MOE fue del 12.2%.

Una vez calculada la incertidumbre de la masa de MOE (Im_{MOE}), se calculó la incertidumbre de la concentración de MOE en el aire ($I(C_{MOE/muestreo})$).

Tomando como ejemplo la cantidad del extracto orgánico logrado el 25 de agosto de 1998, el volumen obtenido de aire filtrado en condiciones estándar fue 1184 m^3 . Por lo tanto la incertidumbre de la MOE en el aire será:

$$IC_{MOE / \text{muestreo}} = \left(\frac{1}{1184 \text{ m}^3} \right)^2 (0.122 \times 1000 \mu\text{g})^2 + \left(-\frac{11000 \mu\text{g}}{(1184 \text{ m}^3)^2} \right)^2 \left(\frac{1184 \text{ m}^3 \times 0.1}{3} \right)^2$$

$$IC_{MOE / \text{muestreo}} = 1.26 \frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3}$$

$$\text{Incertidumbre relativa de la MOE} = \frac{1.26 \mu\text{g} \text{ m}^3}{9.3 \mu\text{g} \text{ m}^3} = 0.136$$

Siendo el denominador la concentración de MOE en el aire obtenida en ese muestreo. Por lo tanto, la incertidumbre asociada a la determinación de MOE en el aire fue de 13.6 %.

De tal forma que la contribución de cada variable a la incertidumbre en la determinación de la concentración de la MOE en el aire fue:

$$IC_{MOE / \text{muestreo}} = (0.1228)^2 + \left(\frac{0.1}{3}\right)^2 = 0.0184$$

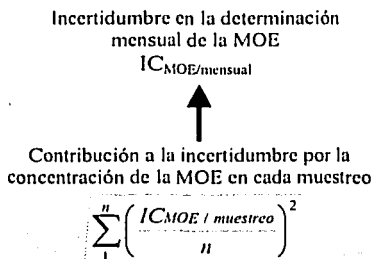
$$Im_{MOE} = \frac{(0.122)^2}{0.0033} \cdot 100 = 18.3\%$$

$$(IV_{\text{Aire}}) = \frac{\left(\frac{0.1}{3}\right)^2}{0.0033} \cdot 100 = 81.7\%$$

Por lo tanto, del 13.6 %, la contribución a la incertidumbre por el flujo indicado en el manual del muestreador fue de 81.7 %, mientras que el 18.3 % fue debida a la determinación de la masa de la MOE.

10.2.2. EN EL PROMEDIO MENSUAL [$IC_{MOE/MENSUAL}$]

Diagrama de causa y efecto para calcular la contribución de las diferentes variables a la incertidumbre en la determinación de la MOE mensual



El modelo empleado fue la ecuación 16, por lo tanto la incertidumbre viene dada por:

$$IC_{MOE / \text{mensual}} = \sum_1^n \left(\frac{IC_{MOE / \text{muestreo}}}{n} \right)^2$$

Ecuación 56

Donde:

$IC_{MOE/mensual}$

Incertidumbre del promedio mensual de la materia orgánica asociada a las PM_{10} , en $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

$$\sum_1^n (IC_{MOE / \text{muestreo}})$$

Suma mensual de las incertidumbres de la MOE por muestreo corregido por la pérdida debida al procedimiento de sequedad y por el porcentaje de recuperación, en $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

n

Número mensual de muestreos.

10.2.2.1. EJEMPLO DEL CÁLCULO DE INCERTIDUMBRE EN LA DETERMINACIÓN MENSUAL DE LA MOE

Tomando como ejemplo agosto de 1998, la concentración mensual de la MOE en siete colectas fue $6.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y la incertidumbre:

$$IC_{MOE/mensual} = \frac{1.16^2 + 0.84^2 + 0.79^2 + 0.78^2 + 0.65^2 + 1.26^2 + 0.70^2}{7^2} = 0.35 \frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3}$$

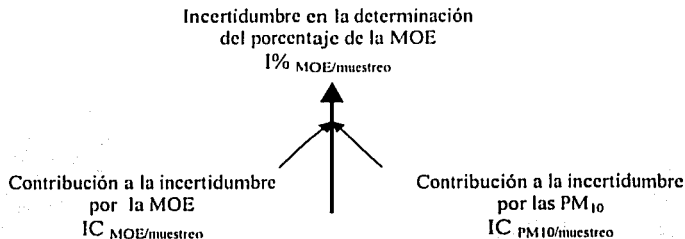
Por lo tanto, la incertidumbre relativa fue:

$$\text{Incertidumbre relativa de la concentración mensual de la MOE} = \frac{0.35 \mu\text{g} \text{ m}^3}{6.6 \mu\text{g} \text{ m}^3} = 0.053$$

10.2.3. INCERTIDUMBRE EN LA DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE DE LA MOE PRESENTE EN LAS PM_{10} [$I_{\%MOE}$]

10.2.3.1. POR MUESTREO [$I_{\%MOE/muestreo}$]

Diagrama de causa y efecto para calcular la incertidumbre del porcentaje de MOE por muestreo



La ecuación 17 fue la base de este procedimiento. El modelo de la incertidumbre está dada por la ecuación 57:

Ecuación 57

$$I_{\%MOE/muestreo} = \left(\frac{\partial \%MOE/muestreo}{\partial C_{MOE/muestreo}} \right)^2 (IC_{MOE/muestreo})^2 + \left(\frac{\partial \%MOE/muestreo}{\partial C_{PM_{10}/muestreo}} \right)^2 (IC_{PM_{10}/muestreo})^2$$

Análisis dimensional

$$I_{\%MOE/muestreo} = \left(\frac{\mu\text{g m}^6}{\text{m}^3 \mu\text{g}^2} \right)^2 \left(\frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3} \right)^2 \%^2 + \left(- \frac{\mu\text{g m}^6}{\text{m}^3 \mu\text{g}^2} \right)^2 \left(\frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3} \right)^2 \%^2$$

Donde:

1 % MOE/muestreo	Incertidumbre del porcentaje mensual de MOE
$\left(\frac{\partial \%MOE / \text{muestreo}}{\partial C_{MOE} / \text{muestreo}} \right) = \left(\frac{100 \times CPM_{10} / \text{muestreo}}{(CPM_{10} / \text{muestreo})^2} \right)$	Coefficiente de sensibilidad del porcentaje de la MOE con respecto a su concentración, en $m^3/\mu g$.
$IC_{MOE/muestreo}$	Incertidumbre de la MOE en muestreos de 24 h, en $\mu g/m^3$
$\left(\frac{\partial \%MOE / \text{muestreo}}{\partial CPM_{10} / \text{muestreo}} \right) = \left(- \frac{100 \times CMOE / \text{muestreo}}{(CPM_{10} / \text{muestreo})^2} \right)$	Coefficiente de sensibilidad del porcentaje mensual de la MOE con respecto a las PM_{10} , en $m^3/\mu g$.
$IC_{PM10/muestreo}$	Incertidumbre de las PM_{10} , en $\mu g/m^3$

10.2.3.1.1. EJEMPLO DEL CÁLCULO DE INCERTIDUMBRE EN LA DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE DE LA MOE POR MUESTREO

Para ejemplificar este cálculo, se tomó el muestreo realizado el 25 de agosto de 1998, donde la concentración de PM_{10} fue $98 \mu g/m^3$ y de MOE $9.3 \mu g/m^3$. Por lo tanto:

$$1\%MOE / \text{muestreo} = \left(\frac{100 \times 98\%m^3}{98^2 \mu g} \right)^2 \left(1.26 \frac{\mu g}{m^3} \right)^2 + \left(- \frac{100 \times 9.3\%m^3}{98^2 \mu g} \right)^2 \left(5.6 \frac{\mu g}{m^3} \right)^2 = 1.4\%$$

Si el porcentaje de MOE en este muestreo fue igual a:

$$\frac{9.3 \mu g / m^3}{98 \mu g / m^3} = 9.5\% \pm 1.4\%$$

Por lo tanto:

$$Incertidumbre \text{ relativa del porcentaje de MOE} = \frac{1.4\%}{9.5\%} = 0.147$$

La incertidumbre asociada a la determinación del porcentaje de MOE presente en las PM_{10} fue de 14.7% para este muestreo. Por lo tanto la contribución de cada variable se obtuvo:

$$1\%MOE / \text{muestreo} = (0.147)^2 + (0.0577)^2 = 0.022$$

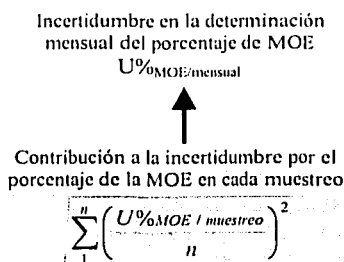
$$IC_{MOE / \text{mensual}} = \frac{(0.136)^2}{0.022} \times 100 = 84.7\%$$

$$IC_{PM10 / \text{mensual}} = \frac{(0.0577)^2}{0.022} \times 100 = 15.3\%$$

Por lo tanto, del 14.7 %, la contribución a la incertidumbre por la concentración de la MOE fue del 84.7%, mientras que el 15.3 % fue debida a la concentración de PM_{10} .

10.2.3.2. EN EL PROMEDIO MENSUAL [$U\%_{MOE/MENSUAL}$]

Diagrama de causa y efecto para calcular la incertidumbre del porcentaje mensual de la MOE



El modelo empleado fue:

$$\% MOE/mensual = \frac{\sum_{i=1}^n \% MOE/muestreo}{n}$$

Ecuación 58

Donde:

$MOE/mensual$	Porcentaje mensual de la materia orgánica extraída presente en las PM_{10}
$\sum \% MOE/muestreo$	Suma mensual de los porcentajes de la MOE por muestreo.
	Número mensual de muestreos.

La ecuación de la incertidumbre es:

$$I\%_{MOE / mensual} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{I\%_{MOE / muestreo}}{n} \right)^2$$

Ecuación 59

Donde:

$\%_{MOE/mensual}$	Incertidumbre del porcentaje mensual de la materia orgánica asociada a las PM_{10} .
$\sum (U\%_{MOE / muestreo})$	Suma mensual de las incertidumbres de los porcentajes de la MOE por muestreo, en $\mu g/m^3$.
	Número mensual de muestreos.

10.2.3.2.1. EJEMPLO DEL CÁLCULO DE INCERTIDUMBRE EN LA DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE DE MOE/MENSUAL

Tomando como ejemplo agosto de 1998, el porcentaje mensual de MOE en siete colectas fue de 10.2%, mientras que la incertidumbre:

$$IC_{MOE / mensual} = \frac{1.6^2 + 1.6^2 + 1.5^2 + 1.4^2 + 1.2^2 + 1.4^2 + 1.8^2}{7^2} = 0.58\%$$

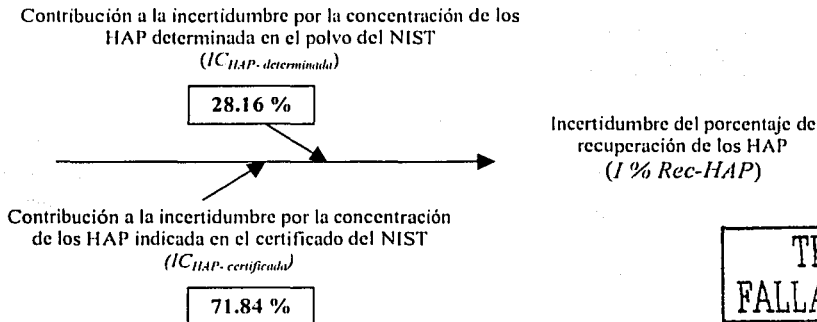
Por lo tanto: $\text{Incertidumbre relativa del \% de MOE / mensual} = \frac{0.58\%}{10.2\%} = 0.057$

10.3. INCERTIDUMBRE EN LA DETERMINACIÓN DE LOS HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS (HAP)

10.3.1. INCERTIDUMBRE EN LA EVALUACIÓN DEL MÉTODO ANALÍTICO

10.3.1.1. INCERTIDUMBRE DEL PORCENTAJE DE RECUPERACIÓN DE LOS HAP [% REC-HAP]

De acuerdo con el diagrama de causa y efecto establecido a continuación y al cálculo realizado posteriormente, se muestra la contribución porcentual de cada variable a la incertidumbre del porcentaje de recuperación del benzo(ghi)perileno en 94.45 mg de polvo del NIST, tomado como ejemplo para este cálculo.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Para los 14 HAP restantes, la contribución de la incertidumbre al proceso de recuperación por el método empleado en este trabajo con respecto al indicado en el certificado del NIST, fue también inferior para el fenantreno, pireno, benzo(b)fluoranteno y benzo(e)pireno. Sin embargo, para los diez HAP restantes fue mayor (Figura 46).

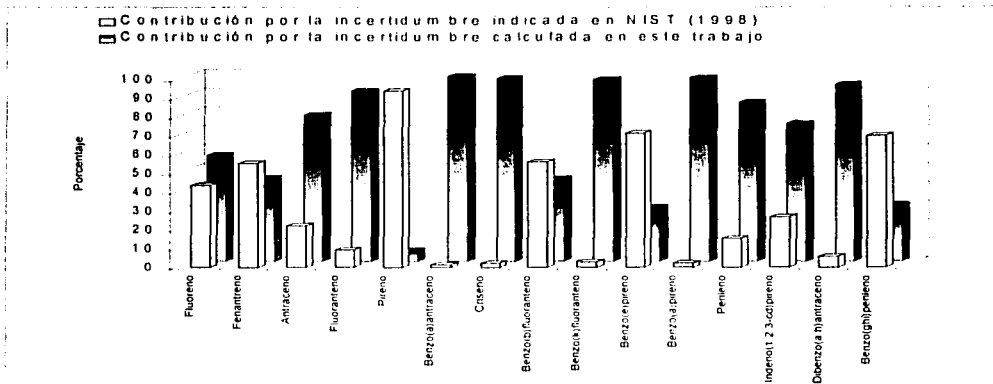


Figura 46. Contribución de las incertidumbres indicadas en el certificado del NIST y de la calculada por el procedimiento empleado en este estudio, a la incertidumbre del porcentaje de recuperación de los HAP.

La ecuación 29 fue la base de este cálculo. El modelo que sigue el cálculo de la incertidumbre es:

$$I \% Rec - HAP = \left[\left(\frac{\partial \% Rec - HAP}{\partial C_{HAP - determinado}} \right)^2 (IC_{HAP - determinado})^2 + \left(\frac{\partial \% Rec - HAP}{\partial C_{HAP - certificado}} \right)^2 (IC_{HAP - certificado})^2 \right]$$

Ecuación 60

Análisis dimensional:

$$I \% Rec - HAP = \left[\left(- \frac{mg}{ng} \right)^2 \left(\frac{ng}{mg} \right)^2 \%^2 + \left(\frac{mg}{ng} \right)^2 \left(\frac{ng}{mg} \right)^2 \%^2 \right]$$

Donde:

$\left(\frac{\partial \% Rec - HAP}{\partial C_{HAP - determinado}} \right) = \left(\frac{100 \times C_{HAP - determinado} - certificado}{(C_{HAP - determinado})^2} \right)$	Coefficiente de sensibilidad del porcentaje de recuperación de los HAP con respecto a la concentración de los HAP determinada experimentalmente en el polvo del NIST, en ng/mg.
$(IC_{HAP - determinado})$	Incertidumbre de la concentración de los HAP determinada experimentalmente en el polvo del NIST (punto 10.3.1.1.2.), en ng/mg.
$\left(\frac{\partial \% Rec - HAP}{\partial C_{HAP - certificado}} \right) = \left(- \frac{C_{HAP - determinado} \times 100}{(C_{HAP - certificado})^2} \right)$	Coefficiente de sensibilidad del porcentaje de recuperación de los HAP con respecto a la concentración de los HAP indicada en el certificado del polvo del NIST, en -mg/ng.
$(IC_{HAP - certificado})$	Incertidumbre de la concentración de los HAP indicada en el certificado del polvo del NIST (punto 10.3.1.1.1.), en ng/mg.

10.3.1.1.1. INCERTIDUMBRE DE LA CONCENTRACIÓN DEL HAP INDICADA EN EL CERTIFICADO DEL NIST [IC_{HAP-certificado}]

La tabla XLI, muestra las incertidumbres de los 15 HAP indicados en el certificado del NIST.

Tabla XLI. Concentración e incertidumbres de 15 HAP establecidos en el certificado del NIST (1998).

HAP	Valores certificados NIST ^a , ng/mg	± Inc. ^b ng/mg	HAP	Valores certificados NIST ^a , ng/mg	± Inc. ^b ng/mg
Naftaleno	n.r.	n.r.	Criseno	3.049	0.030
Acenaftileno	n.r.	n.r.	Benzo(b)fluoranteno	6.450	0.320
Acenafteno	n.r.	n.r.	Benzo(k)fluoranteno	1.913	0.016
Fluoreno	0.230 ^c	0.025 ^c	Benzo(e)pireno	3.090	0.095
Fenantreno	4.140	0.185	Benzo(a)pireno	2.509	0.044
Antraceno	0.432	0.041	Perileno	0.646	0.038
Reteno	n.r.	n.r.	Indeno(1,2,3-cd)pireno	3.180	0.360
Fluoranteno	6.450	0.090	Dibenzo(a,h)antraceno	0.288	0.012
Pireno	5.290	0.125	Benzo(ghi)perileno	4.010	0.455
Benzo(a)antraceno	2.210	0.037	Coroneno	n.r.	n.r.

^a - Promedio de seis extracciones de 15 g cada una de polvo del NIST, en Soxhlet con 250 mL de hexano:acetona (1:1) durante 20 h (NIST 1998).

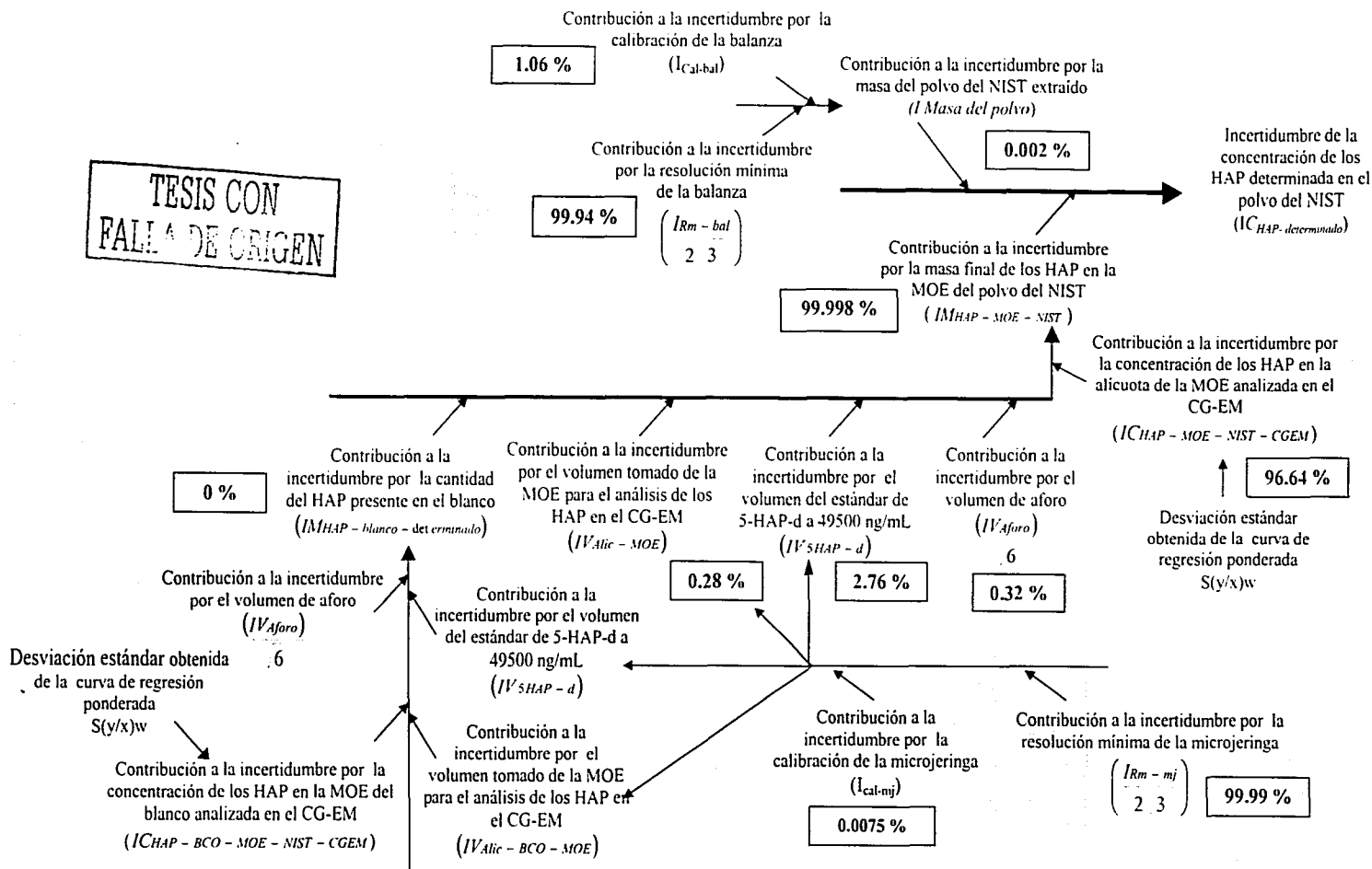
^b - Incertidumbres al 68 %, indicada en el certificado del NIST (1998).

^c - Valores de referencia debido a que no han sido confirmados por más de una técnica analítica que se requiere para la certificación (NIST 1998).

n.r. - No reportado.

10.3.1.1.2. INCERTIDUMBRE EN LA DETERMINACIÓN DEL HAP EN EL POLVO DE REFERENCIA DEL NIST [$IC_{HAP-DETERMINADO}$]

De acuerdo con el diagrama de causa y efecto establecido a continuación y al cálculo realizado posteriormente, el siguiente esquema muestra la contribución porcentual de cada variable a la incertidumbre de la concentración del benzo(ghi)perileno en 94.45 mg de polvo del NIST.



La **ecuación 28**, fue la base de este cálculo. Depende de dos incertidumbres: La involucrada con la masa de polvo del NIST extraído (*I Masa del polvo extraído*) y con la masa de los HAP en la MOE del polvo del NIST (*IM_{HAP - MOE - NIST}*). Siendo el modelo de incertidumbre:

$$IC_{HAP-determinado} = \left(\frac{\partial C_{HAP-determinado}}{\partial \text{Masa de polvo}} \right)^2 (I \text{ Masa de polvo})^2 + \left(\frac{\partial C_{HAP-determinado}}{\partial M_{HAP-MOE-NIST}} \right)^2 (IM_{HAP-MOE-NIST})^2$$

Ecuación 61

Análisis dimensional:

$$IC_{HAP-determinado} = \left(- \frac{ng}{mg^2} \right)^2 (mg)^2 + \left(\frac{1}{mg} \right)^2 (ng)^2 = \frac{ng}{mg}$$

Donde:

$\left(\frac{\partial C_{HAP-determinado}}{\partial \text{Masa de polvo}} \right) = \left(- \frac{M_{HAP-MOE-NIST}}{(\text{Masa de polvo})^2} \right)$	Coefficiente de sensibilidad de la concentración del HAP determinada experimentalmente en el polvo del NIST con respecto a la masa de polvo del NIST extraído, en -ng/mg ² .
$(I \text{Masa de polvo})$	Incertidumbre de la masa de polvo del NIST extraído.(punto 10.3.1.1.2.1.), en mg.
$\left(\frac{\partial C_{HAP-determinado}}{\partial M_{HAP-MOE-NIST}} \right) = \left(\frac{\text{Masa de polvo}}{(\text{Masa de polvo})^2} \right)$	Coefficiente de sensibilidad de la concentración de los HAP determinada en el polvo del NIST con respecto a la masa de los HAP en la MOE del polvo del NIST, en 1/mg.
$(IM_{HAP-MOE-NIST})$	Incertidumbre de la masa del HAP en la MOE del polvo del NIST (punto 10.3.1.1.2.2.), en ng.

10.3.1.1.2.1. INCERTIDUMBRE DE LA MASA DE POLVO DEL NIST EXTRAÍDO [I masa de polvo]

Depende de la incertidumbre de la calibración de la balanza (*I_{Bal}*) y de su resolución mínima (*I_{Rm-bal}*), que se calculó considerando la **ecuación 47**, descrita en el punto **10.2.1.1.1**.

$$(I \text{Masa de polvo extraído}) = I_{bal} = (I_{cal-bal})^2 + (I_{Rm-bal})^2 = 0.0301mg$$

10.3.1.1.2.2. INCERTIDUMBRE DE LA MASA DEL HAP EN LA MOE DEL POLVO DEL NIST [IM_{HAP-MOE-NIST}]

Este cálculo se basa en la **ecuación 26**. Por lo tanto, el modelo de incertidumbre depende de cinco variables: la relacionada con la concentración de los HAP determinada en el CG-EM (*IC_{HAP - MOE - NIST - CGEM}*), del volumen tomado del estándar de 5-HAP-d a 49500 ng/mL (*IV_{SHAP-d}*), del volumen tomado del extracto orgánico para el análisis del HAP en el CG-EM (*IV_{Alic - MOE}*), del volumen del aforo (*IV_{Aforo}*) y aquella que involucra la masa del HAP presente en el blanco (*IM_{HAP - blanco - NIST}*). La **ecuación 62** describe este cálculo:

Ecuación 62

$$IM_{HAP-MOE-NIST} = \left(\frac{\partial M_{HAP-MOE-NIST}}{\partial C_{HAP-MOE-NIST-CGEM}} \right)^2 (IC_{HAP-MOE-NIST-CGEM})^2 + \left(\frac{\partial M_{HAP-MOE-NIST}}{\partial V_{SHAP-d}} \right)^2 (IV_{SHAP-d})^2 + \left(\frac{\partial M_{HAP-MOE-NIST}}{\partial V_{Alic-MOE}} \right)^2 (IV_{Alic-MOE})^2 + \left(\frac{\partial M_{HAP-MOE-NIST}}{\partial V_{Aforo}} \right)^2 \left(\frac{IV_{Aforo}}{6} \right)^2 + \left(\frac{\partial M_{HAP-MOE-NIST}}{\partial M_{HAP-blanco-NIST}} \right)^2 (IM_{HAP-blanco-NIST})^2$$

Análisis dimensional:

$$IM_{HAP - MOE - NIST} = (mL)^2 \left(\frac{ng}{mL}\right)^2 + \left(\frac{ng}{mL}\right)^2 (mL)^2 + \left(-\frac{ng}{mL}\right)^2 (mL)^2 + \left(\frac{ng}{mL}\right)^2 (mL)^2 + (ng)^2 = ng$$

Donde:

$\left(\frac{\partial M_{HAP - MOE - NIST}}{\partial C_{HAP - MOE - NIST - CGEM}}\right) =$ $\left(V_{Aforo}\right) \times \left(1 + \frac{V_{SHAP - d}}{V_{Alic - MOE}}\right)$	<p>Coefficiente de sensibilidad de la masa del HAP en la MOE con respecto a la concentración del HAP analizada en el CG-EM, en mL.</p>
$(IC_{HAP - MOE - NIST - CGEM})$	<p>Incertidumbre de la concentración del HAP analizada en el CG-EM. Es igual a la desviación estándar ponderada calculada más adelante con la ecuación 64 (punto 10.3.1.1.2.2.1.), en ng/mL.</p>
$\left(\frac{\partial M_{HAP - MOE - NIST}}{\partial V_{SHAP - d}}\right) =$ $\left(\frac{C_{HAP - MOE - NIST - CGEM} \times V_{Aforo} \times V_{Alic - MOE}}{(V_{Alic - MOE})^2}\right)$	<p>Coefficiente de sensibilidad de la masa del HAP en la MOE con respecto al volumen tomado del estándar de 5-HAP-d a 49500 ng/mL, en ng/mL.</p>
$(IV_{SHAP - d})$	<p>Incertidumbre del volumen tomado del estándar de 5-HAP-d (punto 10.3.1.1.2.2.2.), en mL.</p>
$\left(\frac{\partial M_{HAP - MOE - NIST}}{\partial V_{Alic - MOE}}\right) =$ $\left(-\frac{C_{HAP - MOE - NIST - CGEM} \times V_{SHAP - d} \times V_{Aforo}}{(V_{Alic - MOE})^2}\right)$	<p>Coefficiente de sensibilidad de la masa del HAP en la MOE con respecto al volumen tomado del extracto orgánico para el análisis del HAP en el CG-EM, en -ng/mL.</p>
$(IV_{Alic - MOE})$	<p>Incertidumbre del volumen tomado de MOE para el análisis del HAP en el CG-EM (punto 10.3.1.1.2.2.3.), en mL.</p>
$\left(\frac{\partial M_{HAP - MOE - NIST}}{\partial V_{Aforo}}\right) =$ $(C_{HAP - MOE - NIST - CGEM}) \times \left(1 + \frac{V_{SHAP - d}}{V_{Alic - MOE}}\right)$	<p>Coefficiente de sensibilidad de la masa del HAP en la MOE con respecto al volumen de aforo, en ng/mL.</p>
$\left(\frac{IV_{Aforo}}{6}\right)$	<p>Incertidumbre del volumen de aforo (punto 10.3.1.1.2.2.4.), en mL.</p>
$\left(\frac{\partial M_{HAP - MOE - NIST}}{\partial M_{HAP - blanco - NIST}}\right) = 1$	<p>Coefficiente de sensibilidad de la masa del HAP en la MOE con respecto a la masa del HAP en el blanco analizado en el CG-EM, es adimensional.</p>
$(IM_{HAP - blanco - NIST})$	<p>Incertidumbre de la masa del HAP en el blanco analizado en el CG-EM (punto 10.3.1.1.2.2.5.), en ng.</p>

10.3.1.1.2.2.1. INCERTIDUMBRE DEL HAP PRESENTE EN LA ALÍCUOTA DE LA MOE DEL POLVO DEL NIST ANALIZADA EN EL CG-EM ($IC_{HAP - MOE - NIST - CGEM}$)

Este parámetro se obtiene de la desviación estándar ponderada calculada con las ecuaciones 63 y 64:

$$s(y/x)_w = \left\{ \frac{\left(\sum_i w_i y_i^2 - n y_w^2 \right) - b^2 \left(\sum_i w_i x_i^2 - n x_w^2 \right)}{n - 2} \right\}^{1/2} \quad \text{Ecuación 63}$$

$$I(C_{HAP - MOE - NIST - CGEM}) = \frac{s(y/x)_w}{b} \left\{ \frac{1}{w_{HAP - MOE - CGEM}} + \frac{1}{n} + \frac{(y_{HAP - MOE - CGEM} - y_w)^2}{b^2 \left(\sum_i w_i x_i^2 - n x_w^2 \right)} \right\}^{1/2} \quad \text{Ecuación 64}$$

Donde:

$s(y/x)_w$	Desviación estándar de los ocho residuales obtenidos de la regresión ponderada de la curva de calibración.
$I(C_{HAP - MOE - NIST - CGEM})$	Incertidumbre de la concentración del HAP en la alícuota de la MOE analizada en el CG-EM. Es igual a la desviación estándar de la concentración obtenida de la regresión ponderada, en ng/mL. Ecuación adaptada de Caulcutt y Boddy (1983).
b	Pendiente ponderada (factor de respuesta relativo), obtenido con la ecuación 19 .
w_i	Factor ponderado de la iésima dilución, obtenido con la ecuación 21 .
y_i	Relación de las áreas del HAP/HAP-d inmediato superior al indicado en la tabla V .
x_i	Relación de las concentraciones del HAP/HAP-d inmediato superior al indicado en la tabla V .
$w_{HAP - MOE - CGEM}$	Factor ponderado de la concentración del HAP presente en la MOE del polvo de NIST identificado con el CG-EM. Se obtuvo directamente de la regresión de la curva de calibración, cada factor fue asignado a las muestras en función de la relación de sus áreas obtenidas.
$y_{HAP - MOE - CGEM}$	Relación de las áreas del HAP/HAP-d correspondiente, presente en la MOE del NIST determinado en el CG-EM.
x_w	Centroide ponderado de "x", dado por $x_w = \frac{\sum_i w_i x_i}{n}$
y_w	Centroide ponderado de "y", dado por $y_w = \frac{\sum_i w_i y_i}{n}$
n	Número de diluciones que forman la curva.

10.3.1.1.2.2.2. INCERTIDUMBRE DEL VOLUMEN TOMADO DEL ESTÁNDAR DE LOS 5-HAP-d (IV_{SHAP-d})

Esta incertidumbre se encuentra dada por la calibración de la microjeringa de 50 μL "Hamilton" (I_{mj}).

$$IV_{SHAP-d} = I_{mj} = (I_{cal} - m_j)^2 + (I_{Rm} - m_j)^2 = 0.61 \mu\text{L} = 6.1 \times 10^{-4} \text{ mL} \quad \text{Ecuación 65}$$

Está constituida por dos incertidumbres:

10.3.1.1.2.2.2.1. INCERTIDUMBRE DE LA CALIBRACIÓN DE LA MICROJERINGA (UCAL-MJ)

De acuerdo con el método gravimétrico señalado por ASTM (1994). Se realizó con agua destilada tomando 10 lecturas a 10, 20, 30, 40 y 50 μL . El volumen real a 20°C en cada nivel se calculó multiplicando la diferencia de los pesos con y sin agua, por el factor de corrección "z" correspondiente a la temperatura de calibración. Posteriormente, este valor se corrigió nuevamente a la temperatura en que se llevó a cabo la calibración. Los resultados de este análisis fueron:

Volumen, μL	10	20	30	40	50
Promedio	10.00	20.00	30.00	39.80	49.30
Desv. Est.	0.08	0.07	0.13	0.20	0.20
% C.V.	0.82	0.35	0.43	0.50	0.41
Diferencia en el volumen, μL	-0.06	0.02	-0.02	0.20	0.66
% error de la microjeringa	-0.60	0.10	-0.10	0.50	1.30

Posteriormente, se determinó el error estándar estimado de la regresión lineal entre los volúmenes señalados en la microjeringa vs los obtenidos experimentalmente. Este valor fue considerado como la incertidumbre de la microjeringa, el cual fue igual a 0.19 μL .

10.3.1.1.2.2.2.2. INCERTIDUMBRE DE LA RESOLUCIÓN MÍNIMA DE LA MICROJERINGA (IRM-MJ)

La resolución de la microjeringa de 50 μL es de 2 μL . De acuerdo con la guía de la Eurachem/Citac Guide (2000), esta distribución se considera rectangular, por lo tanto la incertidumbre será:

$$I_{Rm - mj} = 2 / (2 \cdot 3) = 0.58 \mu\text{L} \quad \text{Ecuación 66}$$

10.3.1.1.2.2.3. INCERTIDUMBRE DEL VOLUMEN TOMADO DE MOE PARA EL ANÁLISIS DEL HAP EN CG-EM

$$(IV_{Atic - MOE})$$

Este valor está dado por la ecuación 49.

$$IV_{Atic - MOE} = I_{mj} = (I_{cal} - m_j)^2 + (I_{Rm} - m_j)^2 = 1.7 \mu\text{L} = 1.7 \times 10^{-3} \text{ mL}$$

10.3.1.1.2.2.4. INCERTIDUMBRE DEL VOLUMEN DE AFORO (IV_{Aforo})

Incertidumbre del vial aforado (IV_{Aforo}). Es igual a $10 \mu\text{L} / 6 = 4.08 \mu\text{L} = 4.08 \times 10^{-3} \text{ mL}$. Señalado como incertidumbre del volumen de los viales aforados de 1 mL clase A (U_{A1}) (Pyrex) (Manual de Corning) y cuya distribución se consideró como triangular, de acuerdo con Eurachem/Citac Guide (2000).

10.3.1.1.2.2.5. INCERTIDUMBRE DE LA MASA DEL HAP EN EL BLANCO DEL NIST ANALIZADO EN EL CG-EM ($IM_{HAP - Blanco - NIST}$)

La fórmula que da origen al cálculo de la incertidumbre de esta variable es la **ecuación 27**. Por lo tanto, es función de cuatro incertidumbres principales: la relacionada con la concentración del HAP en la alícuota de la MOE del blanco analizada en el CG-EM ($IC_{HAP - Blanco - NIST - CGEM}$), la del volumen tomado de MOE del blanco para el análisis del HAP en el CG-EM ($IV_{Alie - Blanco - MOE}$), la del volumen de aforo (IV_{Aforo}) y la del volumen tomado del estándar de los 5-HAP-d ($IV_{5HAP - d}$). La **ecuación 67** describe este cálculo:

Ecuación 67

$$IM_{HAP - Blanco - NIST} = \left(\frac{\partial IM_{HAP - Blanco - NIST}}{\partial IC_{HAP - Blanco - NIST - CGEM}} \right)^2 (IC_{HAP - Blanco - NIST - CGEM})^2 + \left(\frac{\partial IM_{HAP - Blanco - NIST}}{\partial IV_{5HAP - d}} \right)^2 (IV_{5HAP - d})^2 + \left(\frac{\partial IM_{HAP - Blanco - NIST}}{\partial IV_{Alie - Blanco - MOE}} \right)^2 (IV_{Alie - Blanco - MOE})^2 + \left(\frac{\partial IM_{HAP - Blanco - NIST}}{\partial IV_{Aforo}} \right)^2 \left(\frac{IV_{Aforo}}{6} \right)^2$$

Análisis dimensional:

$$IM_{HAP - blanco - det er\ min ado} = (mL)^2 \left(\frac{ng}{mL} \right)^2 + \left(\frac{ng}{mL} \right)^2 (mL)^2 + \left(- \frac{ng}{mL} \right)^2 (mL)^2 + \left(\frac{ng}{mL} \right)^2 (mL)^2 = ng$$

Donde:

$\left(\frac{\partial IM_{HAP - Blanco - NIST}}{\partial IC_{HAP - Blanco - NIST - CGEM}} \right) = \left(V_{Aforo} \right) \left(1 + \frac{V_{5HAP - d}}{V_{Alie - Blanco - MOE}} \right)$	Coefficiente de sensibilidad de la masa del HAP en la MOE del blanco, con respecto a la concentración del HAP presente en la alícuota de la MOE del blanco analizada en el CG-EM, en mL.
$(IC_{HAP - Blanco - NIST - CGEM})$	Incertidumbre de la concentración del HAP presente en la alícuota de la MOE analizada en el CG-EM. Es igual a la desviación estándar ponderada calculada con la ecuación 64 , en ng/mL.
$\left(\frac{\partial IM_{HAP - Blanco - NIST}}{\partial IV_{5HAP - d}} \right) = \left(\frac{IC_{HAP - Blanco - NIST - CGEM} \times V_{Aforo} \times V_{Alie - Blanco - MOE}}{(V_{Alie - Blanco - MOE})^2} \right)$	Coefficiente de sensibilidad de la concentración del HAP en el blanco de la MOE, con respecto al volumen tomado del estándar de los 5-HAP-d, en ng/mL.
$(IV_{5HAP - d})$	Incertidumbre del volumen tomado del estándar de los 5-HAP-d a 49500 ng/mL, en mL, obtenida con la ecuación 65 . Es igual a $6.1 \times 10^{-4} \text{ mL}$.

$\left(\frac{\partial M_{HAP - Blanco - NIST}}{\partial V_{Alic - Blanco - MOE}} \right) =$ $\left(\frac{C_{HAP - Blanco - NIST - CGEM} \times V_{SHAP} - d \times V_{Aforo}}{(V_{Alic - Blanco - MOE})^2} \right)$	Coeficiente de sensibilidad de la concentración del HAP en el blanco de la MOE, con respecto al volumen de la alícuota tomado de la MOE del blanco para el análisis del HAP en el CG-EM, en ng/mL.
$(V_{Alic - Blanco - MOE})$	Incertidumbre del volumen de la alícuota tomada de la MOE del blanco para el análisis del HAP en el CG-EM, en mL. Este valor está dado por la ecuación 49 . Es igual a 1.7×10^{-3} mL
$\left(\frac{\partial M_{HAP - Blanco - NIST}}{\partial V_{Aforo}} \right) =$ $(C_{HAP - Blanco - NIST - CGEM}) \times \left(1 + \frac{V_{SHAP} - d}{V_{Alic - MOE}} \right)$	Coeficiente de sensibilidad de la concentración del HAP en el blanco de la MOE con respecto al volumen de aforo, en ng/mL.
$\left(\frac{V_{Aforo}}{6} \right)$	Incertidumbre del volumen de aforo, en mL. Incertidumbre del vial aforado (U_{Aforo}). Es igual a 10 μ L/ 6 = 4.08 μ L = 4.08×10^{-3} mL (punto 10.2.1.1.2.)

Una vez conocida la incertidumbre del porcentaje de recuperación para los 15 HAP en cada una de las seis cantidades de polvo del NIST, se obtuvo la incertidumbre del porcentaje de recuperación promedio para cada HAP en el intervalo de 47 a 147 mg de polvo extraído. La **ecuación 68**, describe este cálculo.

Ecuación 68

$$1\% \text{Rec} - \text{prom} - HAP = \frac{(U_{HAP-46.72})^2 + (U_{HAP-47.07})^2 + (U_{HAP-94.35})^2 + (U_{HAP-97.54})^2 + (U_{HAP-146.84})^2 + (U_{HAP-147.74})^2}{6^2}$$

10.3.1.2. EJEMPLO: INCERTIDUMBRE DEL PORCENTAJE DE RECUPERACIÓN DEL BENZO(GHI)PERILENO

Para ilustrar la aplicación de la **ecuación 60**, se tomó al benzo(ghi)perileno como ejemplo para calcular todas las incertidumbres que componen la determinación del porcentaje de recuperación en 94.45 mg de polvo del NIST.

Por lo tanto, de acuerdo con los puntos del apartado 10.3.1.1., a los diagramas de causa y efecto descritos en los **puntos 10.3.1.1.1 y 10.3.1.1.2**, se calcularon las incertidumbres individuales y posteriormente las combinadas.

La concentración del benzo(ghi)perileno en esta muestra fue 298.4 ng/mL, el aforo de la MOE fue 1 mL, la alícuota tomada de éste fueron 380 μ L, el volumen adicionado de estándar interno fue 20 μ L, la masa del benzo(ghi)perileno fue 314.11 ng, su concentración en el polvo de referencia fue 3.3 ng/mg y la eficiencia en la recuperación fue 89.93%.

En este caso el blanco no presentó benzo(ghi)perileno, por lo que su incertidumbre no se tomó en cuenta. De esta forma, de acuerdo con el punto 10.3.1.1.2.2., la Incertidumbre de la masa de este HAP en la MOE del polvo del NIST ($M_{HAP - MOE - NIST}$) se formó de cuatro incertidumbres, cuyos valores fueron:

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Variable	Valor
$\left(\frac{\partial M_{HAP - MOE - NIST}}{\partial C_{HAP - MOE - NIST - CGEM}} \right) = \left(V_{Aforo} \right) \times \left(1 + \frac{V_{SHAP - d}}{V_{Alic - MOE}} \right)$	1.053 mL
$(IC_{HAP - MOE - NIST - CGEM})$	21.16 ng/mL
$\left(\frac{\partial M_{HAP - MOE - NIST}}{\partial V_{SHAP - d}} \right) = \left(\frac{C_{HAP - MOE - NIST - CGEM} \times V_{Aforo} \times V_{Alic - MOE}}{(V_{Alic - MOE})^2} \right)$	785.3 ng/mL
$(IV_{SHAP - d})$	5.99×10^{-4} mL
$\left(\frac{\partial M_{HAP - MOE - NIST}}{\partial V_{Alic - MOE}} \right) = \left(- \frac{C_{HAP - MOE - NIST - CGEM} \times V_{SHAP - d} \times V_{Aforo}}{(V_{Alic - MOE})^2} \right)$	-41.33 ng/mL
$(IV_{Alic - MOE})$	1.91×10^{-3} mL
$\left(\frac{\partial M_{HAP - MOE - NIST}}{\partial V_{Aforo}} \right) = (C_{HAP - MOE - NIST - CGEM}) \times \left(1 + \frac{V_{SHAP - d}}{V_{Alic - MOE}} \right)$	314.11 ng/mL
$\left(\frac{IV_{Aforo}}{6} \right)$	4.08×10^{-3} mL

Por lo tanto, de acuerdo con la ecuación 62 se tiene:

$$IM_{HAP - MOE - NIST} = \sqrt{(1.053 \text{ mL})^2 \left(21.16 \frac{\text{ng}}{\text{mL}} \right)^2 + \left(785.3 \frac{\text{ng}}{\text{mL}} \right)^2 \left(5.99 \times 10^{-4} \text{ mL} \right)^2 + \left(-41.33 \frac{\text{ng}}{\text{mL}} \right)^2 \left(1.91 \times 10^{-3} \text{ mL} \right)^2 + \left(314.11 \frac{\text{ng}}{\text{mL}} \right)^2 \left(4.08 \times 10^{-3} \text{ mL} \right)^2} = 22.31 \text{ ng}$$

Incertidumbre asociada a los 314.11 ng de benzo(ghi)perileno determinada en esta muestra. Posteriormente con la ecuación 61, se determinó la incertidumbre de la concentración de los HAP determinada en el polvo del NIST.

Variable	Valor
$\left(\frac{\partial C_{HAP - NIST}}{\partial \text{Masa de polvo}} \right) = \left(- \frac{M_{HAP - MOE - NIST}}{(\text{Masa de polvo})^2} \right)$	-35.21 $\mu\text{g/g}^2$
$(IM_{\text{Masa de polvo}})$	3.01×10^{-5} g
$\left(\frac{\partial C_{HAP - NIST}}{\partial M_{HAP - MOE - NIST}} \right) = \left(\frac{\text{Masa de polvo}}{(\text{Masa de polvo})^2} \right)$	1.06×10^{-5} g ⁻¹
$(IM_{HAP - MOE - NIST})$	0.02232 μg

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Por lo tanto:

$$IC_{HAP - determinado} = \sqrt{\left(-35.21 \frac{\mu\text{g}}{\text{g}^2} \right)^2 \left(3.01 \times 10^{-5} \text{ g} \right)^2 + \left(1.06 \times 10^{-5} \text{ g}^{-1} \right)^2 \left(0.02232 \mu\text{g} \right)^2}$$

$$IC_{HAP - determinado} = 0.236 \frac{\text{ng}}{\text{mg}}$$

Siendo la incertidumbre de los 3.3 ng/mg de polvo del NIST analizado. Por último, con la **ecuación 60**, se calculó la incertidumbre del porcentaje de recuperación de los HAP, donde:

Variable	Valor
$\left(\frac{\partial \% \text{ Rec} - \text{HAP}}{\partial C_{\text{HAP}} - \text{certificado}} \right) = \left(\frac{- C_{\text{HAP-determinado}} \times 100}{(C_{\text{HAP}} - \text{certificado})^2} \right)$	-20.68 mg/ng
$(1C_{\text{HAP-certificado}})$	0.455 ng/mg
$\left(\frac{\partial \% \text{ Rec} - \text{HAP}}{\partial C_{\text{HAP}} - \text{determinado}} \right) = \left(\frac{100 \times C_{\text{HAP}} - \text{certificado}}{(C_{\text{HAP}} - \text{certificado})^2} \right)$	24.94 mg/ng
$(1C_{\text{HAP-determinado}})$	0.236 ng/mg

Por lo tanto:

$$1 \% \text{ Rec} - \text{HAP} = \left(-20.68 \frac{\text{mg}}{\text{ng}} \right)^2 \left(0.455 \frac{\text{ng}}{\text{mg}} \right)^2 + \left(24.94 \frac{\text{mg}}{\text{ng}} \right)^2 \left(0.236 \frac{\text{ng}}{\text{mg}} \right)^2 = 11.1\%$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Siendo la incertidumbre asociada al 82.93% de recuperación obtenida de benzo(ghi)perileno, extraído de 94.45 mg polvo del NIST.

De esta forma, la **tabla XLII** muestra las incertidumbres asociadas al porcentaje de recuperación del benzo(ghi)perileno para seis cantidades analizadas de polvo del NIST.

Tabla XLII. Cantidad de polvo del NIST (1998) extraído, porcentajes de recuperación y sus incertidumbres del benzo(ghi)perileno.

Masa de polvo del NIST analizado, en mg	% de recuperación	Incertidumbre
46.72	73.0	9.30
47.17	90.9	11.48
94.45	82.9	11.10
97.54	87.8	11.62
146.84	86.9	12.52
147.74	113.8	15.44
Promedio	89.2	4.90

Con estos valores y aplicando la **ecuación 68**, se obtuvo la incertidumbre del porcentaje de recuperación promedio del benzo(ghi)perileno:

$$1 \% \text{ Rec} - \text{prom} - \text{benzo(ghi)perileno} = \frac{(9.3)^2 + (11.48)^2 + (11.10)^2 + (11.62)^2 + (12.52)^2 + (15.44)^2}{6^2} = 4.9\%$$

Tomando en cuenta que la recuperación promedio del benzo(ghi)perileno fue 89.2%, la incertidumbre relativa del método asociado a este valor fue del 5.5%. El método TO13A de la EPA no establece incertidumbres de medición ni coeficientes de variación de los porcentajes de recobro. Sin embargo, indica que la variación permitida para los factores de respuesta relativos (que son la base para el cálculo

de las concentraciones), no debe superar el 30%. Por lo tanto, la variación de este HAP en el intervalo de 47 a 147 mg de polvo del NIST, fue aceptable.

La **tabla XLIII**, indica las incertidumbres relativas promedio asociadas a la medición para todos los HAP.

Tabla XLIII. Porcentajes de recuperación promedio e incertidumbres de los HAP en el intervalo de 47 a 147 mg de polvo del NIST SRM 1649a.

HAP	% Recuperación	% Inc. ¹	% Inc. rel. ²	HAP	% Recuperación	% Inc. ¹	% Inc. rel. ²
Naftaleno	n.c.	n.c.	n.c.	Criseno	82.3	1.6	2.0
Acenafileno	n.c.	n.c.	n.c.	Benzo(b)fluoranteno	70.5	2.3	3.3
Acenafteno	n.c.	n.c.	n.c.	Benzo(k)fluoranteno	74.5	2.8	3.8
Fluoreno	60.6	5.2	8.6	Benzo(e)pireno	73.7	1.1	1.5
Fenantreno	47.3	1.4	3.0	Benzo(a)pireno	74.8	3.1	4.1
Antraceno	90.1	7.2	8.0	Perileno	71.8	10.0	13.9
Reteno	n.c.	n.c.	n.c.	Indeno(1,2,3-cd)pireno	80.4	6.0	7.4
Fluoranteno	62.0	0.7	1.2	Dibenzo(a,h)antraceno	154.9	13.3	8.6
Pireno	58.9	1.4	2.3	Benzo(ghi)perileno	89.2	4.9	5.5
Benzo(a)antraceno	76.8	3.5	4.6	Coroneno	n.c.	n.c.	n.c.

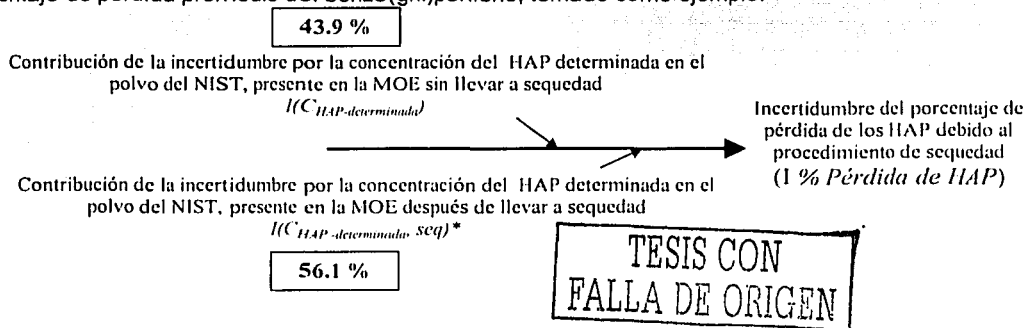
Inc. - Incertidumbre, rel. - Relativa, n.c. - No calculado.

¹ - Porcentaje promedio de la incertidumbre asociada a la medición de seis determinaciones.

² - Incertidumbre relativa del método, asociada a la medición de seis determinaciones.

10.3.1.3. INCERTIDUMBRE DEL PORCENTAJE DE PÉRDIDA DE HAP DEBIDO AL PROCESO DE SEQUEDAD [I %PÉRDIDA DE HAP]

De acuerdo con el diagrama de causa y efecto establecido a continuación y al cálculo realizado más adelante, el esquema siguiente muestra la contribución porcentual de cada variable a la incertidumbre del porcentaje de pérdida promedio del benzo(ghi)perileno, tomado como ejemplo:



* El cálculo de esta variable sigue el procedimiento descrito en el punto 10.3.1.1.2. Sin embargo, el valor de la incertidumbre del volumen tomado de la MOE para el análisis de los HAP en el CG-EM ($I_{V_{tome}} - MOE$), se multiplicó por dos, ya que la microjeringa de 500 μ L se utilizó para tomar 380 μ L del aforo y después, para agregar otros 380 μ L de tolueno posterior al procedimiento de sequedad.

En general, la incertidumbre del porcentaje de pérdida de los HAP es afectada por ambos procedimientos, sin embargo, en la mayoría de los casos, el procedimiento para llevar a sequedad el

disolvente contribuye en mayor grado a la variación. La figura 47, ilustra la contribución porcentual promedio de la incertidumbre de ambas variables para los 20 HAP.

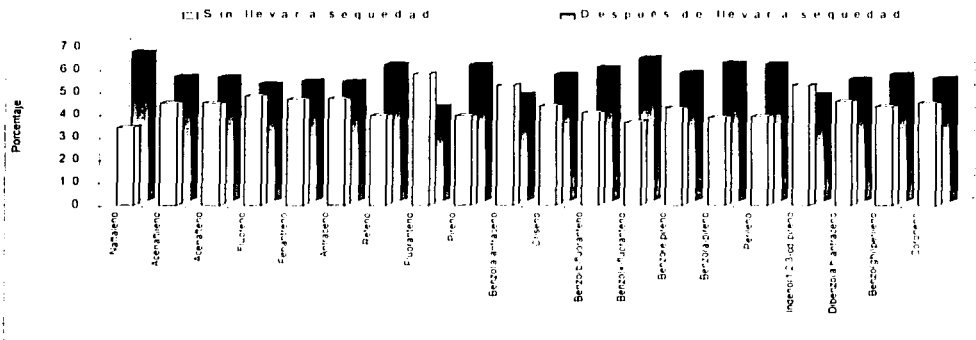


Figura 47. Contribución porcentual de las incertidumbres del procedimiento sin llevar a sequedad y después de hacerlo en el cálculo de la pérdida de HAP.

La base de este cálculo fue la ecuación 30, reescribiendo tenemos:

$$\% \text{ Pérdida de HAP} = \left[1 - \frac{(C_{\text{HAP-determinada}} \cdot \text{seq})}{(C_{\text{HAP-determinada}})} \right] \times 100 \quad \text{Ecuación 69}$$

Donde:

- % Pérdida de HAP Porcentaje de la cantidad de HAP que se pierde después de ser llevado a sequedad.
- $C_{\text{HAP-determinada}}$ Concentración del HAP determinada en el polvo del NIST, presente en la MOE sin llevar a sequedad, en $\mu\text{g/g}$
- $C_{\text{HAP-determinada}} \cdot \text{seq}$ Concentración del HAP determinada en el polvo del NIST, presente en la MOE después de llevar a sequedad, en $\mu\text{g/g}$

Por lo tanto la incertidumbre de esta variable queda expresada como:

Ecuación 70

$$1\% \text{ Pérdida de HAP} = \left(\frac{\partial \% \text{ pérdida de HAP}}{\partial C_{\text{HAP-determinada}}} \right)^2 (C_{\text{HAP-determinada}})^2 + \left(\frac{\partial \% \text{ pérdida de HAP}}{\partial C_{\text{HAP-determinada}} \cdot \text{seq}} \right)^2 (C_{\text{HAP-determinada}} \cdot \text{seq})^2$$

Análisis dimensional:

$$1\% \text{ Pérdida de HAP} = \left(\frac{\text{g}}{\mu\text{g}} \right)^2 \left(\frac{\mu\text{g}}{\text{g}} \right)^2 + \left(- \frac{\text{g}}{\mu\text{g}} \right)^2 \left(\frac{\mu\text{g}}{\text{g}} \right)^2, \text{ en porcentaje}$$

Donde:

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

$\left(\frac{\partial \% \text{ pérdida de HAP}}{\partial C_{\text{HAP-determinado}}} \right) =$ $\left(\frac{C_{\text{HAP-determinado}} \cdot \text{seq} \times 100}{(C_{\text{HAP-determinado}})^2} \right)$	Coeficiente de sensibilidad del porcentaje de pérdida del HAP debido al proceso de sequedad con respecto a la concentración del HAP determinada en el polvo del NIST, presente en la MOE sin llevar a sequedad, en (mg/ng).
--	---

$(IC_{\text{HAP-determinado}})$	Incertidumbre de la concentración del HAP determinada en el polvo del NIST, presente en la MOE sin llevar a sequedad (Ecuación 61), en ng/mg.
$\left(\frac{\partial \% \text{ pérdida de HAP}}{\partial C_{\text{HAP-determinado, seq}}} \right) = \left(- \frac{C_{\text{HAP-determinado}} \times 100}{(C_{\text{HAP-determinado}})^2} \right)$	Coefficiente de sensibilidad del porcentaje de pérdida del HAP debido al proceso de sequedad con respecto a la concentración del HAP determinada en el polvo del NIST, presente en la MOE después de llevar a sequedad, en (-mg/ng).
$(IC_{\text{HAP-determinado, seq}})$	Incertidumbre de la concentración del HAP determinada en el polvo del NIST, presente en la MOE después de llevar a sequedad, en ng/mg. Calculada con la ecuación 61 , con la salvedad de que la incertidumbre del volumen tomado de MOE para el análisis de los HAP en CG-EM ($V_{\text{Aliq}} - \text{MOE}$) (Ecuación 49) se multiplicó por 2, ya que en este caso se utilizó dos veces la microjeringa de 500 μL .

Por lo tanto, siguiendo con el ejemplo del benzo(ghi)perileno, donde el promedio de la pérdida al llevar a sequedad el disolvente fue del 18.9 % se tiene:

Variable	Valor
$\left(\frac{\partial \% \text{ pérdida de HAP}}{\partial C_{\text{HAP-determinado}}} \right) = \left(\frac{C_{\text{HAP-determinado, seq}} \times 100}{(C_{\text{HAP-determinado}})^2} \right)$	22.7 mg/ng
$(IC_{\text{HAP-determinado}})$	0.256 ng/mg
$\left(\frac{\partial \% \text{ pérdida de HAP}}{\partial C_{\text{HAP-determinado, seq}}} \right) = \left(- \frac{C_{\text{HAP-determinado}} \times 100}{(C_{\text{HAP-determinado}})^2} \right)$	-28.0 g/ μg
$(IC_{\text{HAP-determinado, seq}})$	0.235 ng/mg

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

$$\% \text{ Pérdida de HAP} = \left(\frac{22.7 \text{ mg \%}}{\text{ng}} \right)^2 \left(\frac{0.256 \text{ ng}}{\text{mg}} \right)^2 + \left(\frac{-28.0 \text{ mg \%}}{\text{ng}} \right)^2 \left(\frac{0.235 \text{ ng}}{\text{mg}} \right)^2 = 8.8 \%$$

La **tabla XLIV** muestra el porcentaje de pérdida y su incertidumbre para los HAP.

Tabla XLIV. Pérdida de los HAP debido al proceso de sequedad y sus incertidumbres.

HAP	% Pérdida ^a	% Inc. ^b	HAP	% Pérdida ^a	% Inc. ^b
Naftaleno	25.3	9.4	Criseno	12.7	6.3
Acenafileno	16.2	9.4	Benzo(b)fluoranteno	12.2	8.6
Acenafteno	9.3	34.6	Benzo(k)fluoranteno	8.8	13.9
Fluoreno	3.4	25.2	Benzo(e)pireno	15.1	2.4
Fenantreno	10.2	7.9	Benzo(a)pireno ¹	11.9	14.0
Antraceno	26.0	18.3	Perileno	18.1	43.8
Reteno	32.0	16.8	Indeno(1,2,3-cd)pireno	16.8	16.1
Fluoranteno	7.2	4.7	Dibenzo(a,h)antraceno	12.9	26.5
Pireno	10.0	10.9	Benzo(ghi)perileno	18.9	8.8
Benzo(a)antraceno	13.9	13.0	Coroneno	28.7	34.8

Inc. - Incertidumbre.

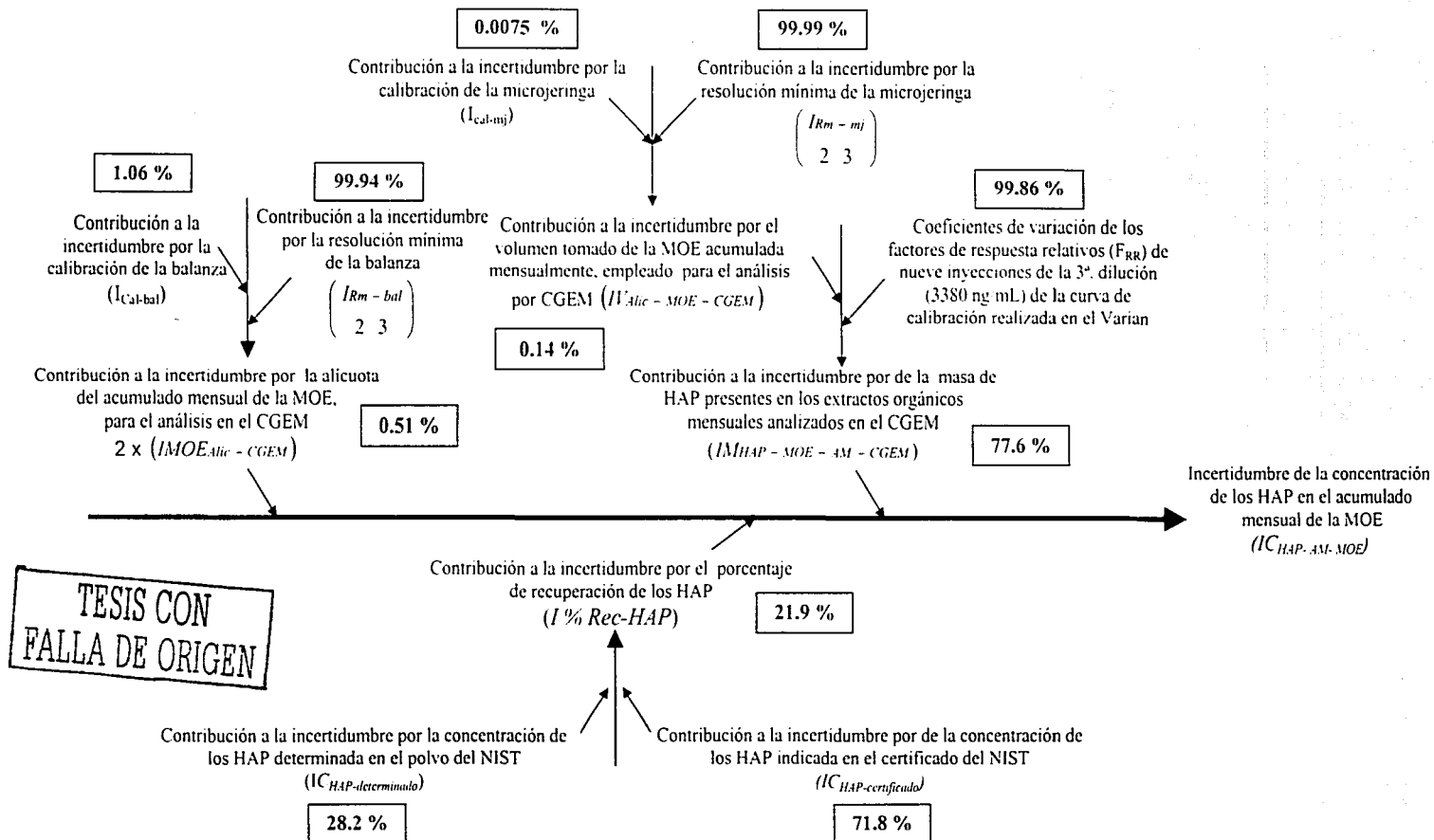
^a - Porcentaje de pérdida promedio de seis determinaciones.

^b - Incertidumbre del porcentaje de pérdida de seis determinaciones.

10.3.2 INCERTIDUMBRE EN LA DETERMINACIÓN DE LOS HAP

10.3.2.1 EN LA MATERIA ORGÁNICA EXTRAÍDA ACUMULADA MENSUALMENTE ($IC_{HAP-AM-MOE}$).

De acuerdo con el diagrama de causa y efecto establecido a continuación y al cálculo realizado posteriormente, el esquema siguiente muestra la contribución porcentual de cada variable a la incertidumbre de la concentración del benzo(ghi)perileno por miligramo de la MOE en agosto, tomado como ejemplo:



El modelo base fue la ecuación 34. La ecuación 71, ilustra el cálculo para encontrar esta incertidumbre, la cual depende de tres variables:

Ecuación 71

$$IC_{HAP-AM-MOE} = \left(\frac{\partial C_{HAP-AM-MOE}}{\partial M_{HAP-AM-MOE-CGEM}} \right)^2 (IM_{HAP-AM-MOE-CGEM})^2 + \left(\frac{\partial C_{HAP-AM-MOE}}{\partial MOE_{Alic-CGEM}} \right)^2 2x(IM_{MOE_{Alic-CGEM}})^2 + \left(\frac{\partial C_{HAP-AM-MOE}}{\partial \%Rec-Prom-HAP} \right)^2 (I\%Rec-Prom-HAP)^2$$

Análisis dimensional:

$$C_{HAP-AM-MOE} = \left(\frac{1}{(mg)} \right)^2 (ng)^2 + \left(-\frac{ng}{(mg)^2} \right)^2 (mg)^2 + \left(-\frac{ng}{\%mg} \right)^2 (\%)^2 = \frac{ng}{mg}$$

Donde:

$\left(\frac{\partial C_{HAP-AM-MOE}}{\partial M_{HAP-AM-MOE-CGEM}} \right) = \left(\frac{100 \times MOE_{Alic-CGEM} \times \%Rec-Prom-HAP}{(MOE_{Alic-CGEM} \times \%Rec-Prom-HAP)^2} \right)$	Coefficiente de sensibilidad de la concentración del HAP presente en el extracto orgánico mensual, con respecto a la masa del HAP en la alícuota de la MOE mensual analizada en el CG-EM, en mg^{-1} .
$(IM_{HAP-AM-MOE-CGEM})$	Incertidumbre de la masa del HAP presente en la alícuota del acumulado mensual de la MOE analizada en el CG-EM (Ecuación 72, punto 10.3.2.1.1.), en ng.
$\left(\frac{\partial C_{HAP-AM-MOE}}{\partial MOE_{Alic-CGEM}} \right) = \left(\frac{-100 \times M_{HAP-AM-MOE-CGEM} \times \%Rec-Prom-HAP}{(MOE_{Alic-CGEM} \times \%Rec-Prom-HAP)^2} \right)$	Coefficiente de sensibilidad de la concentración del HAP presente en el extracto orgánico mensual, con respecto a la masa de la alícuota del acumulado mensual de la MOE, analizada en el CG-EM, en $ng/(mg^2)$.
$2x(IM_{MOE_{Alic-CGEM}})$	Incertidumbre de la masa de la alícuota del acumulado mensual de la MOE, analizada en el CG-EM. Se multiplica por dos, debido a la medición del vial sólo y con muestra en la balanza (punto 10.3.2.1.2.), en mg.
$\left(\frac{\partial C_{HAP-AM-MOE}}{\partial \%Rec-Prom-HAP} \right) = \left(\frac{-100 \times M_{HAP-AM-MOE-CGEM} \times MOE_{Alic-CGEM}}{(MOE_{Alic-CGEM} \times \%Rec-Prom-HAP)^2} \right)$	Coefficiente de sensibilidad de la concentración del HAP presente en el extracto orgánico mensual, con respecto al porcentaje de recuperación promedio de los HAP, en $ng/(\%mg)$.
$(I\%Rec-Prom-HAP)$	Incertidumbre del porcentaje de recuperación promedio del HAP (Ecuación A44 y Tabla XLIII), en %.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

10.3.2.1.1 INCERTIDUMBRE DE LA MASA DEL HAP PRESENTE EN LA ALÍCUOTA DEL ACUMULADO MENSUAL DE LA MOE ANALIZADA EN EL CG-EM ($IM_{HAP-AM-MOE-CGEM}$)

El modelo que siguió este cálculo fue la **ecuación 33**. Ya que el análisis de los extractos orgánicos mensuales se inyectaron una sola ocasión en el CG-EM-Varian, no se obtuvo la incertidumbre de las áreas bajo la curva del HAP y HAP-d en cuestión. Por lo que se consideró lo siguiente: debido a que la incertidumbre del factor de respuesta relativo (F_{RR}) incluye la de ambas áreas y la asociada a la concentración del estándar interno, la incertidumbre del primer término de la **ecuación 33**, se consideró proporcional a la desviación estándar de los nueve F_{RR} de la 3a. dilución (3380 ng/mL) de la curva de calibración en el Varian (**Tabla XLVI**). Estas inyecciones indicaron la variación en la respuesta del detector de los HAP entre muestra y muestra. Se debe considerar, que esta incertidumbre involucra tanto a la asociada con el procedimiento de medición como al de reproducibilidad.

Por consecuencia, la $IM_{HAP-AM-MOE-CGEM}$ se formó de dos variables: la del F_{RR} y la del volumen tomado del aforo del acumulado mensual de la MOE analizada en el CG-EM.

Sin embargo, el procedimiento para obtener esta incertidumbre no fue el mismo que el propuesto en los puntos anteriores. En este caso, se consideró que el modelo se redujo al producto de dos variables y de acuerdo con la Eurachem/Citac Guide (2000), la incertidumbre se calculó al determinar la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados de las incertidumbres relativas de ambas variables (**Ecuación 72**).

$$\left(\frac{IM_{HAP-AM-MOE-CGEM}}{M_{HAP-AM-MOE-CGEM}} \right) = (CV_{rel} - F_{RR}) + \left(\frac{IV_{Alic-MOE-CGEM}}{V_{Alic-MOE-CGEM}} \right) \quad \text{Ecuación (72)}$$

Donde:

$\left(\frac{IM_{HAP-AM-MOE-CGEM}}{M_{HAP-AM-MOE-CGEM}} \right)$	Incertidumbre relativa de la masa del HAP en la alícuota de la MOE mensual analizada en el CG-EM. Es adimensional.
$CV_{rel}-F_{RR}$	Incertidumbre relativa del F_{RR} del HAP, es proporcional al coeficiente de variación relativo de los nueve F_{RR} de la 3a. dilución de la curva de calibración en el Varian (punto 10.3.2.1.1.). Es adimensional.
$\left(\frac{IV_{Alic-MOE-CGEM}}{V_{Alic-MOE-CGEM}} \right)$	Incertidumbre relativa del volumen tomado del aforo del acumulado mensual de la MOE analizada en el CG-EM (punto 10.3.2.1.1.2.). Es adimensional.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

10.3.2.1.1.1 INCERTIDUMBRE RELATIVA DE LOS FACTORES DE RESPUESTA RELATIVOS ($ICV_{REL-FRR}$)

La tabla XLV, muestra los coeficientes de variación relativos de los F_{RR} .

Tabla XLV. Porcentajes de variación de los factores de respuesta relativos de nueve inyecciones de la 3a. dilución (3380 ng/mL) de la curva de calibración realizada en el CG-EM.

HAP	% Coeficiente de variación	HAP	% Coeficiente de variación
Naftaleno	0.108	Criseno	0.111
Acenaftileno	0.111	Benzo(b+k)fluoranteno	0.111
Acenafteno	0.106	Benzo(e)pireno	0.101
Fluoreno	0.107	Benzo(a)pireno	0.122
Fenantreno	0.071	Perileno	0.100
Antraceno	0.078	Indeno(1,2,3-cd)pireno	0.129
Fluoranteno	0.104	Dibenzo(ah)antraceno	0.124
Pireno	0.100	Benzo(ghi)perileno	0.104
Reteno	0.115	Coroneno	0.115
Benzo(a)antraceno	0.120		

10.3.2.1.1.2 INCERTIDUMBRE RELATIVA DEL VOLUMEN TOMADO DEL AFORO DEL ACUMULADO MENSUAL DE LA

MOE ANALIZADA EN EL CG-EM $\left(\frac{IV_{Alic-MOE-CGEM}}{V_{Alic-MOE-CGEM}} \right)$

Está dado por la incertidumbre de la microjeringa de 500 μL calculado por la ecuación 49:

$$IV_{Alicuota} = I_{mj} = (I_{cal} - m_j)^2 + (I_{Rm} - m_j)^2 = 1.7 \mu\text{L}$$

Por lo tanto la incertidumbre relativa de esta variable se calculó como:

$$\left(\left(\frac{IV_{Alic-MOE-CGEM}}{V_{Alic-MOE-CGEM}} \right) \right) = \frac{1.7 \mu\text{L}}{500 \mu\text{L}} = 3.4 \times 10^{-3}$$

Posteriormente, la incertidumbre se calculó con la ecuación 73:

$$IM_{HAP-AM-MOE-CGEM} = \left(\frac{IM_{HAP-AM-MOE-CGEM}}{M_{HAP-AM-MOE-CGEM}} \right) (M_{HAP-AM-MOE-CGEM})$$

Ecuación 73

Donde:

$IM_{HAP-AM-MOE-CGEM}$

Incertidumbre de la masa del HAP presente en la alícuota del acumulado mensual de la MOE analizada en el CG-EM, en ng.

$\left(\frac{IM_{HAP-AM-MOE-CGEM}}{M_{HAP-AM-MOE-CGEM}} \right)$

Incertidumbre relativa de la masa del HAP en la alícuota de la MOE mensual analizada en el CG-EM. Es adimensional.

$M_{HAP-AM-MOE-CGEM}$

Masa del HAP en la alícuota de la MOE mensual analizada en el CG-EM (Ecuación 33), en ng.

10.3.2.1.2. INCERTIDUMBRE DE LA MASA DE LA ALÍCUOTA DEL ACUMULADO MENSUAL DE LA MOE, ANALIZADA EN EL CG-EM ($IMO_{E,Alc} - CGEM$)

Depende de la incertidumbre de la balanza (I_{Bat}), que se calculó considerando la **ecuación 47**:

$$2x (I_{Masa \ de \ polvo \ extraído}) = I_{Bat} = 2x (I_{Cat - bat})^2 + (I_{Rm - bat})^2 = 0.0602mg$$

10.3.2.1.3. EJEMPLO DEL CÁLCULO DE LA INCERTIDUMBRE EN LA DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DEL BENZO(GHI)PERILENO EN AGOSTO DE 1998

Para ilustrar la aplicación de la **ecuación 71**, se tomó en cuenta que la concentración del benzo(ghi)perileno fue 128.4 ng/mg

Por lo tanto:

$\left(\frac{\partial C_{HAP - AM - MOE}}{\partial M_{HAP - AM - MOE - CGEM}} \right)$	0.221 mg ⁻¹
$(I_{M_{HAP - AM - MOE - CGEM}})$	60 ng
$\left(\frac{\partial C_{HAP - AM - MOE}}{\partial MO_{E,Alc} - CGEM} \right)$	-25.33 ng/(mg ²).
$(I_{MO_{E,Alc} - CGEM})$	0.0301 mg
$\left(\frac{\partial C_{HAP - AM - MOE}}{\partial \% Rec - Prom - HAP} \right)$	-1.44ng/(% mg).
$(I_{\% Rec - Prom - HAP})$	4.9 %

Sustituyendo en la **ecuación 71**, se tiene:

$$I_{C_{HAP - AM - MOE}} = \left[(0.221 \text{ mg})^2 (60 \text{ ng})^2 + \left(-25.33 \frac{\text{ng}}{\text{mg}^2} \right)^2 \times 2 \times (0.0301 \text{ mg})^2 + \left(-1.44 \frac{\text{ng}}{\% \text{ mg}} \right)^2 (4.9 \%)^2 \right] = 15 \frac{\text{ng}}{\text{mg}}$$

Este valor fue la incertidumbre de los 128.4 ng/mg del benzo(ghi)perileno por miligramo de MOE, por lo tanto, la relativa será:

$$I_{\text{relativa } C_{HAP - AM - MOE}} = \left(\frac{15 \text{ ng/mg}}{128.4 \text{ ng/mg}} \times 100 \right) = 11.8 \%$$

La **tabla XLVI** y la **figura 48** muestran las incertidumbres relativas asociadas a la determinación de la concentración de los HAP en la MOE acumulada mensualmente.

Tabla XLVI. Incertidumbres relativas en la determinación de la concentración de HAP por mg de MOE. Agosto de 1998.

HAP	% de las incertidumbres relativas
Naftaleno	n.c.
Acenaftileno	n.c.
Acenafteno	n.c.
Fluoreno	n.c.
Fenantreno	7.8
Antraceno	11.2
Fluoranteno	10.3
Pireno	10.3
Reteno ¹	11.8
Benzo(a)antraceno	12.8
Criseno	11.3
Benzo(b+k)fluoranteno	11.7
Benzo(e)pireno	10.3
Benzo(a)pireno	12.6
Perileno	16.6
Indeno(1,2,3-cd)Pireno	14.9
Dibenzo(a,h)antraceno	n.c.
Benzo(ghi)perileno	11.8
Coroneno ²	12.8
Suma	4.7

n.c. - No calculado.

¹ - Debido a que el NIST no describe al reteno, su concentración e incertidumbre, se calcularon considerando el porcentaje de recuperación del fenantreno, ya que éste es el de mayor similitud estructural.

² - Debido a que el NIST no describe al coroneno, su concentración e incertidumbre, se calcularon considerando el porcentaje de recuperación del benzo(ghi)perileno, que es el HAP con el tiempo de retención más cercano al coroneno.

No existe un límite máximo de variación relacionado con la incertidumbre de la medición para este tipo de análisis. Sin embargo, si se considera nuevamente que el método TO13A de la EPA (1999b) establece el 30 % como variación máxima para los factores de respuesta relativos durante el análisis de rutina y que éstos son la base para el cálculo de las concentraciones, entonces se podría decir que las variaciones fueron aceptables.

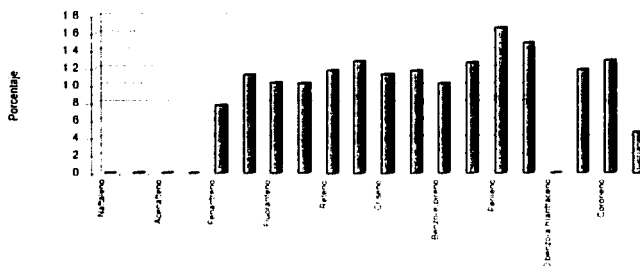
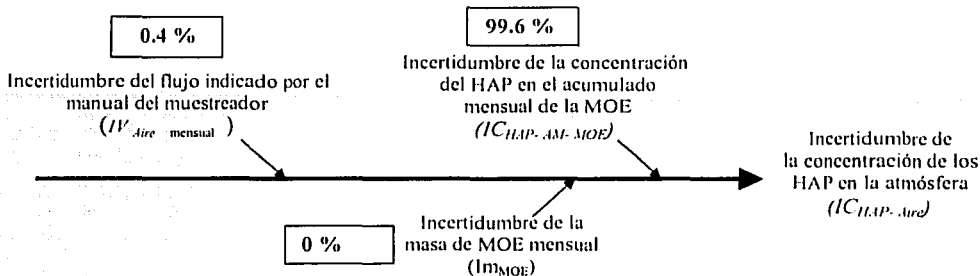


Figura 48. Incertidumbres relativas en la determinación de la concentración de HAP por mg de MOE.

10.3.2.2. EN EL AIRE (IC_{HAP-AIRE}).

De acuerdo con el diagrama de causa y efecto establecido a continuación y al cálculo realizado posteriormente, el esquema siguiente muestra la contribución porcentual de cada variable a la incertidumbre de la concentración del benzo(ghi)perileno (tomado como ejemplo) en la atmósfera:



La ecuación 36 fue la base para este cálculo. Por lo tanto, la incertidumbre estará dada por la ecuación 74, la cual se compone de tres variables:

$$IC_{HAP-Aire} = \left(\frac{\partial C_{HAP-Aire}}{\partial C_{HAP-AM-MOE}} \right)^2 (IC_{HAP-AM-MOE})^2 + \left(\frac{\partial C_{HAP-Aire}}{\partial m_{MOE\ mensual}} \right)^2 \times 2 \times (Im_{MOE\ mensual})^2 + \left(\frac{\partial C_{HAP-Aire}}{\partial V_{Aire\ mensual}} \right)^2 (V_{Aire\ mensual})^2$$

Ecuación 74

Análisis dimensional:

$$IC_{HAP-Aire} = \left(\frac{mg}{m^3} \right)^2 \left(\frac{ng}{mg} \right)^2 + \left(\frac{ng}{mg \times m^3} \right)^2 (mg)^2 + \left(- \frac{ng}{(m^3)^2} \right)^2 (m^3)^2 = \frac{ng}{m^3}$$

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Donde:

$\left(\frac{\partial C_{HAP-Aire}}{\partial C_{HAP-AM-MOE}} \right) = \left(\frac{m_{MOE\ mensual} \times V_{Aire\ mensual}}{(V_{Aire\ mensual})^2} \right)$	Coefficiente de sensibilidad de la concentración del HAP en la atmósfera, con respecto a la concentración del HAP en la MOE de los acumulados mensuales, en mg/m ³ .
$(IC_{HAP-AM-MOE})$	Incertidumbre de la concentración del HAP en la MOE acumulada mensualmente (Ecuación 71), en ng/mg.
$\left(\frac{\partial C_{HAP-Aire}}{\partial m_{MOE\ mensual}} \right) = \left(\frac{C_{HAP-AM-MOE} \times V_{Aire\ mensual}}{(V_{Aire\ mensual})^2} \right)$	Coefficiente de sensibilidad de la concentración del HAP en la atmósfera, con respecto a la masa mensual de la materia orgánica extraída de las partículas, en (ng)/(mgxm ³).
$(Im_{MOE\ mensual})$	Incertidumbre de la masa mensual de la materia orgánica extraída de las partículas (punto 10.3.2.2.1.), en mg.
$\left(\frac{\partial C_{HAP-Aire}}{\partial V_{Aire\ mensual}} \right) = \left(- \frac{C_{HAP-AM-MOE} \times m_{MOE\ mensual}}{(V_{Aire\ mensual})^2} \right)$	Coefficiente de sensibilidad de la concentración del HAP presente en el extracto orgánico mensual, con respecto al volumen de aire filtrado mensualmente, en -ng/(m ³) ² .
$(V_{Aire\ mensual})$	Incertidumbre del volumen total de aire filtrado mensualmente (punto 10.3.2.2.2.), en m ³ .

10.3.2.2.1. INCERTIDUMBRE DE LA MASA MENSUAL DE LA MATERIA ORGÁNICA EXTRAÍDA DE LAS PARTÍCULAS

$$(Im_{MOE \text{ mensual}})$$

Dada por la incertidumbre de la balanza (Ecuación 47):

$$Im_{MOE \text{ mensual}} = I_{bal} = (I_{Cal} - bal)^2 + (I_{Rm} - bal)^2 = 0.0301 mg$$

10.3.2.2.2. INCERTIDUMBRE DEL VOLUMEN TOTAL DE AIRE FILTRADO MENSUALMENTE ($IV_{AIRE \text{ MENSUAL}}$), EN m^3

La ecuación 75 ilustra el cálculo de la incertidumbre de esta variable.

$$IV_{Aire \text{ mensual}} = \sum_1^n (IV_{Aire \text{ muestreo}})^2 = m^3 \quad \text{Ecuación 75}$$

Donde:

$\sum_1^n IV_{Aire \text{ muestreo}}$	- Suma mensual del volumen de aire, en m^3 .
---------------------------------------	--

10.3.2.2.3. EJEMPLO DEL CÁLCULO DE LA INCERTIDUMBRE EN LA DETERMINACIÓN DEL BENZO(GHI)PERILENO EN EL AIRE

Para ilustrar la aplicación de la ecuación 74, se tomó en cuenta que la concentración en el aire fue 0.83 ng/m^3 en el acumulado de agosto de 1998. Filtrando un volumen total de $10,100 \text{ m}^3$, una masa mensual de MOE de 65 mg y una concentración en el acumulado mensual de MOE de 128.4 ng por mg de MOE.

Por lo tanto:

$\left(\frac{\partial CHAP - Aire}{\partial CHAP - AM - MOE} \right)$	0.006 mg/m^3
$(ICHAP - AM - MOE)$	22 ng/mg
$\left(\frac{\partial CHAP - Aire}{\partial m_{MOE \text{ mensual}}} \right)$	$0.013 \text{ ng}/(\text{mgxm}^3)$
$(Im_{MOE \text{ mensual}})$	0.0301 mg
$\left(\frac{\partial CHAP - Aire}{\partial V_{Aire}} \right)$	$-0.0000818 \text{ ng}/(\text{m}^3)^2$
$(IV_{Aire \text{ mensual}})$	224.9 m^3

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Sustituyendo en la ecuación 74, se tiene:

$$ICHAP - Aire = \left(0.006 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3} \right)^2 \left(15 \frac{\text{ng}}{\text{mg}} \right)^2 + \left(0.004 \frac{\text{ng}}{\text{mgxm}^3} \right)^2 (0.0301 \text{ mg})^2 + \left(-0.0000275 \frac{\text{ng}}{(\text{m}^3)^2} \right)^2 (224.9 \text{ m}^3)^2 = 0.10 \frac{\text{ng}}{\text{m}^3}$$

Este valor fue la incertidumbre de los 0.83 ng/m^3 . Por lo tanto, la incertidumbre relativa será:

$$U \text{ relativa CHAP - AM - MOE} = \left(\frac{0.10 \text{ ng/m}^3}{0.83 \text{ ng/m}^3} \times 100 \right) = 12\%$$

La tabla XLVII y la figura 49 dan los porcentajes de variación promedio debidos a las incertidumbres en la determinación de la concentración de los HAP en el aire.

Tabla XLVII. Incertidumbres relativas en la determinación de la concentración de HAP en la atmósfera.

HAP	% Incertidumbres relativas	HAP	% Incertidumbres relativas
Naftaleno	n.c.	Criseno	11.5
Acenaftileno	n.c.	Benzo(b+k)fluoranteno	11.9
Acenafteno	n.c.	Benzo(e)pireno	10.5
Fluoreno	n.c.	Benzo(a)pireno	12.8
Fenantreno	8.1	Perileno	16.8
Antraceno	11.6	Indeno(1,2,3-cd)Pireno	15.0
Fluoranteno	10.6	Dibenzo(a,h)antraceno	n.c.
Pireno	10.5	Benzo(ghi)perileno	12.0
Reteno ¹	12.0	Coroneno ²	13.0
Benzo(a)antraceno	13.0	Suma	4.7

n.c. - No calculado.

¹ - Debido a que el NIST no describe al reteno, su concentración e incertidumbre, se calcularon considerando el porcentaje de recuperación del fenantreno, ya que éste es el de mayor similitud estructural.

² - Debido a que el NIST no describe al coroneno, su concentración e incertidumbre, se calcularon considerando el porcentaje de recuperación del benzo(ghi)perileno, que es el HAP con el tiempo de retención más cercano al coroneno.

No existe límite máximo de variación relacionado con la incertidumbre de la medición para este tipo de análisis. Sin embargo, si se considera nuevamente el 30 % como variación máxima establecida para las concentraciones de HAP por miligramo de MOE, entonces se podría establecer que las variaciones fueron aceptables.

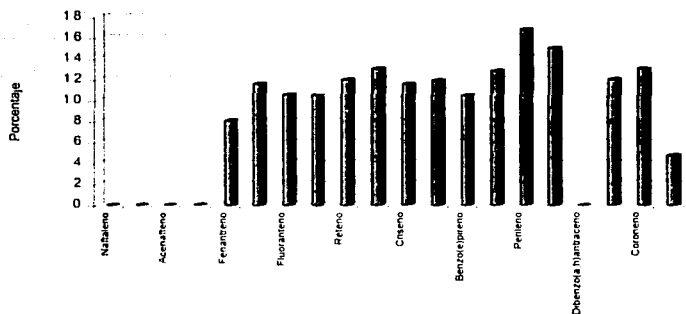


Figura 49. Incertidumbres relativas en la determinación de la concentración de HAP en la atmósfera.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN