



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**TESIS**

**DETERMINACIÓN DE HIDROCARBUROS  
AROMÁTICOS POLICÍCLICOS (HAPs) Y DE n-  
ALCANOS EN LA FASE GASEOSA DEL AEROSOL  
ATMOSFÉRICO, EN DOS SITIOS DE LA ZONA  
METROPOLITANA DEL VALLE DE MÉXICO.**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**QUÍMICO**

**PRESENTA:**

**ROBERTO GASPARIANO LARINO**



**MÉXICO, D.F.**

**2010**



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.

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE: Profesor: PEDRO VILLANUEVA GONZALEZ**

**VOCAL: Profesor: SILVIA DE JESUS MENDOZA ARELLANO**

**SECRETARIO: Profesor: OMAR AMADOR MUÑOZ**

**1er. SUPLENTE: Profesor: BERNARDO ANTONIO FRONTANA URIBE**

**2° SUPLENTE: Profesor: ADRIANA RAMIREZ HERNANDEZ**

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: CENTRO DE  
CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA, UNAM**

---

**ASESOR DEL TEMA: OMAR AMADOR MUÑOZ**

(nombre y firma)

**SUSTENTANTE (S): ROBERTO GASPARIANO LARINO**

(nombre y firma )

Dedicatoria

Ana Edith Mendoza Bermeo

Tú, pedernal en mi tiniebla,  
Yo, vino añejo a ti ofrecido.  
Te pido, quédate conmigo  
en esta curva del camino....

Rubén Blades.  
Fragmento de vino añejo.

*Intepone tuis interdum gaudis curis*

## **AGRADECIMIENTOS**

### **Académicos**

- Al Dr. Rafael Villalobos Pietrini por brindarme la oportunidad de realizar esta tesis en la Sección de Mutagénesis Ambiental.
- Al M. en C. Omar Amador Muñoz por darme su confianza y compartir sus conocimientos en el análisis de muestras ambientales por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.
- A los profesores: Pedro Villanueva González y Silvia de Jesús Mendoza Arellano por la revisión del presente escrito y por sus acertadas recomendaciones.
- Al M. en Biol. Leonel Hernández Mena, al Dr. Hugo Saldarriaga Noreña y al I. Q. Ricardo Pérez Palma por su asesoría técnica en el tratamiento de las muestras.
- A la Dra. Telma Castro Romero por otorgar parte del financiamiento para desarrollar este trabajo bajo el proyecto aprobado por SEMARNAT-CONACyT.
- Al personal de la Red de Monitoreo Atmosférico del Gobierno del Distrito Federal por la calibración de los equipos de muestreos de partículas.
- A los Ing. Wilfrido Gutiérrez López, Manuel García Espinosa, Josué Vázquez-Téllez, Alfredo Rodríguez Manjares y al M. en C. Delibes Flores Román por su apoyo técnico en el mantenimiento de los equipos e instrumentación del laboratorio.
- A los Lic. Francisco Estrada Porrúa y Agustín Martínez Monterrubio por las facilidades otorgadas para realizar mi tesis en el Centro de Ciencias de la Atmósfera.

### **Institucionales:**

Este proyecto se llevó a cabo en las instalaciones del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM, con el financiamiento del Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) No. IN230307 y de los proyectos FOSEMARNAT 2004-C01-409 y SEMARNAT-CONACYT-2004-C01-116.

## Personales

- A la Universidad Nacional Autónoma de México, nuestra máxima casa de estudios y plataforma de movilidad social.
- A la Facultad de Química, en especial a los profesores que me formaron.
- Al M. en C. Omar Amador Muñoz por confiar en mi trabajo y brindarme la oportunidad de participar en diversos proyectos de investigación.
- Al Dr. Armando Báez Pedrajo, al Dr. Hugo P. Padilla Gordón, A la Q.F.B. Maria del Carmen Torres Barrera, a la Dra. Rocío García Martínez y al Ing. Raúl Belmont Dávila de la Sección de Química Atmosférica por la experiencia de haber colaborado en su grupo de investigación.
- Al Dr. Humberto Bravo Álvarez, a la M. en C. Ana Luisa Alarcón Jiménez, Dr. Rodolfo Sosa Echeverría y al Biol. Pablo Sánchez Álvarez de la Sección de Química Ambiental por la experiencia de conocer su trabajo de investigación y por el apoyo otorgado.
- A los compañeros del laboratorio de la sección de mutagénesis ambiental a la M. en C. Martha E. Díaz Murillo, M. en C. Brenda L. Valle Hernández, Al M. en C. Harry Álvarez Ospina, Geraldine González Rodríguez, Guadalupe Zitlalpopoca Hernández, Lidia Steinemann Hernández, Bertha A. Torres Miranda, Enrique Hernández López, Q.F.B. Gisela Moran Solano gracias por su amistad y colaboración.
- Al Colectivo estudiantil de Química, Q. David Pantoja Meléndez, Pablo Mestas Castellanos, Cristián Peralta Guzmán, M. en C. Javier Contreras López, Mauricio Arteaga Hernández y a todos los que se identificaron por una causa colectiva.
- A la familia Tlapaya Galindo en especial a Julia Galindo Larino, a la familia Andrés Gaspariano en especial a Herminia Magdalena Gaspariano Larino y a la Familia Bermeo Mendoza, gracias por darme la libertad de seguir un sueño.
- Al M. en C. Jorge Miranda Calderón, Mat. Francisco Pliego López, Méd. Erick Vásquez Alcántara, M. en C. Ponciano García Gutiérrez, M. en C. Tania Ramírez Palma, Dr. Carlos Cosío Castañeda, M. en C. Betzabe Zamora Saldivar, Ing. Alejandra Aguilar Bucio, Q.F.B. María de la Luz Medina Valtierra y a todos aquellos que me ayudaron a ver al otro lado del muro y por las experiencias compartidas.

## Abreviaciones

HAP	Hidrocarburos aromáticos policíclicos
EPU	Espuma de poliuretano
FFV	Filtro de Fibra de vidrio
IPC	Índice preferente de carbón
T <sub>0</sub>	1er. Sitio de muestreo, Instituto Mexicano del Petróleo
T <sub>1</sub>	2do. Sitio de muestreo, Universidad Tecnológica de Tecámac
ZMVC	Zona Metropolitana del Valle de México
EPA	Agencia de protección ambiental de los Estados Unidos de América
SMA	Secretaria del Medio Ambiente de los Estados Unidos Mexicanos
SIMAT	Sistema de monitoreo automático de la red automática de monitoreo atmosférico
PST	Partículas suspendidas totales
PM <sub>10</sub>	Partículas menores o iguales a 10 µm de diámetro
PM <sub>2.5</sub>	Partículas menores o iguales a 2.5 µm de diámetro
Pb	Plomo
COVs	Compuestos orgánicos volátiles
RAMA	Red automática de monitoreo atmosférico del Distrito Federal
IMECA	Índice metropolitano de la calidad del aire
µm	micrometro, 1 µm = 1X10 <sup>-6</sup> m
µg m <sup>-3</sup>	microgramo por metro cúbico
ng m <sup>-3</sup>	nanogramo por metro cúbico
m <sup>3</sup> h <sup>-1</sup>	metros cúbicos de aire muestreados por hora
CO	Carbón orgánico
CE	Carbón elemental
nm	nanómetro, 1 nm= 1X10 <sup>-6</sup> m
UV	Ultravioleta
IR	Infrarrojo



## Índice

Resumen.....	1
I. Objetivos .....	3
II. Hipótesis.....	3
III. Parte experimental	
3.1. Contaminación del aire.....	4
3.1.1. Normas de calidad del aire ambiental .....	4
3.2. Partículas atmosféricas .....	8
3.3. Métodos de monitoreo de partículas .....	9
3.4. Composición de las partículas .....	9
3.4.1. Determinación de la composición química de las partículas .....	11
3.4.2. Determinación de carbón elemental y carbon orgánico .....	12
3.5. Contaminantes gaseosos .....	13
3.5.1. Compuestos orgánicos volátiles .....	13
3.5.2. Smog fotoquímico .....	14
3.6. Métodos analíticos en la determinación de compuestos en fase gaseosa .....	15
3.7. Hidrocarburos aromáticos policíclicos y n-alcanos.....	16
3.7.1. Características fisicoquímicas de los hidrocarburos aromáticos policíclicos y de los n-alcanos. ....	20
3.7.2. Muestreo de hidrocarburos aromáticos policíclicos y de n-alcanos.....	22
3.8. Análisis de hidrocarburos aromáticos policíclicos y n-alcanos. ....	22
3.9. Características de la zona metropolitana del valle de México.....	27
IV. Parte experimental	
4.1. Control de calidad .....	30
4.1.1. Blancos.....	31
4.1.2. Evaluación de la eficiencia del método.....	31
4.1.3. Evaluación del cromatógrafo de gases acoplado al espectrómetro de masas ...	31
4.2. Acondicionamiento de las espumas de poliuretano .....	32
4.3. Muestreo de hidrocarburos aromáticos policíclicos y n-alcanos.....	32
4.4. Transporte y almacenamiento de las muestras.....	34
4.5. Enriquecimiento de las espumas de poliuretano con 14 compuestos deuterados .....	34
4.6. Extracción de la materia orgánica contenida en las espumas de poliuretano ....	35
4.7. Purificación de los extractos orgánicos utilizando extracción en fase sólida.....	36
4.8. Separación de hidrocarburos aromáticos policíclicos y n-alcanos por Cromatografía de gases, identificación y cuantificación por espectrometría de masas.....	37
4.9. Hidrocarburos aromáticos policíclicos y n-alcanos en la fase gaseosa del aerosol atmosférico .....	40
4.10 Análisis estadístico .....	40
V. Resultados y discusión	
5.1. Purificación de la materia orgánica extraída.....	41
5.2. Comportamiento de los hidrocarburos aromáticos policíclicos en $T_0$ y $T_1$ .....	47
5.3. Comportamiento de n-alcanos en $T_0$ y $T_1$ .....	52
5.4. Fuentes de emisión de los hidrocarburos aromático policíclicos y de n-alcanos.....	58

5.5.	Comparación de hidrocarburos aromáticos policíclicos y de n-alcanos con otros estudios .....	60
VI.	Conclusiones .....	63
VII	Recomendaciones .....	65
VIII.	Bibliografía .....	66
IX.	Apéndices .....	77
A	Glosario.....	77
B	Eficiencia del proceso de extracción utilizando material de referencia certificado.....	80
C	Propiedades físicas de los hidrocarburos aromáticos policíclicos .....	81
D	Estructuras de los hidrocarburos aromáticos policíclicos y de los n-alcanos.....	82
E	Propiedades físicas de los n-alcanos.....	83

### Índice de tablas

Tabla I.	Límites máximos permitidos de los contaminantes atmosféricos criterio normados por el gobierno mexicano. ....	6
Tabla II.	Efectos sobre la salud de las partículas iguales o menores 10 micrómetros.....	11
Tabla III.	Métodos cromatográficos empleados en la determinación de compuestos orgánicos atmosféricos .....	17
Tabla IV.	Estandares, disolución de estándares y la disolución de trabajo utilizadas en la adición patrón a las espumas de poliuretano .....	35
Tabla V.	Tiempos de retención de los compuestos analizados, patrones de fragmentación y pesos moleculares .....	39
Tabla VI.	Comparación de las medianas de los hidrocarburos aromáticos policíclicos durante marzo del 2006 entre los períodos diurno y nocturno de ambos sitios. ....	51
Tabla VII.	Comparación de las medianas de los n-alcanos durante marzo del 2006 entre los períodos diurno y nocturno de ambos sitios. ....	59
Tabla VIII.	Comparación de hidrocarburos aromáticos policíclicos en fase gaseosa con otros estudios .....	60
Tabla IX.	Comparación de n-alcanos en fase gaseosa con Santiago de Chile .....	62

## Índice de figuras

Figura 1. Diámetro de las partículas en el aerosol .....	8
Figura 2. Comportamiento de los contaminantes durante un día con "smog" fotoquímico .....	15
Figura 3. Ubicación de los sitios de muestreo, el Instituto Mexicano del Petróleo T <sub>0</sub> y la Universidad Tecnológica de Tecámac T <sub>1</sub> .....	28
Figura 4. Diagrama del muestreo y tratamiento analítico para la determinación de los hidrocarburos aromáticos policíclicos y los n-alcános en la fase gaseosa del aerosol atmosférico. ....	29
Figura 5. a. Diagrama del muestreador del aerosol atmosférico con filtros de fibra de vidrio recubiertos con teflón y espumas de poliuretano, b. Muestreador de altos volúmenes.....	33
Figura 6. Distribución de a) tres n-alcános, b) tres hidrocarburos aromáticos policíclicos mediante la purificación con silica del material orgánico extraído del sitio T <sub>0</sub> .....	41
Figura 7. Distribución de a) tres n-alcános, b) tres hidrocarburos aromáticos policíclicos mediante la purificación con silica del material orgánica extraído del sitio T <sub>1</sub> .....	42
Figura 8. Cromatograma iónico total de las fracciones del material orgánico extraída de la gaseosa del aerosol de atmosférico del muestreo diurno del 8 marzo 2006 en T <sub>0</sub> (a. F1, b. F2, c. F3, d. F4).....	43
Figura 9. Cromatograma iónico total de las fracciones del material orgánico extraído de la fase gaseosa del aerosol de atmosférico del muestreo nocturno del 8-9 marzo de 2006 en T <sub>0</sub> (a. F1, b. F2, c. F3, d. F4).....	44
Figura 10. Cromatograma iónico total de las fracciones del material orgánico extraído de la fase gaseosa del aerosol de atmosférico del muestreo diurno el 8 de marzo de 2006 en T <sub>1</sub> (a. F1, b. F2, c. F3, d. F4) .....	45
Figura 11. Cromatograma iónico total de las fracciones de la materia orgánica extraída de la fase gaseosa del aerosol de atmosférico del muestreo nocturno del 8-9 marzo de 2006 en T <sub>1</sub> (a. F1, b. F2, c. F3, d. F4).....	46
Figura 12. Series de tiempo de la concentración en masa de hidrocarburos aromáticos policíclicos en la fase gaseosa del aerosol atmosférico en T <sub>0</sub> a. acenaftileno-antraceno y b. fluoranteno-(criseno + trifenileno).....	48
Figura 13. Series de tiempo de la concentración en masa de hidrocarburos aromáticos policíclicos en la fase gaseosa del aerosol atmosférico en T <sub>1</sub> a. acenaftileno-antraceno y b. fluoranteno-(criseno + trifenileno) .....	49
Figura 14. Medianas de las concentraciones en masa de hidrocarburos aromáticos policíclicos en T <sub>0</sub> .....	50
Figura 15. Medianas de las concentraciones en masa hidrocarburos aromáticos policíclicos en T <sub>1</sub> . ....	50
Figura 16. Series de tiempo de la concentración en masa de n-alcános en los muestreos realizados en T <sub>0</sub> a) de C <sub>13</sub> -C <sub>18</sub> y b)C <sub>19</sub> -C <sub>24</sub> .....	53
Figura 16. Series de tiempo de la concentración en masa de n-alcános en los muestreos realizados en T <sub>0</sub> c) de C <sub>25</sub> -C <sub>30</sub> y d)C <sub>31</sub> -C <sub>35</sub> .....	54
Figura 17. Series de tiempo de la concentración en masa de n-alcános en los muestreos realizados en T <sub>1</sub> a) de C <sub>13</sub> -C <sub>18</sub> y b)C <sub>19</sub> -C <sub>24</sub> .....	55
Figura 17. Series de tiempo de la concentración en masa de n-alcános en los muestreos realizados en T <sub>1</sub> c) de C <sub>25</sub> -C <sub>30</sub> y d)C <sub>31</sub> -C <sub>35</sub> .....	56
Figura 18. Medianas de las concentraciones de n-alcános en T <sub>0</sub> .....	57
Figura 19. Medianas de las concentraciones de n-alcános en T <sub>1</sub> .....	58



## Resumen

Se ha demostrado que los hidrocarburos aromáticos policíclicos tienen propiedades mutagénicas y cancerígenas, por lo que su presencia en el aire representa un riesgo para la salud humana. Aunque, para los n-alcanos no se han reportado efectos adversos, se consideran marcadores de fuentes biogénicas y antrópicas. Ambas familias se encuentran tanto en las fases gaseosa como en la particulada del aerosol atmosférico.

En este estudio se analizó la fase gaseosa del aerosol atmosférico colectada en espumas de poliuretano acoplados a equipos de alto volumen para partículas  $\leq 2.5 \mu\text{m}$ . Los muestreos se llevaron a cabo en dos sitios de la Zona Metropolitana del Valle de México (en el Instituto Mexicano del Petróleo,  $T_0$  y en la Universidad Tecnológica de Tecámac,  $T_1$ ) durante marzo del 2006, durante el día (7:00 a.m.-7:00 p.m.) y la noche (7:00 p.m.-7:00 a.m.). Se analizaron 10 hidrocarburos aromáticos policíclicos y 23 n-alcanos de  $n\text{-C}_{13}\text{H}_{28}$  a  $n\text{-C}_{35}\text{H}_{72}$ . La identificación y la cuantificación se realizaron mediante la adición de subrogados deuterados a las espumas de poliuretano por cromatografía de gases-espectrometría de masas, en impacto electrónico.

El carácter no polar de los n-alcanos les confiere menor afinidad a las partículas, por lo que su abundancia es mayor en fase gas; lo anterior es contrario al comportamiento de los hidrocarburos aromáticos policíclicos, ya que son ligeramente polares y tienden a depositarse sobre las partículas, principalmente los hidrocarburos aromáticos policíclicos de peso molecular mayor a  $228 \text{ g mol}^{-1}$ . Sin embargo la presión de vapor influye en la distribución de los compuestos entre las fases gaseosas y particulada, por lo que se encontró que la fase gaseosa en las espumas de poliuretano esta compuesta por hidrocarburos aromáticos policíclicos con peso molecular menor a  $228 \text{ g mol}^{-1}$ .

El fenantreno fue el hidrocarburo aromático policíclico más abundante, mientras que el

acenafteno, el benzo[a]antraceno y criseno + trifenileno fueron los de menor concentración, en ambos sitios. Para los n-alcanos, el n-C<sub>27</sub>H<sub>56</sub> fue el de mayor concentración, mientras que los menos abundantes fueron n-C<sub>13</sub>H<sub>28</sub>, n-C<sub>34</sub>H<sub>70</sub> y C<sub>35</sub>H<sub>72</sub>. Se observó menor concentración de acenaftileno, acenafteno y fluoreno, en el período diurno comparado con el nocturno ( $p < 0.05$ ) en ambos sitios, lo que sugiere degradación fotoquímica. La relación fluoranteno / (fluoranteno + pireno) sugiere como fuente importante de hidrocarburos aromáticos policíclicos en fase gaseosa a la emisión de los escapes de vehículos a gasolina y diesel. Debido a que los n-alcanos de n-C<sub>13</sub>H<sub>28</sub> a n-C<sub>17</sub>H<sub>36</sub> también presentaron mayor concentración en la noche, se propone que también son fotodegradables, por lo que deben considerarse como una fracción importante de los compuestos orgánicos volátiles y su contribución al smog fotoquímico. Sin embargo para n-C<sub>20</sub>H<sub>42</sub> a n-C<sub>23</sub>H<sub>48</sub>, concentraciones más altas se presentaron durante el día en ambos sitios, debido probablemente a la gran afluencia vehicular. Para el caso de n-C<sub>24</sub>H<sub>50</sub> al C<sub>35</sub>H<sub>72</sub> no se encontraron diferencias entre los periodos de muestreo ni entre los sitios. Los n-alcanos presentaron un índice preferente de carbón de 1.05 para T<sub>0</sub>, y de 1.12 para T<sub>1</sub>, lo que indica que la emisión predominante son fuentes vehiculares y otras antrópicas, pero no las de origen biogénico.



## I. Objetivo general

1.1 Determinar el tipo y la cantidad de hidrocarburos aromáticos policíclicos y de n-alcanos en la fase gaseosa del aerosol atmosférico, en dos sitios de la Zona Metropolitana del Valle de México (Instituto Mexicano del Petróleo, T<sub>0</sub>, y la Universidad Tecnológica de Tecámac, T<sub>1</sub>) durante marzo de 2006.

### 1.2 Objetivos particulares

1.2.1. Observar la abundancia relativa de los hidrocarburos aromáticos policíclicos y n-alcanos en cada sitio.

1.2.2. Comparar la concentración de hidrocarburos aromáticos policíclicos y n-alcanos en los muestreos diurnos y nocturnos.

1.2.3. Comparar la concentración de hidrocarburos aromáticos policíclicos y n-alcanos entre los sitios de muestreo

1.2.4. Determinar las fuentes de emisión para hidrocarburos aromáticos policíclicos.

1.2.5. Determinar las fuentes de emisión para n-alcanos.

## II. Hipótesis

Considerando que los hidrocarburos aromáticos policíclicos con peso molecular mayor a  $228 \text{ g mol}^{-1}$  y presiones de vapor menores o iguales a  $5 \times 10^{-7} \text{ mm Hg}$  a  $20^\circ \text{ C}$ , son no volátiles (ATSDR 1995), su concentración en fase gas debe ser menor que en la fase particulada del aerosol atmosférico, especialmente para los de mayor peso molecular. Por ello, esperamos mayor abundancia de hidrocarburos aromáticos policíclicos menores o iguales a  $228 \text{ g mol}^{-1}$  en la fase gas. Similarmente se espera un comportamiento para los n-alcanos  $\leq 268 \text{ g mol}^{-1}$  y presiones de vapor mayores o iguales a  $1 \text{ mm Hg}$  a  $20^\circ \text{ C}$  con mayor abundancia en la fase gaseosa. Por otra parte, se espera tener diferencias en las concentraciones de ambas familias de hidrocarburos entre los periodos diurno y nocturno, siendo probablemente las fuentes de emisión y las reacciones de fotodescomposición el origen de dicha diferencia.

### III. MARCO TEÓRICO

#### 3.1. Contaminación del aire

El aire ambiental troposférico esta formado de manera natural principalmente por nitrógeno (78.1 %), oxígeno (20.9 %) y en menor medida por argón, dióxido de carbono, metano y vapor de agua (Enger y Smith 2006). De esta forma, la contaminación del aire se presenta cuando se altera su composición y/o la concentración de sus constituyentes, modificando sus propiedades físicas y químicas, lo que repercute en efectos adversos en el hombre, los animales, los vegetales y los materiales (Enger y Smith 2006). Dichos efectos han sido registrados como sucesos trágicos, como el de Londres en 1952, donde la elevada concentración del material particulado y del dióxido de azufre, provocó la muerte de 3000 personas y el incremento de enfermedades tanto respiratorias como cardiovasculares. En Bhopal (India) en 1985 por la exposición a isocianato de metilo, causando 2000 muertes y 200,000 intoxicados relacionados con problemas pulmonares. En Poza Rica (México) en 1950, por una exposición a sulfuro de hidrógeno provocó la muerte de 22 personas y otras 300 estuvieron intoxicadas (Yassi y Kjellström 2001, Bull 2003, Enger y Smith 2006).

##### 3.1.1. Normas de calidad del aire ambiental

Con el objeto de asegurar el bienestar de la población y proteger su salud ante la exposición de agentes contaminantes atmosféricos, los Estados Unidos de América a través de la Agencia de Protección al Ambiente, comenzaron a regular la contaminación atmosférica en 1967, cuando se crearon las Normas Nacionales para la calidad del aire. En México en la década de los 60's se inicio el estudio de contaminantes tanto en forma particulada como gaseosa principalmente en el ámbito académico (Raga *et al.*, 2001), en 1972 en El Paso, Ciudad Juárez ; dieron inició los primeros monitoreos ambientales de

manera institucional bajo el patrocinio de la Organización Panamericana de la Salud y en 1973 se celebró una conferencia en la que se vincularon la Agencia de Protección al Ambiente y la Secretaría del Medio Ambiente para tratar los problemas ambientales. Posteriormente, en 1978 los presidentes de ambos países Jimmy Carter y José López Portillo establecieron un mecanismo consultivo para tratar el problema del ambiente fronterizo, pero fue hasta 1983, cuando los presidentes Miguel de la Madrid y Ronald Reagan firmaron un convenio, en el que quedaron establecidas las instituciones responsables del problema ambiental binacional: La EPA de los EUA y la Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología (SEDUE) en México (Gray *et al.* 1989).

En 1985 dentro del programa de “100 acciones para la ecología” se integraron los programas y las actividades para enfrentar los episodios recurrentes de las altas concentraciones de oxidantes fotoquímicos (Enger y Smith 2006); así mismo, en 1986 se estableció en el Distrito Federal, la Red Automática de Monitoreo Atmosférico (RAMA) con 25 estaciones para monitorear contaminantes criterio (Tabla I) excepto  $PM_{2.5}$  y Plomo (SIMAT 2004, SMA 2006). De esta forma, la norma mexicana adoptó de los Estados Unidos de América, el límite máximo permitido de  $260 \mu g m^{-3}$  para partículas suspendidas totales (PST) en un período de 24 h (NOM-024-SSA1-1993), en ese mismo año esta norma fue sustituida por aquella aplicada a las partículas menores o iguales a  $10 \mu m$  de diámetro ( $PM_{10}$ ), con un límite permitido de  $150 \mu g m^{-3}$  en un período de 24 h. Este estándar se encuentra relacionado con la salud humana, ya que estas partículas penetran al sistema respiratorio y pueden llegar hasta los espacios bronquio alveolares, deteriorando las funciones de la célula (Boström *et al.* 2002). Las  $PM_{10}$  representan en la actualidad el segundo contaminante más importante en la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM), debido a que frecuentemente rebasa los límites de protección a la

salud (NOM-025-SSA1-1993), además del riesgo que implica la exposición a concentraciones altas.

**Tabla I.** Límites máximos permitidos de los contaminantes atmosféricos criterio normados por el Gobierno Mexicano. NOM-025-SSA1-1993, 26 de septiembre de 2005; NADF-09-AIRE-2006, IMECA= Índice metropolitano de la calidad del aire.

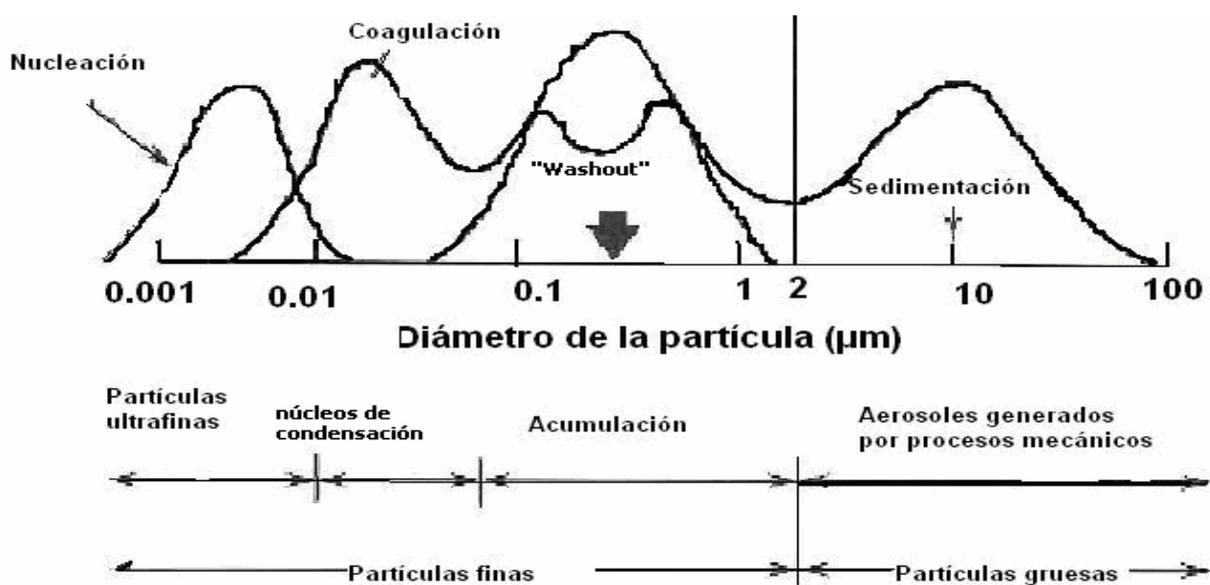
Contaminante	Norma Oficial Mexicana	Límite permitido	Forma de integración al IMECA
PST	NOM-025-SSA1-1993	210 $\mu\text{g m}^{-3}$	Promedio móvil de 24 h (adaptación de 24 h para la obtención horaria del IMECA).
PM <sub>10</sub>	NOM-025-SSA1-1993	120 $\mu\text{g m}^{-3}$	Promedio móvil de 24 h (adaptación de 24 h para la obtención horaria del IMECA).
PM <sub>2.5</sub>	NOM-025-SSA1-1993	65 $\mu\text{g m}^{-3}$	Promedio móvil de 24 h (adaptación de 24 h para la obtención horaria del IMECA).
O <sub>3</sub>	NOM-020-SSA1-1993	0.11 ppm	Promedio de 1 h
NO <sub>2</sub>	NOM-023-SSA1-1993	0.21 ppm	Promedio de 1 h
SO <sub>2</sub>	NOM-022-SSA1-1993	0.13 ppm	Promedio móvil de 24 h (adaptación de 24 horas para la obtención horaria del IMECA).
CO	NOM-021-SSA1-1993	11 ppm	Promedio móvil de 8 h
Pb	NOM-026-SSA1-1993	1.5 $\mu\text{g m}^{-3}$	Promedio aritmético de 3 meses

En 2004 se realizó una modificación a la norma NOM-025-SSA1-1993 para PST y PM<sub>10</sub>, en la que se incluyeron a las partículas menores ó iguales a 2.5  $\mu\text{m}$  (PM<sub>2.5</sub>) y solo contempla su masa por unidad de volumen de aire, sin considerar su composición química, que es responsable de la mayoría de los efectos adversos a la salud humana. Los contaminantes atmosféricos se encuentran en forma gaseosa, líquida y/o sólida.

Estos al estar suspendidos en el aire forman el aerosol atmosférico. La denominación de aerosoles proviene de la analogía con el término hidrosol, utilizada para describir sistemas dispersos en agua (Baron y Willeke 2001). Dentro de la gran variedad de contaminantes atmosféricos de una determinada región, los aerosoles constituyen una fracción importante, en el que sus efectos sobre el clima, la radiación solar y la salud humana los hacen foco de estudio. Algunas sustancias frecuentemente encontradas en el aire son: compuestos inorgánicos, compuestos con azufre, hidrocarburos (alcanos, alquenos, alquinos, cíclicos), compuestos de nitrógeno, oxidantes fotoquímicos, metales e iones. Los contaminantes atmosféricos se pueden clasificar de acuerdo al proceso de incorporación a la atmósfera baja (troposfera), de esta forma, aquellos que se emiten directamente por fuentes antrópicas y/o naturales, se les conoce como contaminantes primarios. Aquellos formados por la interacción entre contaminantes primarios o entre compuestos ya presentes en la atmósfera, en la que ocurren diversos tipos de reacciones (oxidación, nitración, etc.) o diferentes procesos físicos (condensación, coagulación, etc.) se les llama contaminantes secundarios (Enger y Smith 2006). Las emisiones generadas a la atmósfera por las actividades humanas pueden provenir de fuentes fijas o móviles, por ejemplo la combustión de energéticos de origen fósil utilizados por vehículos automotores, procesos industriales, quema de biomasa. Las centrales térmicas y la industria en general son las principales fuentes fijas de emisión de partículas, así como de los óxidos de azufre. De esta manera los vehículos, las industrias química, metalúrgica, siderúrgica y papelera, son las principales fuentes de contaminantes primarios (Seinfeld y Pandis 1998). Por otro lado, también hay fuentes naturales como las exhalaciones de los volcanes, el aerosol proveniente de la superficie oceánica, de los incendios forestales, del polvo en el suelo y de las emisiones biológicas (polen, hongos y bacterias).

### 3.2. Partículas atmosféricas

Las partículas del aerosol atmosférico presentan diferentes tamaños que pueden ir desde 0.001 hasta 100  $\mu\text{m}$  aproximadamente (Baron y Willeke 2001). De acuerdo a su diámetro, se clasifican en finas y gruesas; en la primera categoría están aquellas menores a 2  $\mu\text{m}$  y en la segunda las mayores a 2  $\mu\text{m}$ , además, se identifican diferentes tamaños denominados “modas”, que se encuentran relacionadas con el mecanismo



**Figura 1.** Diámetro de las partículas en el aerosol (Seinfeld y Pandis 2006).

de formación y conocidas como: núcleos de condensación, acumulación y moda gruesa (figura 1) (Seinfeld y Pandis 1998). Por otro lado, la composición de dichas partículas varía principalmente de acuerdo al lugar y a las condiciones meteorológicas (Chow *et al.* 2002, Vasconcellos *et al.* 2003) y la temporada del año (Aceves y Grimalt 1993). Otros factores que influyen en la composición química son los parámetros ópticos (color/dispersión de la luz), las características eléctricas (carga, resistencia) y su morfología (tamaño/forma). Siendo el diámetro aerodinámico uno de los más indicativos de su tamaño, definido como el de una esfera con densidad de  $1\text{g cm}^{-3}$  (densidad unitaria), con la misma velocidad terminal que la partícula en cuestión, debido a la fuerza

gravitacional con el aire en calma, bajo las mismas condiciones de presión, temperatura y humedad relativa (Baron y Willeke 2001).

### 3.3. Métodos de monitoreo de partículas

Desde el punto de vista de la calidad del aire, las partículas se pueden colectar de acuerdo con el punto de corte de los equipos de muestreo para PST, PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>. Los métodos más usados para el monitoreo de las partículas son: a) el gravimétrico llevado a cabo con muestreadores de grandes volúmenes de aire (100 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>), b) la determinación de la masa de polvo mediante el registro de la atenuación de rayos-β de un filtro expuesto a un flujo de 3 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> y c) por el empleo de una micro-balanza oscilatoria, que registra continuamente el polvo colectado en un filtro integrado a un sistema vibratorio de autoresonancia que mide la reducción de la frecuencia al aumentar la carga de polvo en el filtro (Pfeffer y Bruckman 2001).

El método de referencia para determinar la masa de las partículas en un período determinado, emplea filtros en los que se retienen a las partículas y cuya filtración se basa principalmente: en la sedimentación por gravedad o fuerza centrífuga, por impacto inercial, difusión, intercepción y precipitación electrostática o térmica, que son características de las partículas (apéndice A). Los filtros más utilizados son: teflón, fibra de cuarzo, nylon, aluminio, celulosa, fibra de vidrio y policarbonato. El tipo de filtro a utilizar dependerá del tipo de compuesto ó análisis requerido.

### 2.4. Composición de las partículas

Las PST se generan principalmente por procesos mecánicos (pulido, erosión de suelos, etc.) y permanecen suspendidas solo por un corto período de tiempo (de Kok *et al.* 2006). Se componen por una importante fracción inorgánica (sulfatos, nitratos, silicatos y

sales de amonio) (Avino *et al.* 2000, Motelay *et al.* 2003) y en menor proporción por una fracción orgánica constituida principalmente de hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos, fenoles, ftalatos, alcoholes y ácidos grasos (Shaka y Saliba 2004). Las  $PM_{10}$  se componen de material de la corteza terrestre: aluminio, silicio, hierro, calcio; además de sodio, potasio, sulfatos, nitratos, cloruros, carbón orgánico (CO) y carbón elemental (CE) (Chow *et al.* 2002). El CO a su vez, está integrado por hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos y compuestos oxigenados (Aceves y Grimalt 1993, Cincinelli *et al.* 2003, Khanal y Shooter 2004, Zhao *et al.* 2004), además de bacterias y polen (SMA 1996, de Kok *et al.* 2006). Las  $PM_{10}$  al ser inhaladas e incorporarse al organismo por diversos mecanismos causan problemas a la salud (Tabla II). Además su presencia en el aire dificulta la visibilidad. Por último, las  $PM_{2.5}$  están constituidas principalmente por sulfatos, nitratos, silicio, metales, carbón orgánico, carbón elemental y partículas secundarias formadas por reacciones químicas llevadas a cabo en la atmósfera (p. ej. sulfato de amonio, nitrato de amonio) (SMA 1996, Chow *et al.* 2002).

En el caso de las  $PM_{2.5}$  el contenido de carbón, representa una fracción importante respecto a PST y a  $PM_{10}$  (Zheng *et al.* 2000, Shaka y Saliba 2004, Chow *et al.* 2002). Las  $PM_{2.5}$  pueden llegar hasta los alvéolos, causando mayores efectos adversos a la salud en comparación con las partículas gruesas (de Kok *et al.* 2006). Generalmente presentan periodos largos de residencia en la atmósfera y se transportan grandes distancias (Vasconcellos *et al.* 2003). Entre las principales fuentes están la emisión por la combustión de energéticos fósiles, la quema de biomasa y la resuspensión del polvo de las calles (Zheng *et al.* 2002).

**Tabla II.** Efectos sobre la salud de las partículas menores ó iguales a 10 micrometros (Lippmann 2001).

Mortalidad	Cambios porcentuales por cada incremento de $10 \mu\text{g m}^{-3}$ en $\text{PM}_{10}$	
	Media , %	Intervalo, %
Total	1.0	0.5-1.5
Cardiovascular	1.4	0.8-1.8
Respiratoria	3.4	1.5-3.7
Morbilidad		
Ingresos hospitalarios por afecciones respiratorias	1.1	0.8-3.4
Visitas a urgencias por afecciones respiratorias	1.0	0.5-4.0
Agravamiento de síntomas en asmáticos	3.0	1.1-11.5
Cambios en el flujo expiratorio máximo	0.08	0.04-0.25

La evidencia epidemiológica que se tiene de las partículas sobre la salud humana sugiere que tanto el tamaño como la composición química de éstas son variables involucradas en los efectos adversos (Zhao *et al.* 2003, Du Four *et al.* 2005).

#### 3.4.1. Determinación de la composición química de las partículas

Existen diversas técnicas para determinar su composición química, entre las más comunes se encuentran: Métodos espectrofotocolorimétricos, en la que se agrega un reactivo para generar una especie que absorbe luz y se cuantifica con espectroscopía de

absorción. Este método se emplea para determinar iones inorgánicos presentes en el material particulado como son el amonio, sulfato, nitrato, cloruros, sodio y potasio. Otra técnica para el mismo fin es la cromatografía de intercambio iónico con detector de conductividad iónica. La inducción de partículas por emisión de rayos X, se emplea para analizar elementos con peso superior al sodio, la muestra se bombardea con un haz generalmente de protones, que excitan al elemento en la muestra, provocando la emisión de rayos-X con una longitud de onda característica de cada elemento. Por otra parte, la espectroscopía de absorción atómica es un método para el análisis de metales. Estos se extraen de la matriz con una disolución ácida, la que entra en forma de aerosol, que se gasifica y atomiza al contacto con la flama (absorción atómica en llama) y simultáneamente, un haz de luz de longitud de onda específica es absorbido por el metal en cuestión, generando un espectro de absorción característico.

#### 3.4.2. Determinación de carbón (elemental y orgánico)

Para medir el carbón elemental y el carbón orgánico en muestras de aerosol, los métodos más empleados son: térmicos con reflectancia óptica y térmicos con oxidación. En el primero, la muestra se somete a una rampa de temperaturas (25°C a 550°C) en una atmósfera de helio puro, donde los compuestos orgánicos se volatilizan, después de los 550° C la muestra se expone a una atmósfera con 2% de oxígeno y 98% de helio incrementando nuevamente la temperatura de 550°C a 800°C, oxidando los compuestos orgánicos a dióxido de carbono y reduciéndolo posteriormente a metano, que se determina con un detector de ionización de flama. Simultáneamente, la muestra se monitorea por reflectancia a 630 nm, donde la señal usualmente decrece en la atmósfera de helio debido a la pirólisis del material orgánico. Cuando el oxígeno se introduce, la reflectancia aumenta, ya que el carbón elemental se oxida y absorbe luz. El carbón

orgánico medido por este método no absorbe a 630 nm, mientras que el carbón elemental si lo hace.

El otro método térmico utiliza dióxido de manganeso como oxidante. El carbón orgánico y el elemental se distinguen con base a su temperatura de volatilización, el carbón determinado a menos de 525°C se clasifica como carbón orgánico, mientras que el detectado a mayor temperatura como carbón elemental (Seinfeld y Pandis 1998).

### 3.5. Contaminantes gaseosos

Como se mencionó anteriormente, el aerosol atmosférico se compone de dos fases, una particulada y otra gaseosa. En ambientes contaminados, este último se compone principalmente por compuestos de azufre (dióxido de azufre, trióxido de azufre, sulfuro de hidrógeno, bisulfuro de carbono, mercaptanos, entre otros), monóxido de carbono, compuestos nitrogenados (óxido nítrico, dióxido de nitrógeno, amoníaco), compuestos orgánicos volátiles (COVs), hidrocarburos de C<sub>2</sub> a C<sub>12</sub>, hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), aldehídos, cetonas y agentes halogenados. Estos compuestos generan contaminantes secundarios a través de reacciones térmicas, químicas o fotoquímicas. Mediante la acción de la radiación solar, el dióxido de azufre puede oxidarse y convertirse en trióxido de azufre, el cual a su vez es capaz de disolverse en el agua para formar ácido sulfúrico. Por otro lado las reacciones fotoquímicas de los óxidos de nitrógeno y los COVs producen ozono, formaldehído y peroxiacetilnitratos (Schwela y Goelzer 2001)

#### 3.5.1. Compuestos orgánicos volátiles

Históricamente los compuestos orgánicos se han medido en la troposfera como hidrocarburos no metánicos o también conocidos como gases orgánicos reactivos. Esto

debido a que la oxidación del metano es muy lenta y no contribuye significativamente a la formación de ozono comparado con otros compuestos orgánicos (p. ej. aldehídos) (Finlayson-Pitts y Pitts 2000, So y Wang 2004). También se excluyen el monóxido de carbono y el dióxido de carbono (Seinfeld y Pandis 1998). La principal fuente antrópica de los COVs es la combustión incompleta proveniente de los motores a diesel y a gasolina, la evaporación de disolventes y su aplicación en las actividades industriales, las plantas generadoras de energía (Enger y Smith 2006); las fuentes biogénicas (Seinfeld y Pandis 1998, Domínguez-Taylor *et al.* 2007) y la preparación de alimentos (Mugica *et al.* 2001).

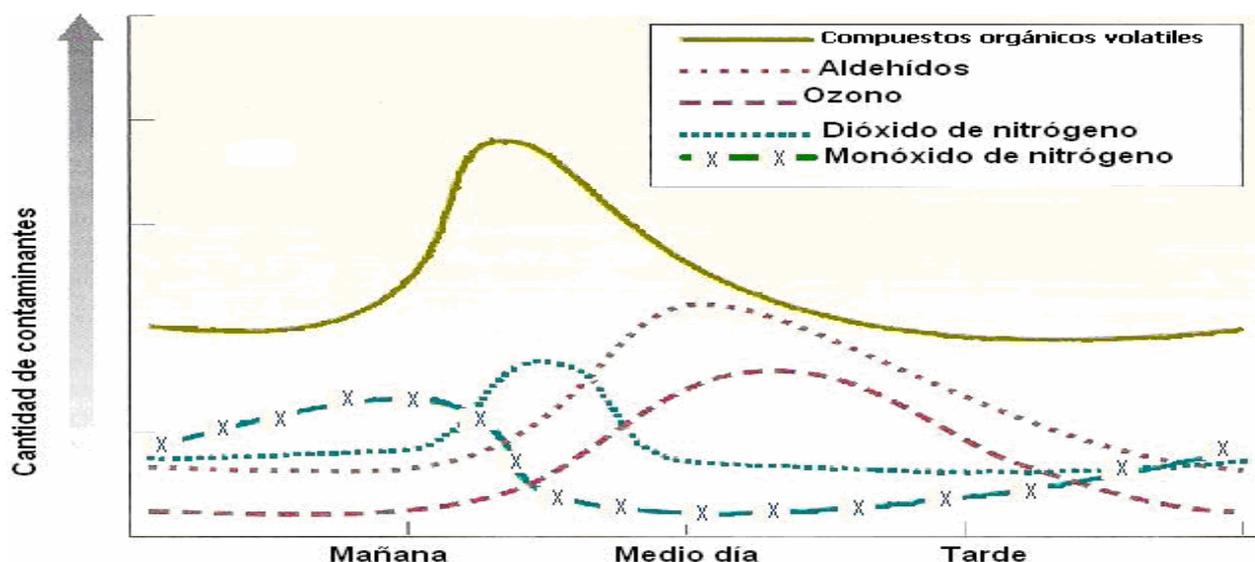
México no cuenta con un programa continuo de análisis atmosférico de COVs, ni se ha establecido una norma de calidad del aire para estos compuestos. Sin embargo, algunos de ellos son tóxicos como el benceno, el formaldehído, el acetaldehído o el 1,3-butadieno y por ende, deberían analizarse periódicamente para identificar y prevenir problemas de salud ambiental (SMA 1996).

Estudios llevados a cabo por el Instituto Mexicano del Petróleo (1992-1997) indicaron que los alcanos son la familia de mayor abundancia en la atmósfera de la Zona Metropolitana del Valle de México, 52-60 % de los COVs, seguido de los compuestos aromáticos del 14-19 % y de las olefinas con el 9-12 %. Los compuestos oxigenados sólo representaron entre el 1 y el 2 % de los COVs; sin embargo, estos tienen gran relevancia debido a su participación en la generación de radicales libres, promotores de la formación de ozono (INE 2003).

### 3.5.2. Smog fotoquímico

Este tipo de niebla-humo es una mezcla de ozono, aldehídos y peroxiacetilnitratos productos de la interacción entre dióxido de nitrógeno y COVs, en presencia de la

radiación solar (figura 2). Siendo el ozono y los peroxiacetilnitratos los componentes más reactivos del smog fotoquímico. El ozono destruye la clorofila de las plantas y daña el tejido pulmonar de humanos y animales, así mismo, los peroxiacetilnitratos son fuertes oxidantes e irritantes (Enger y Smith 2006).



**Figura 2.** Comportamiento de los contaminantes durante un día con “smog” fotoquímico (Enger y Smith 2006).

### 3.6. Métodos analíticos para la determinación de compuestos en la fase gaseosa

La determinación espectrofotométrica es una técnica manual para medir gases en concentraciones traza en la atmósfera, en donde los productos de ciertas reacciones son coloridas y cuya intensidad es proporcional a la concentración de los reactantes. Actualmente los métodos automatizados son los más utilizados por las redes de medición, haciendo que el monitoreo sea continuo, para dióxido de azufre, los óxidos de nitrógeno, el monóxido de carbono y el ozono principalmente. Estos procedimientos automáticos deben calibrarse con referencias, como son los gases de valor cero y gases puros. Por determinación conductimétrica del  $\text{SO}_2$  mediante una reacción con  $\text{H}_2\text{O}_2$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluido. La determinación del  $\text{NO} / \text{NO}_2$  es por el método quimioluminiscente,

mediante la reacción del NO con el O<sub>3</sub> para dar NO<sub>2</sub>, la radiación producida se detecta con infrarrojo. El CO se detecta mediante infrarrojo por transformada de fourier. El O<sub>3</sub> se mide mediante ultravioleta utilizando como detector un fotodiodo al vacío.

Existen además procedimientos ópticos de larga distancia que miden la concentración de contaminantes a lo largo de trayectorias de varios kilómetros, determinando la distribución espacial de éstos, utilizando las propiedades de absorción de los gases en el intervalo espectrofotométrico de UV, visible o IR y mediante la ley de Lambert-Beer, donde el producto del trayecto recorrido por la luz y la concentración es proporcional a la Absorbancia medida (Pfeffer y Bruckmann 2001).

Existen diversas técnicas de muestreo para determinar COVs, en las que se emplean despojadores recubiertos con resina con eficiencias mayores al 99 % (Modey *et al.* 2001, Possanzini *et al.* 2004), espumas de poliuretano, trampas criogénicas que pueden ser desadsorbidas térmicamente y analizados por cromatografía de gases con detector de ionización de flama o por espectrometría de masas (Finlayson-Pitts y Pitts 2000). La Agencia de Protección al Ambiente de los Estados Unidos de América utilizan un método (TO-15) para muestrear COVs de C<sub>2</sub> a C<sub>10</sub> en esferas de acero inoxidable de 2 a 6 litros llamados “canisters”, conectados a un sistema de cromatografía de gases, con detector de ionización en flama o un acoplamiento a un espectrómetro de masas (Schauer *et al.* 1999, So y Wang 2004). Los métodos cromatográficos son los más empleados en la determinación de compuestos orgánicos atmosféricos (Tabla III).

### 3.7. Hidrocarburos aromáticos policíclicos y n-alcános

A los compuestos orgánicos constituidos principalmente por carbono e hidrógeno se les denomina hidrocarburos. Se dividen en hidrocarburos alifáticos conocidos como alcanos o parafínicos, alquenos u olefínicos, alquinos o acetilenos e hidrocarburos cíclicos

**Tabla III. Métodos cromatográficos empleados en la determinación de compuestos orgánicos atmosféricos (Pfeffer y Bruckmann 2001).**

Contaminantes	Unidades de Concentración	Muestreo y Preparación	Análisis
Hidrocarburos C <sub>1</sub> -C <sub>9</sub>	µg m <sup>-3</sup>	Ratón de gas (muestreo rápido), jeringuilla impermeable al gas, trampa refrigerante delante de la columna capilar (de enfoque), desadsorción térmica.	Cromatografía de gases con detector de ionización de flama.
Hidrocarburos con bajo punto de ebullición, hidrocarburos halogenados volátiles C <sub>2</sub> -C <sub>10</sub> (Cloroformo, diclorometano).	ng m <sup>-3</sup> , µg m <sup>-3</sup>	Cilindro de alta calidad vacío y pulido internamente (también para mediciones de aire limpio). Distribución de muestreos a través de circuitos de gas, trampa refrigerante, desadsorción térmica.	Cromatografía de gases con detector de ionización de flama, cromatografía de gases con detector de captura de electrones ó detector de fotoionización.
Compuestos orgánicos con punto de ebullición dentro del intervalo C <sub>6</sub> -C <sub>30</sub> , 60-350°C p.e.	µg m <sup>-3</sup>	Adsorción sobre carbono activado y la subsecuente extracción por (a) desadsorción con CS <sub>2</sub> , (b) desadsorción con disolventes, (c) análisis por espacio confinado (headspace).	Cromatografía de gases con detector de ionización de flama.
Compuestos orgánicos con puntos de ebullición entre 20 y 300°C. Hidrocarburos aromáticos policíclicos, Dibenzodioxinas policloradas, Dibenzofuranos policlorados.	ng m <sup>-3</sup> , µg m <sup>-3</sup>	Adsorción sobre polímeros orgánicos (Tenax) o tamiz molecular de carbono (carbopack), desadsorción térmica con trampa fría o extracción con disolventes.	Cromatografía de gases con detector de ionización de flama ó con detector de captura de electrones ó acoplado a espectrometría de masas.
Modificación para compuestos con bajo punto de ebullición, compuestos orgánicos volátiles desde -120° C.	µg m <sup>-3</sup> , µg m <sup>-3</sup>	Adsorción sobre polímeros (p. ej., tubo de termogrado), refrigerado a -120°C, empleo de carbopack.	Cromatografía de gases con detector de ionización de flama ó con detector de captura de electrones ó acoplado a espectrometría de masas.
Compuestos orgánicos con alto punto de ebullición adheridos parcialmente a partículas como hidrocarburos aromáticos policíclicos, dibenzodioxinas policloradas, dibenzofuranos policlorados, bifenilos policlorados.	fg m <sup>-3</sup> , ng m <sup>-3</sup>	Muestreo en filtros en equipos de alto o bajos volúmenes, además de cartuchos de poliuretano para la colecta de la fase gaseosa, desadsorción térmica y/o extracción con disolventes, etapas de purificación.	Cromatografía de gases, cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas, Cromatografía de gases con detector de ionización de flama ó cromatografía de líquidos de alta resolución con detector de fluorescencia.
Compuestos orgánicos con alto punto de ebullición tales como dibenzodioxinas policloradas, dibenzofuranos policlorados, dibenzodioxinas polibromadas, dibenzofuranos policlorados.	fg m <sup>-3</sup> , ng m <sup>-3</sup>	Equipos de muestro de bajos volúmenes. Filtros previos para partículas, polímeros orgánicos ó cilindro de espuma de poliuretano, extracción con disolventes, etapas de purificación y derivación para cloro fenoles.	Cromatografía de gases con detector de captura de electrones
Compuestos orgánicos con alto punto de ebullición adheridos a partículas como hidrocarburos aromáticos policíclicos, Hidrocarburos alifáticos.	µg m <sup>-3</sup> ng a µg g <sup>-1</sup> aerosol pg a ng m <sup>-2</sup> día	Separación de partículas con filtros de fibra de vidrio, cuarzo o teflón (muestreadores de alto o de bajo volumen). Colecta de polvo en superficies estandarizadas. Extracción con disolventes, purificación.	Cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas, cromatografía de líquidos de alta resolución.

saturados, insaturados y aromáticos. Los HAP constituyen una familia de compuestos ampliamente distribuidos en el aire. Se forman por la combustión incompleta de los materiales fósiles y no fósiles (Aceves y Grimalt 1993, Schauer *et al.* 1999). Las principales fuentes de HAP son las emisiones de los motores a diesel y a gasolina de los vehículos, de la industria metalúrgica (aluminio, hierro y acero), de las plantas de energía que utilizan combustibles fósiles y de los incendios forestales (Seinfeld y Pandis 1998, DEH 1999, Marchand *et al.* 2004). Adicionalmente los HAP son uno de los componentes del humo de tabaco, que es una mezcla compleja que contiene al menos 150 compuestos en la fase gaseosa y mas de 2000 componentes en la fase particulada (Neilson 1998).

Se sabe que los HAP tienen propiedades mutagénicas, genotóxicas (Claxton *et al.* 2004, Erdinger *et al.* 2004, Gábelová *et al.* 2004, Du Four *et al.* 2005, Taga *et al.* 2005) y carcinogénicas (IARC 1987, Straif *et al.* 2005). Debido a ello, es importante conocer sus niveles ambientales por el riesgo que representa su exposición a la salud humana. Está demostrado que los HAP de más de cuatro anillos como: benzo[*a*]antraceno, benzo[*a*]pireno, benzo[*b*]fluoranteno, benzo[*j*]fluoranteno, benzo[*k*]fluoranteno, indeno[1,2,3-*cd*]pireno, dibenzo[*a,l*]pireno y dibenzo[*a,h*]antraceno, están presentes en la fase particulada del aerosol atmosférico y producen ciertos tipos de cáncer, como el de piel, el de pulmón o el de próstata (Boström *et al.* 2002, Zhao *et al.* 2003, Straif *et al.* 2005, de Kok *et al.* 2006), mientras que el benzo[*e*]pireno y el benzo[*ghi*]perileno no se consideran cancerígenos (IARC 1987, Straif *et al.* 2005). Por otra parte los HAP con menor o igual a cuatro anillos aromáticos y con peso molecular menor a 202 g mol<sup>-1</sup> como acenafteno, acenaftileno, criseno, fluoreno, flouranteno, antraceno y pireno que se encuentran principalmente en la fase gaseosa, son considerados como no

carcinogénicos, pero representan de 5 a 10 veces la concentración de aquellos en la fase particulada (Du Four *et al.* 2005). Sin embargo, se ha demostrado que son fotomutagénicos después de ser irradiados por luz ultravioleta, excepto el naftaleno, fluoranteno y fenantreno (Yan *et al.* 2004).

Los HAP al estar adsorbidos/absorbidos en las partículas son transportados grandes distancias por los vientos y depurados de la atmósfera por la precipitación húmeda y la depositación seca (Marcazzan *et al.* 2001, Motelay *et al.* 2003). Las concentraciones de HAP, en ambientes urbanos se encuentran frecuentemente en el orden de los  $\text{ng m}^{-3}$  (Sheldon *et al.* 1992, ATSDR 1995, Guo *et al.* 2003, de Abrantes *et al.* 2004) las que representan un nivel de riesgo de la población que los inhala por su exposición crónica, ya que al penetrar en el tracto respiratorio, se adhieren al tejido pulmonar acumulándose en las zonas lipofílicas (ATSDR 1995). Los HAP son considerados contaminantes prioritarios por la EPA y por la Unión Europea. Esta última ha establecido un límite permitido para el benzo[a]pireno de  $1 \text{ ng m}^{-3}$  como media anual, mientras que el Reino Unido lo ha establecido en  $0.25 \text{ ng m}^{-3}$ . El benzo[a]pireno se utiliza como indicador de la exposición a los HAP debido a su probada carcinogenicidad y una fuerte correlación con HAP de más de 4 anillos (Ravindra *et al.* 2008).

Por otra parte, los n-alcenos han sido considerados como marcadores de fuentes antrópicas y biogénicas. De esta forma los homólogos menores a  $\text{C}_{23}$  son indicadores de la combustión incompleta de gasolina y diesel, de  $\text{C}_{23}$  a  $\text{C}_{26}$  son marcadores de fuentes biogénicas y antrópicas, los n-alcenos mayores a  $\text{C}_{27}$  se consideran como trazadores de fuentes biogénicas (Azevedo *et al.* 1999). Cincinelli *et al.* (2007) encontraron que la distribución de los n-alcenos es mayor en fase gas en comparación con la fase

particulada, especialmente para los compuestos de menor peso molecular, que son más volátiles ( $C_{15}$  a  $C_{24}$ ), mientras que para los compuestos de peso molecular alto y menos volátiles ( $C_{26}$  a  $C_{31}$ ), presentaron cierta asociación con la fase particulada, donde  $C_{27}$ ,  $C_{29}$  y  $C_{31}$  fueron los más abundantes.

El índice preferente de carbono (IPC) es un parámetro que se emplea para distinguir la contribución de los n-alcanos proveniente de fuentes petrogénicas o antrópicas. El valor del IPC es la relación de la suma de n-alcanos con número de carbono impar y la suma de n-alcanos con número de carbono par, para todo el intervalo de n-alcanos:

$$IPC_1 = \sum(C_{13} - C_{35}) / \sum(C_{12} - C_{34})$$

Sin embargo existen otras relaciones que indican fuentes petrogénicas y biogénicas:

Para n-alcanos de origen petrogénico tenemos:

$$IPC_2 = \sum(C_{13} - C_{25}) / \sum(C_{12} - C_{24})$$

Y para n-alcanos de origen biogénico es:

$$IPC_3 = \sum(C_{25} - C_{35}) / \sum(C_{24} - C_{34})$$

El valor del IPC para las emisiones vehiculares y otras actividades antropogénicas es cercano a 1, mientras que valores de IPC mayor a 1 indica que los n-alcanos tienen un origen biogénico emitido principalmente de las hojas cerosas de la vegetación (Azevedo *et al.* 1999, Kavouras *et al.* 1999).

### 3.7.1. Características físico-químicas de los hidrocarburos aromáticos policíclicos y de los n-alcanos

Las propiedades fisicoquímicas de los HAP están determinadas por su sistema electrónico pi conjugado, que depende del número de anillos aromáticos y de su peso molecular. A temperatura ambiente todos los HAP son sólidos, poseen altos puntos de

fusión y de ebullición, con presiones de vapor bajas (Apéndice C). Son solubles en algunos disolventes orgánicos (IARC 1987, OIT 2001)) y son lipofílicos. El HAP de menor peso molecular es el naftaleno, con dos anillos fusionados, el cual se encuentra en la atmósfera en forma gaseosa y por ello al igual que los aromáticos como el tolueno presentan oxidación mediante radical hidroxilo (Seinfeld y Pandis 1998) formando derivados. Los HAP de dos y tres anillos fusionados se encuentran en fase vapor (Cincinelli *et al.* 2007) apéndice D, los de cuatro a cinco anillos, están tanto en fase gas como en fase particulada y los HAP de cinco anillos fusionados o más, se encuentran en la materia particulada (Possanzini *et al.* 2004, Seinfeld y Pandis 1998, Saldarriaga *et al.* 2008).

Por su parte los alcanos son hidrocarburos saturados que pueden ser de cadena abierta ramificada o no ramificada y cíclicos. Los compuestos de cadena no ramificada son también nombrados como normales (n-), que se encuentran ampliamente distribuidos en el mundo, ya que provienen del petróleo. Los nombres de los primeros 4 alcanos son: metano, etano, propano, butano; para los demás compuestos se utilizan numerales latinos o griegos que indican el número de átomos de carbono. Si se examina la fórmula de varios alcanos, ésta difiere solo por un grupo metilo, tales grupos de compuestos se les denomina serie homóloga. Los n-alcanos de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> son gases incoloros; de C<sub>5</sub> a C<sub>17</sub>, líquidos incoloros; y de C<sub>18</sub> en adelante, sólidos incoloros. El punto de fusión, la densidad y la viscosidad se incrementan con el número de átomos en el compuesto, mientras que la diferencia en el punto de ebullición disminuye a medida que el peso molecular de los homólogos superiores aumenta (apéndice E). Los alcanos son insolubles en agua, pero ligeramente solubles en metanol y éter, esta propiedad disminuye con el incremento en el peso molecular. La presencia de iones solubles en las

partículas puede incrementar la solubilidad de este tipo de compuestos actuando como agentes que activan la superficie de la partícula, los cuales a su vez pueden producir cambios en la hidrofobicidad y por tanto inhibir la función de la partícula como núcleo de condensación (Ravindra *et al.* 2008). Como se mencionó anteriormente los hidrocarburos son precursores de ozono siendo los alquenos los más reactivos, aunque no está claro que especies hay que controlar prioritariamente, siendo el gas LP y las emisiones vehiculares las que tienen mayor contribución a la acumulación de hidrocarburos en el aire (SMA 2006).

### 3.7.2. Muestreo de hidrocarburos aromáticos policíclicos y de n-alcanos

Una gran variedad de absorbentes se han desarrollado para el muestreo y su posterior extracción de HAP y n-alcanos, incluyendo absorbentes de tipo general y polímeros acondicionados para compuestos específicos como naftaleno y metilnaftalenos, siendo algunos de ellos Tenax-GC, Tenax-TA, amberlita XAD-2, carbón activado y espuma de poliuretano, que atrapan cuantitativamente a los HAP presentes en fase gas y generalmente empleados en los muestreadores de altos o bajos volúmenes ( $1.1 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$ ,  $10 \text{ L min}^{-1}$ , respectivamente) (Chuang *et al.* 1987, Kavouras *et al.* 1999, Schauer *et al.* 1999, Possanzini *et al.* 2004, Du Four *et al.* 2005). En cuanto a los compuestos con presiones de vapor baja presentes en la fase particulada, su colecta se lleva a cabo principalmente sobre filtros de fibra de cuarzo, de fibra de vidrio, de fibra de vidrio recubiertos con teflón, de teflón y de nylon, (DEH 1999, Wittmaack y Keck 2004, Du Four *et al.* 2005, Borrás y Tortajada 2007).

### 3.8. Análisis de hidrocarburos aromáticos policíclicos y de n-alcanos

El análisis de estos contaminantes orgánicos en el aerosol atmosférico se lleva a cabo por diferentes técnicas, siendo la cromatografía de gases (EPA 1999, Zheng *et al.* 2000,

Guiochon y Beaver 2004) y la cromatografía de líquidos de alta resolución con detector de ultravioleta o fluorescencia (Pandit *et al.* 2002) los más utilizados (Tabla III). Existen dos tipos de cromatografía de gases: la cromatografía gas-sólido y la cromatografía gas-líquido. En la cromatografía gas-sólido se produce la retención de los analitos en una fase estacionaria sólida como consecuencia de la adsorción física. La cromatografía gas-líquido se basa en la distribución del analito entre una fase móvil gaseosa y una fase líquida inmovilizada sobre la superficie de un sólido inerte.

Entre los principales componentes de un cromatógrafo de gases se encuentran: el gas de acarreo, el cual debe de ser químicamente inerte, siendo los más comunes el helio, el nitrógeno y el hidrógeno, la elección del gas de acarreo se encuentra asociado con el tipo de detector que se va a utilizar. El suministro del gas se encuentra asociado con reguladores de presión, manómetros y medidores de caudal. Además, el sistema de gas de acarreo contiene a menudo un tamiz molecular para eliminar el agua u otras impurezas. Los caudales se controlan mediante un regulador de presión de dos niveles colocado en el cilindro de gas, y algún tipo de regulador de presión o regulador de flujo instalado en el cromatógrafo. El intervalo de presiones de entrada normalmente oscila entre los 10 y 50 psi, lo que conduce a caudales de 25 a 150 mL min<sup>-1</sup> con las columnas rellenas, y de 1 a 25 mL m<sup>-1</sup> en las columnas abiertas.

El sistema de inyección de muestra. La eficacia de la columna requiere que la muestra sea de tamaño adecuado y que sea introducida como un tapón de vapor; la inyección lenta de muestras demasiado grandes provoca un ensanchamiento de las bandas y una pobre resolución. El método más común de inyección de muestras implica el uso de una microjeringa para inyectar una muestra líquida o gaseosa a través de un diafragma o

“septum” de goma de silicona, en una cámara de vaporización instantánea situada en la cabeza de la columna a 50° C por encima del punto de ebullición del componente menos volátil de la muestra. Las columnas capilares exigen muestras mucho menores del orden de  $10^{-3}$   $\mu\text{L}$ ; en estos casos se emplea un sistema divisor de la muestra “split” que permite pasar a la cabeza de la columna solamente una pequeña fracción de la muestra, desechándose el resto.

Columnas. En cromatografía de gases se usan dos tipos de generales de columnas, las abiertas o capilares y las empacadas. Las columnas abiertas o capilares son de dos tipos: columna abierta de pared recubierta y columna abierta recubierta con soporte. Las columnas abiertas de pared recubierta son simplemente capilares con la pared interna recubierta de una fina capa de fase estacionaria. En las columnas abiertas con soporte recubierto, la superficie interna del capilar está revestida de una capa delgada de 30  $\mu\text{m}$  aproximadamente de un material de soporte, como tierra de diatomeas. Este tipo de columnas contiene varias veces la fase estacionaria que contiene una columna de pared recubierta y por tanto, tienen mayor capacidad de carga.

Las columnas de pared recubierta, son generalmente de sílice fundida, las cuales se fabrican a partir de sílice especialmente purificada con un contenido mínimo de óxidos metálicos. Estos capilares tienen las paredes mucho más delgadas que sus equivalentes de vidrio. La resistencia de los capilares se refuerza con un recubrimiento externo de poliimida, dando flexibilidad a la columna y puede doblarse en forma helicoidal con un diámetro de algunos centímetros. Las columnas abiertas de sílice tienen diámetros internos de 320 y 260  $\mu\text{m}$  y las de alta resolución, con diámetros de 200 y 150  $\mu\text{m}$ . Para este tipo de columnas se requiere de un divisor de muestra, además de un sistema de detección más sensible con un tiempo de respuesta rápido.

Entre las fases estacionarias líquidas utilizadas en las columnas capilares tenemos las de fase no polar de polidimetilsiloxano, 5 % difenilpolidimetilpolisiloxano, las de polaridad intermedia que contienen 50 % polidimetilsiloxano y las polares de polietilenglicol. Entre los solutos polares se incluyen los alcoholes, los ácidos y las aminas; especies de polaridad intermedia incluyen éteres, cetonas y aldehídos. Los hidrocarburos saturados son no polares. Generalmente, la polaridad de la fase estacionaria debe ser parecida a la de los componentes de la muestra. Cuando la igualdad es buena, el orden de elusión viene determinado por el punto de ebullición de los compuestos a separar. El polidimetilsiloxano es la fase estacionaria más utilizada, donde los dos sitios que pueden sustituirse en el polímero son metilo, el cual es un líquido que es relativamente no polar, si se sustituye una fracción de los grupos metilo por grupos fenilo, cianopropilo o trifluoropropilo. El porcentaje en cada uno de los casos da el grado de sustitución de los grupos metilo del esqueleto de polisiloxano por un determinado grupo funcional. Estas sustituciones incrementan la polaridad de los líquidos en grado variable. Otra fase estacionaria es el polietilenglicol que tiene gran utilidad para la separación de especies polares. El espesor de la película en la columna varía de 0.1 a 5  $\mu\text{m}$  y afecta principalmente en las características de retención y en la capacidad de la columna. Las películas gruesas se utilizan con analitos muy volátiles, debido a que estas películas retienen un mayor tiempo a los solutos, y así proporcionan un mayor tiempo para que se lleve a cabo la separación. Las películas delgadas son apropiadas para separar especies de baja volatilidad en un tiempo razonable. Para la mayoría de las aplicaciones con columnas de 0.26 o 0.32 mm de diámetro interno, el grosor de la película es de 0.26  $\mu\text{m}$ .

Las columnas rellenas se fabrican con tubo de vidrio, acero inoxidable, cobre, aluminio o teflón, con una longitud de 2 a 3 metros y un diámetro interno de 2 a 4 mm. Estos tubos

se rellenan con un soporte sólido, el cual, al igual que la tubería debe estar libre de óxidos catalíticos los cuales pueden causar descomposición parcial de la muestra, debe ser estable térmica y químicamente, además de contribuir para una alta eficiencia y una superficie específica grande de 1 a 20 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. La fase estacionaria líquida con que se recubre al soporte debe ser térmica y químicamente estable, de baja volatilidad y viscosidad, además de ser selectiva con un espesor generalmente de 0.05 a 1 μm.

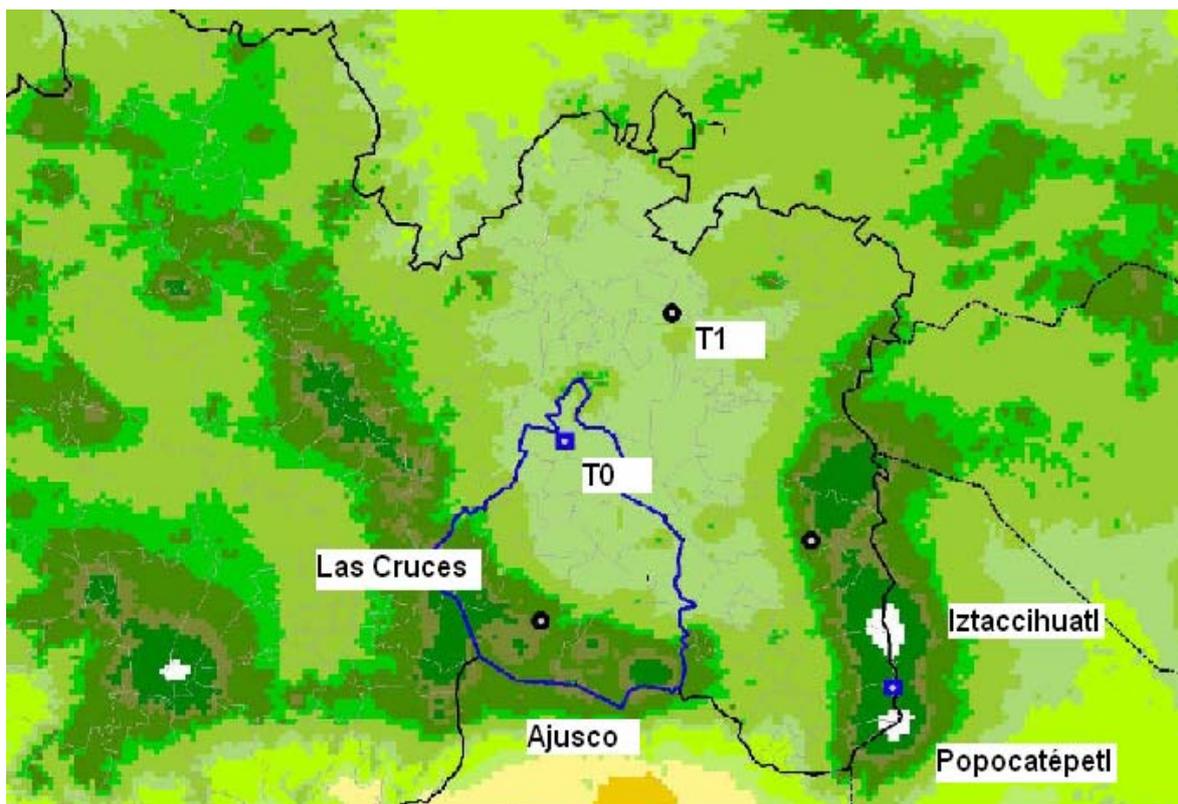
La temperatura de la columna es una variable importante, por ello la columna se localiza dentro de un horno de temperatura controlada. La temperatura óptima de la columna depende del punto de ebullición de la muestra y del grado de separación requerido. Regularmente con una temperatura igual o ligeramente superior al punto de ebullición promedio de la muestra, se obtienen tiempos de elución razonables entre 2 a 30 min. Para muestras cuyos componentes presentan un amplio intervalo de temperaturas de ebullición, a menudo es conveniente emplear una programación de temperatura, aumentando la temperatura de la columna de forma continua o por etapas, al mismo tiempo que se realiza la separación.

Detector. Es el que censa una propiedad física o química de los componentes que pasan a través de él. Si dicha propiedad es característica de todas moléculas se utiliza un detector universal y si dicha propiedad es sólo de un cierto grupo de moléculas el detector es conocido como específico (Tabla III). El detector convierte la propiedad medida en una señal eléctrica, la cual puede ser graficada en un registrador. Mientras mayor sea la cantidad de componente que eluye de la columna, mayor será la señal generada, la cual se presenta en forma de un pico o curva gaussiana que indica la presencia de un compuesto ya separado por la columna. Como detectores en

cromatografía de gases se han acoplado espectrómetros de masas, donde los analitos una vez eluidos de la columna se ionizan por un haz de electrones, impacto electrónico o por ionización química, generando fragmentos de iones característicos de cada molécula, los cuales pasan por un filtro de iones de masas de cuadrupolo, de trampa de iones, de sector magnético, de tiempo de vuelo, etc. y llegan al detector de iones que genera las señales que conforman un espectro de masas.

### 3.9. Características de la zona metropolitana del valle de México.

Actualmente, los problemas de contaminación atmosférica urbana se presentan en las megalópolis. El crecimiento demográfico, la concentración industrial y el acelerado incremento del parque vehicular, ha provocado que sus habitantes estén expuestos a niveles altos de contaminantes, que producen efectos de morbilidad y mortalidad en la población. La Zona Metropolitana del Valle de México es la segunda más poblada del mundo (18.6 millones de habitantes), situada a 2240 m sobre el nivel del mar, a una latitud norte de 19° 03'-19° 54' y longitud oeste de 98° 38'-99° 31'; cubre un área de 4 925 Km<sup>2</sup> distribuidos entre el Distrito Federal (1484 Km<sup>2</sup>) y 59 municipios del Estado de México (3441 Km<sup>2</sup>) (SMA 2006). Se encuentra rodeado por montañas ( Figura 3), al sur por las Sierras del Chichinautzin y Ajusco (3600 m), al oeste por la Sierra de las Cruces, Monte Alto y Monte Bajo, al noroeste las Sierras de Tepetzotlán y Tezontalpa, la Sierra de Pachuca al norte, la Sierra de Chichicautla al noreste, al este con las Sierras de Tepozan y Calculalpan, continuando esta última con las Sierras de Río Frío y Nevada que finalmente cierran la cuenca que rodea el Valle. Las montañas crean una barrera física que dificulta la dispersión de los contaminantes (INE 2003).

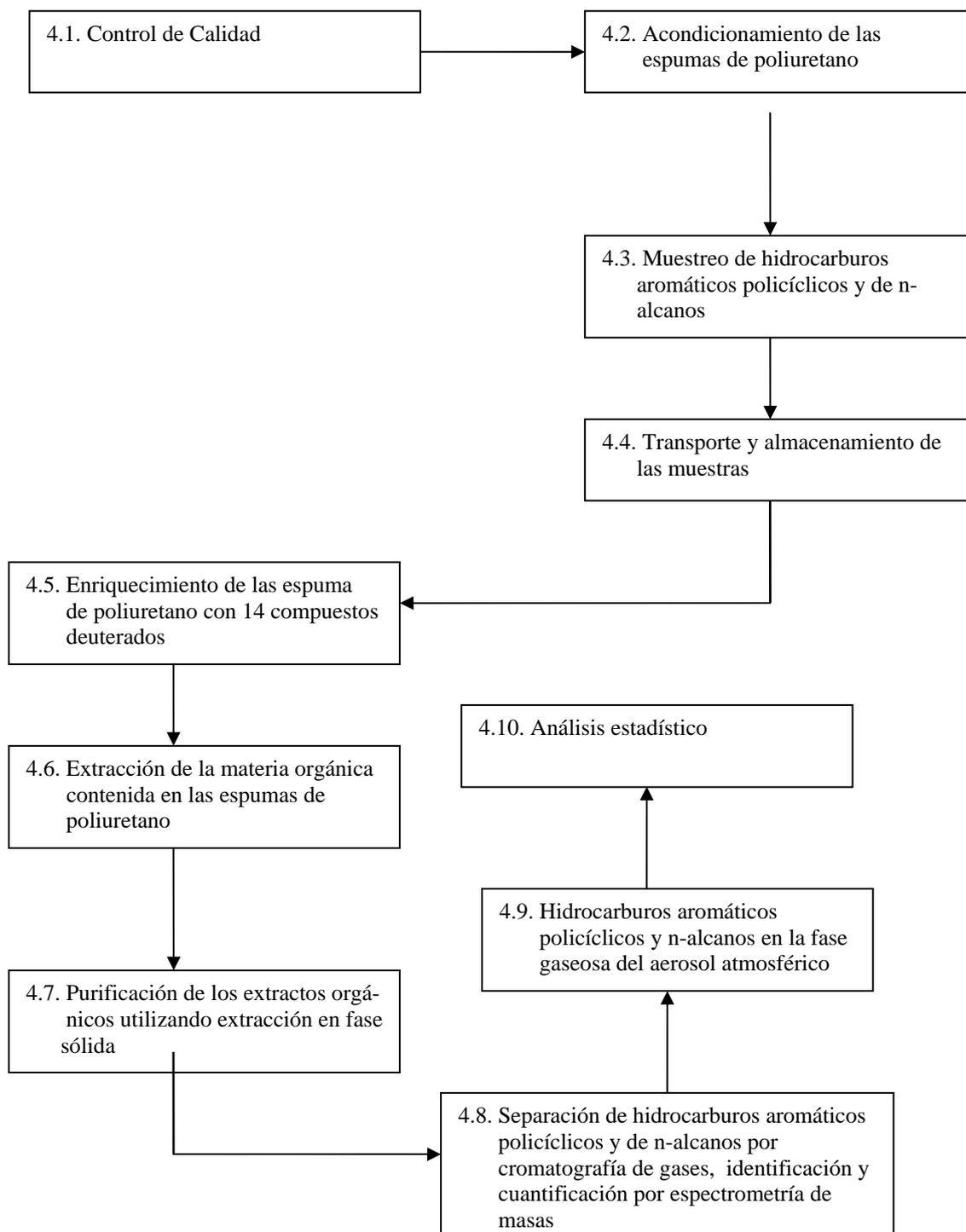


**Figura 3.** Ubicación de los sitios de muestreo, en el Instituto Mexicano del Petróleo T<sub>0</sub> y la Universidad Tecnológica de Tecámac T<sub>1</sub> ([www.sma.df.gob.mx](http://www.sma.df.gob.mx))

Cuenta con 46,000 industrias de las cuales 5% se consideran de gran magnitud, el 10% como mediana industria y el 85% como pequeña industria y microindustria; con un parque vehicular estimado en 4 millones (INEGI 2004).

La época de lluvias queda comprendida entre mayo y octubre con 600 a 1000 mm de precipitación al año, que ocasiona un lavado de contaminantes y con ello un descenso en sus niveles atmosféricos, esto provoca que en agosto y septiembre se tenga la mejor visibilidad en el Valle de México (SMA 1998); sin embargo ocasiona que se presente el fenómeno de precipitación ácida principalmente en la zona sur (Báez *et al.* 2006).

## IV. Parte experimental



**Figura 5.** Diagrama del muestreo y del tratamiento analítico para la determinación de los HAP y los n-alcanos en la fase gaseosa del aerosol atmosférico.

El método analítico se define como el conjunto ordenado de operaciones, o procedimiento de trabajo, que permite dar respuesta a un requerimiento analítico específico, tal como determinar la presencia o concentración de un agente químico en una matriz concreta (EURACHEM 1998). El método TO-13A de la EPA es específico para la determinación de 16 HAP en el aire (EPA 1999). El análisis de estos contaminantes orgánicos requiere normalmente un cuidado minucioso de las condiciones de análisis debido a las bajas concentraciones en las que se encuentran dichos compuestos y a la complejidad de la matriz. En nuestro estudio se optimizó un método analítico para realizar análisis rutinarios de forma rápida, eficiente y confiable.

#### 4.1. Control de calidad

El aseguramiento de calidad permite a un laboratorio demostrar que tiene las capacidades adecuadas, para satisfacer un requerimiento específico, así como dar certidumbre a un valor medido (CITAC /EUROCHEM 2002). Las siguientes medidas de calidad fueron tomadas durante toda la campaña. Se realizó la calibración de los muestreadores de altos volúmenes al inicio de la campaña, empleando un accesorio conocido como variador de flujo “Variflow” que tiene diferentes discos metálicos, con un número determinado de orificios para restringir el flujo del aire simulando la caída del flujo conforme el filtro adquiere un mayor número de partículas (NOM-035-SEMARNAT-1993). El primer punto de la calibración se realizó sin ningún disco, la segunda lectura fue con el disco de mayor número de orificios (menor restricción) y así sucesivamente hasta colocar el de menor número de orificios (mayor restricción). Antes de la calibración se colocaron carbones nuevos a los motores de los equipos de muestreo. Durante la campaña, se llevó a cabo un registro de los siguientes parámetros de operación al inicio y al final de los muestreos: presión del flujómetro, temperatura y presión ambiental y se

hicieron observaciones de las condiciones ambientales del muestreo.

#### 4.1.1. Blancos

Para el tratamiento de la muestra se realizaron blancos de campo y de laboratorio para determinar contaminación por el procedimiento. Para ello, las espumas de poliuretano (previamente tratadas como se explicará más adelante), empleadas para capturar la fase gaseosa del aerosol atmosférico, fueron expuestas cada 5 muestreos a las mismas condiciones que las EPU colocadas en el muestreador, pero sin muestrear, monitoreando su traslado y manipulación. En el caso del blanco de material, se colocó disolvente a un matraz y se realizó la extracción de la misma forma que los matraces que contenían a la muestra. Por último, los blancos de disolvente se realizaron para confirmar la ausencia de contaminación que interfiriese en el análisis, para lo cual, se tomaron 100 mL de disolvente y se redujeron a 0.5 mL en el sistema de rotaevaporación, se inyectaron en el cromatógrafo y se calculó su pureza.

#### 4.1.2. Evaluación de la eficiencia del método

Para probar la eficiencia del proceso de extracción, fue utilizado un material de referencia (1649a), que es un polvo atmosférico colectado en Washington y certificado por el Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST, en inglés) (Apéndice B). Con él se extrajo el 95 % de la materia orgánica.

#### 4.1.3. Evaluación del cromatógrafo de gases acoplado al espectrómetro de masas

Antes de comenzar un lote de análisis, se realizó una evaluación (autoajuste) del CG-EM en el modo de impacto electrónico (EI), que verifica y calibra las masas de los fragmentos del gas Perfluoro Tributyl Amina, así como su abundancia relativa de los iones

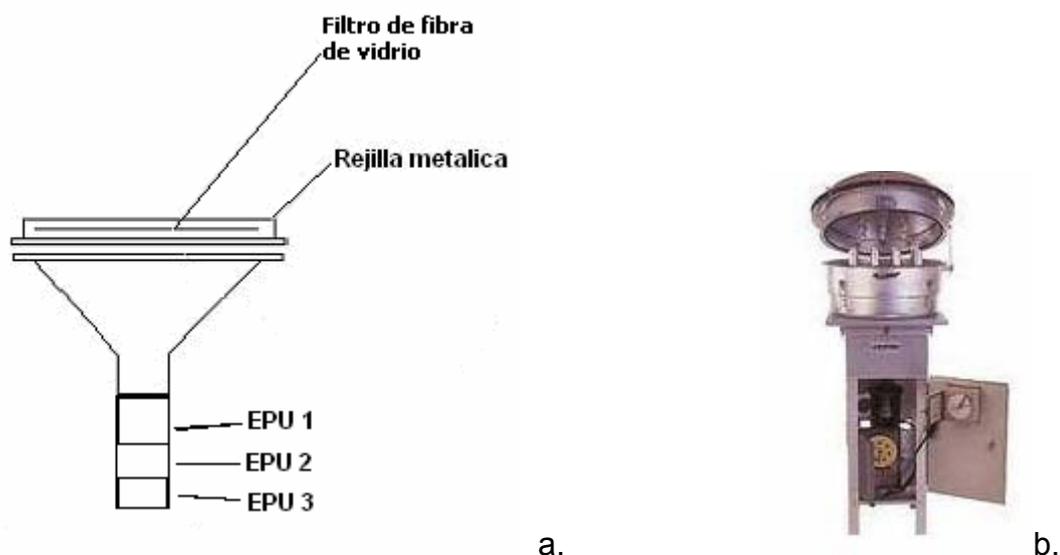
69=100 %, 219=84.97 % y 502=7.43 %. Además, se verificó que los iones 28 y 32 correspondientes al  $N_2$  y  $O_2$  atmosférico respectivamente, fuesen menores al 10 % de abundancia relativa al ión 69, con ello se descartaron fugas en el sistema.

#### 4.2. Acondicionamiento de las espumas de poliuretano

Los compuestos orgánicos en fase gaseosa fueron atrapados en espumas de poliuretano (densidad=0.022 g cm<sup>-3</sup>) en forma cilíndrica de 3.5 cm de altura x 10 cm de diámetro) (EPA 1999, Tsapakis y Stephanou 2003), previamente extraídos con cloruro de metileno (Burdick & Jackson, grado HPLC) en el sistema de ultrasonido dos veces por 30 minutos cada vez, secados bajo la campana de extracción y posteriormente en la estufa a 60°C. Después las EPU se colocaron en frascos de vidrio con tapa de aluminio, previamente limpios para minimizar y/o eliminar los compuestos orgánicos. Las EPU han sido empleadas para capturar HAP debido a su alta eficiencia en su retención (Chuang *et al.* 1987, EPA 1999). El naftaleno y los n-alcanos <n-C<sub>13</sub>H<sub>16</sub> no son atrapados totalmente debido a su alta volatilidad (Cincinelli *et al.* 2003). Con objeto de conocer el número de EPU necesarias para asegurar el 100 % de retención de los analitos de interés, se colocaron tres EPU como se indica en la Figura 4. Antes y después de la colecta, cada EPU se colocó independientemente en sus respectivos frascos.

#### 4.3. Muestreo de hidrocarburos aromáticos policíclicos y de n-alcanos

La figura 3 ilustra los dos sitios de colecta de las PM<sub>2.5</sub>, el primero llamado T<sub>0</sub> localizado a 10 Km al norte del centro de la Ciudad de México en el Instituto Mexicano del Petróleo. Presenta un uso mixto de suelo, residencial, comercial y de servicios. Al oeste se encuentra una zona industrial de tamaño medio con potencial influencia de la



**Figura 5.** a. Diagrama del muestreo del aerosol atmosférico con filtros de fibra de vidrio recubiertos con teflón y espumas de poliuretano, b. Muestreador de altos volúmenes.

industrial de Tula en el Estado de Hidalgo (Querol *et al.* 2008). Es un sitio urbano rodeado por cuatro avenidas por lo que presenta emisiones vehiculares, además de emisiones domésticas y comerciales (Thornhill *et al.* 2008).

El segundo sitio de colecta llamado  $T_1$  se encuentra en la Universidad Tecnológica de Tecámac, Estado de México. Es un área suburbana a 50 Km al noreste de la Ciudad de México, con uso residencial y comercial (Thornhill *et al.* 2008). El sitio de muestreo se localizó a 200 m de la carretera federal México-Pachuca en el Km 37.5.

Se realizaron muestreos del aerosol atmosférico en los dos sitios de la ZMVM del 1 al 29 de marzo del 2006. Las colectas se realizaron en muestreadores de altos volúmenes (TISCH, Environmental Air Pollution), calibrados a un flujo de  $1.13 \pm 0.11 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$  por 12 horas durante el día (7:00 am – 7:00 pm) y la noche (7:00 pm – 7:00 am). La fase particulada se colectó en filtros de fibra de vidrio recubiertos con Teflón de 20.2 x 25.4 cm (TIGF, PALLFLEX), preacondicionados durante 24 h en una estufa a 180°C.

#### 4.4. Transporte y almacenamiento de las muestras

Después del muestreo, los filtros de fibra de vidrio y las EPU se retiraron del muestreador de la siguiente manera: los filtros se doblaron a la mitad, quedando la parte expuesta al muestreo hacia adentro, se colocaron en una hoja de aluminio previamente horneada a 180° C y se empaquetaron en bolsas “Ziploc”. Por su parte, las EPU se colocaron en frascos de vidrio con tapa metálica. Para el transporte de las muestras se utilizó una hielera con geles anticongelantes para mantener la temperatura a 4°C, hasta llegar al laboratorio donde se almacenaron en un refrigerador a -20°C hasta su tratamiento.

#### 4.5. Enriquecimiento de las espumas de poliuretano con 14 compuestos deuterados

Para el enriquecimiento de las espumas de poliuretano, se prepararon 5 mL de una disolución estándar con 14 compuestos orgánicos deuterados considerados como subrogados. Los volúmenes y las concentraciones de cada compuesto se indican en la Tabla IV. Para las diluciones se emplearon microjeringas de 500 µL, 100 µL y 25 µL, previamente verificadas por el laboratorio (CENAM 2008). La disolución estándar se preparó empleando un matraz aforado clase A de 5 mL.

La disolución de trabajo se preparó en un matraz de 25 mL  $\pm 0.03$  mL, se tomaron 1.5 mL de la disolución estándar con una microjeringa (MICROMAN) y se aforó a 25 mL con cloruro de metileno. La disolución se repartió en viales ámbar de 10 mL y se guardaron en refrigeración a -5°C.

Las espumas de poliuretano con los compuestos orgánicos colectados fueron cortados en pequeños trozos e introducidos a un matraz Erlenmeyer de 500 mL. Posteriormente, con una jeringa (MICROMAN) se adicionó 1 mL de la mezcla de 14 subrogados de tal forma que todos fueran esparcidos en la mayor área posible.

**Tabla IV.** Estándares, disolución de estándares y la disolución de trabajo empleadas en la adición patrón a las espumas de poliuretano.

#	HAP-deuterados	E $\mu\text{g mL}^{-1}$	Volumen inicial $\mu\text{L}$	D.E., 5 mL $\text{ng mL}^{-1}$	D.T., 25 mL $\text{ng mL}^{-1}$
1	Naftaleno-d <sub>8</sub>	2000	300	120000	7200
2	Acenaftileno-d <sub>8</sub>	1908	300	114480	6869
3	Acenafteno-d <sub>10</sub>	2000	300	120000	7200
4	Fluoreno-d <sub>10</sub>	1000	300	60000	3600
5	Fenantreno-d <sub>10</sub>	2000	300	120000	7200
6	Antraceno-d <sub>10</sub>	5207	300	312420	18745
7	Fluoranteno-d <sub>10</sub>	1000	120	24000	1440
8	Pireno-d <sub>10</sub>	500	570	57000	3420
9	Benzo[a]antraceno-d <sub>12</sub>	1006	60	12072	724
10	Criseno-d <sub>12</sub>	2000	300	120000	7200
	n-alcanos-deuterados				
11	n-Hexadecano-d <sub>34</sub>	1000	120	24000	1440
12	n-Eicosano-d <sub>42</sub>	1000	30	6000	360
13	n-Tetracosano-d <sub>50</sub>	1000	60	12000	720
14	n-Octacosano-d <sub>58</sub>	1000	60	12000	720

Nota: Los compuestos 1, 3, 5 y 10 fueron adquiridos de Ultrascientific ISM-530, los compuestos 2, 4, 7, 8, 11-14 fueron suministrados por Chiron AS y los compuestos 6 y 9 son de la marca Chemservice. E.-Estándares, D.E.- Disolución de estándares, D. T.- Disolución de trabajo.

#### 4.6. Extracción de la materia orgánica contenida en las espumas de poliuretano

Después del enriquecimiento de las EPU, la extracción de los compuestos de interés, se realizó en un baño ultrasonido BRANSON 3210, a temperatura menor a 20°C con 350 mL de cloruro de metileno por 30 minutos. El extracto se traspasó a un matraz bola de 500 mL, el proceso de extracción se repitió una vez más. Pruebas preliminares demostraron que con 2 extracciones se removió más del 97.7% de la materia orgánica para el caso de material particulado (Apéndice B). Las extracciones se llevaron a cabo en el laboratorio con luz amarilla para evitar la fotodescomposición de los analitos (Arey et

*al.* 1992). Los blancos de las espumas de poliuretano como del material de vidrio utilizado fueron tratados de la forma descrita, las cuales se realizaron cada 5 muestreos, estos dos procedimientos se consideraron como blancos de campo y del procedimiento respectivamente y se toman en cuenta para corregir las concentraciones de los analitos en el aire.

Los extractos orgánicos colectados en el matraz bola, fueron reducidos en un evaporador rotatorio a 60 rpm, la temperatura del baño fue 35°C, y el vacío de 15 mm Hg, hasta un volumen aproximado entre 1 a 2 mL con lo que se minimizan pérdidas por evaporación al evitar tener menos de 0.5 mL (Borrás y Tortajada 2007). Posteriormente los extractos se filtraron a través de un acrodisco de teflón de 13 mm x 0.2 µm de poro, adaptado a una jeringa de vidrio, recibiendo los extractos en viales ámbar de 4 mL (el color ámbar protege de las radiaciones de luz natural, que pudieran degradar a este tipo de compuestos) previamente etiquetados. Por último se guardaron a -20°C hasta la determinación por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.

#### 4.7. Purificación de los extractos orgánicos utilizando extracción en fase sólida

La complejidad de los extractos orgánicos en las EPU hace difícil la identificación y por ende la cuantificación de los compuestos de interés, de esta forma, fue necesario purificar las muestras de las EPU mediante cromatografía líquido-sólido empleando cartuchos para extracción en fase sólida. Este procedimiento de separación otorga al método selectividad para el análisis de los compuestos de interés, ya que en nuestro caso se eliminan aquellos que causan interferencia (Guo *et al.* 2003). La separación de los HAP y de los n-alcános de otros compuestos en la mezcla compleja, se lleva a cabo por un fenómeno de partición debido a su afinidad entre las fases estacionaria y móvil. En nuestro estudio, se empleó silica como fase estacionaria de acción normal (500 mg /

4 mL, SUPELCO), acondicionada con 10 mL de hexano. Los cartuchos se colocaron en un sistema para extracción en fase sólida Visiprep, SUPELCO (6-7 muestras por lote, para tener control en el proceso de elusión y evitar que los cartuchos se secan durante el fraccionamiento), la materia orgánica extraída se colocó en la parte superior de la fase estacionaria, se redujo el volumen del extracto bajo una corriente suave de nitrógeno, hasta tener una película de 3 mm aproximadamente por encima de la fase estacionaria. Para la elución de las fracciones se utilizó el siguiente tren de polaridad creciente en la fase móvil, F1 (n-hexano, 1.5 mL), F2 (n-hexano: cloruro de metileno 80:20 v/v, 4 mL), F3 (n-hexano: cloruro de metileno 50:50 v/v, 4 mL) y F4 (cloruro de metileno 4 mL). La F1 se colectó directamente en el vial de inyección, las fracciones, de F2 a F4, se colectaron en viales de 4 mL y se colocaron bajo un flujo suave de nitrógeno grado cromatográfico, para evaporar el exceso de disolvente hasta aproximadamente 0.3 mL, que fue trasvasado a un vial para inyección de 1.5 mL con septa de teflón, se realizaron dos enjuagues con cloruro de metileno cada uno con 0.3 mL., obteniendo un volumen final de 1 mL aproximadamente, los viales se agitan vigorosamente en un vórtex antes de ser inyectados en el cromatógrafo.

#### 4.8. Separación de hidrocarburos aromáticos policíclicos y de n-alcanos por cromatografía de gases, identificación y cuantificación por espectrometría de masas

Los extractos de las espumas de poliuretano se analizaron en un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas con cuadrupolo (Agilent Technologies, 6890/5973) e inyector automático modelo 7683. Se utilizó una columna capilar con fase estacionaria de 35% fenil-metilpolisiloxano (HP-35ms) de 29.5 m de largo x 0.25 mm diámetro interno y un espesor de película de 0.25  $\mu\text{m}$ . El programa de temperatura fue 40°C por 1 minuto, incremento de 40°C a 110°C, incremento de 5°C  $\text{min}^{-1}$  hasta 303°C y

por último incremento de  $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$  hasta  $325^{\circ}\text{C}$  por 16 min, el tiempo total de la corrida fue 55.6 min. La inyección fue 1  $\mu\text{L}$  en modo sin división durante un minuto, con flujo de He (99.999%, Infra) de  $1.2 \text{ mL min}^{-1}$ . La temperatura del inyector se mantuvo a  $300^{\circ}\text{C}$ , mientras que aquellas de la línea de transferencia, de la fuente de iones y del cuadrupolo fueron  $300$ ,  $230$  y  $150^{\circ}\text{C}$  respectivamente. Los hidrocarburos aromáticos policíclicos fueron identificados empleando los tiempos de retención relativos a los compuestos deuterados adicionados (Tabla V), el tiempo de retención relativo del ión padre, la confirmación por dos iones secundarios y el espectro de masas de los analitos identificados de los n-alcanos y su comparación con aquellos de los estándares puros fueron los criterios para la identificación de los analitos en las muestras. La identificación de los n-alcanos, se llevó a cabo empleando los tiempos de retención relativos a los 4 alcanos deuterados indicados en la Tabla V, para los compuestos sin el estándar de identificación, se utilizó el patrón de fragmentación obtenido directamente del espectro de masas ( $\text{C}_4\text{H}_9^+$  (57),  $\text{C}_3\text{H}_7^+$  (43),  $\text{C}_5\text{H}_{11}^+$  (71) y  $\text{C}_6\text{H}_{13}^+$  (85)) en que los n-alcanos generan fragmentogramas separados por 14 unidades de masa ( $\text{CH}_2$ ). La cuantificación de los hidrocarburos aromáticos policíclicos y de los n-alcanos fue calculada basada en el factor de la respuesta relativa del ión principal a la de los compuestos deuterados (Tabla V), cuyas propiedades físicas (presión de vapor, polaridad) y químicas fueron semejantes a la de los compuestos a analizar (Apéndices C, D, E), pero a diferencia de éstos, los primeros no se encuentran en la matriz de interés.

**Tabla V.** Tiempos de retención de los compuestos analizados, patrones de fragmentación y pesos moleculares.

#	Nombre	Fórmula	Tiempo de retención	Ion	PM, g mol <sup>-1</sup>
1)	n-tridecano	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	6.30	<b>57</b> , 43, 71, 85	184.36
2)	Naftaleno-d <sub>8</sub>	C <sub>10</sub> D <sub>8</sub>	7.10	<b>136.20</b> , 137.15, 134.05	136.20
3)	Naftaleno	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	7.16	<b>128.10</b> , 129.10, 127.10	128.10
4)	n-tetradecano	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	7.90	<b>57</b> , 43, 71, 85	198.39
5)	n-pentadecano	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	9.80	<b>57</b> , 43, 71, 85	212.41
6)	n-hexadecano-d <sub>34</sub>	C <sub>16</sub> D <sub>34</sub>	11.20	<b>66</b> , 50, 82, 98	260.65
7)	n-hexadecano	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	11.80	<b>57</b> , 43, 71, 85	226.44
8)	Acenaftileno-d <sub>8</sub>	C <sub>12</sub> D <sub>8</sub>	13.07	<b>160.10</b> , 161.10, 151.05	160.10
9)	Acenaftileno	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	13.13	<b>152.10</b> , 153.10, 151.05	152.10
10)	Acenafteno-d <sub>10</sub>	C <sub>12</sub> D <sub>10</sub>	13.62	<b>164.20</b> , 162.15, 160.20	164.20
11)	Acenafteno	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	13.78	<b>154.10</b> , 153.10, 152.05	154.10
12)	n-heptadecano	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	13.90	<b>57</b> , 43, 71, 85	240.47
13)	n-octadecano	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	16.00	<b>57</b> , 43, 71, 85	254.49
14)	Fluoreno-d <sub>10</sub>	C <sub>13</sub> D <sub>10</sub>	15.92	<b>176.15</b> , 174.20, 177.15	176.15
15)	Fluoreno	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	16.10	<b>166.10</b> , 165.05, 167.05	166.10
16)	n-nonadecano	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	18.10	<b>57</b> , 43, 71, 85	268.52
17)	n-eicosano-d <sub>42</sub>	C <sub>20</sub> D <sub>42</sub>	19.26	<b>66</b> , 50, 82, 98	324.81
18)	n-eicosano	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	20.00	<b>57</b> , 43, 71, 85	282.55
19)	Fenantreno-d <sub>10</sub>	C <sub>14</sub> D <sub>10</sub>	20.91	<b>188.15</b> , 189.20, 187.20	188.15
20)	Fenantreno	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	21.00	<b>178.10</b> , 176.10, 179.10	178.10
21)	Antraceno-d <sub>10</sub>	C <sub>14</sub> D <sub>10</sub>	21.13	<b>188.15</b> , 189.15, 184.15	188.15
22)	Antraceno	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	21.24	<b>178.10</b> , 176.10, 179.10	178.10
23)	n-uneicosano	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	21.93	<b>57</b> , 43, 71, 85	296.57
24)	n-docosano	C <sub>22</sub> H <sub>46</sub>	23.78	<b>57</b> , 43, 71, 85	310.61
25)	n-tricosano	C <sub>23</sub> H <sub>48</sub>	25.51	<b>57</b> , 43, 71, 85	324.63
26)	n-tetracosano-d <sub>50</sub>	C <sub>24</sub> D <sub>50</sub>	26.37	<b>66</b> , 50, 82, 98	388.96
27)	Fluoranteno-d <sub>10</sub>	C <sub>16</sub> D <sub>10</sub>	26.91	<b>212.15</b> , 213.15, 208.15	212.15
28)	Fluoranteno	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	27.00	<b>202.10</b> , 200.10, 203.10	202.10
29)	n-tetracosano	C <sub>24</sub> H <sub>50</sub>	27.20	<b>57</b> , 43, 71, 85	338.65
30)	Pireno-d <sub>10</sub>	C <sub>16</sub> D <sub>10</sub>	28.20	<b>212.15</b> , 213.20, 208.20	212.15
31)	Pireno	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	28.30	<b>202.10</b> , 203.10, 200.10	202.10
32)	n-pentacosano	C <sub>25</sub> H <sub>52</sub>	28.85	<b>57</b> , 43, 71, 85	352.68
33)	n-hexacosano	C <sub>26</sub> H <sub>54</sub>	30.42	<b>57</b> , 43, 71, 85	366.71
34)	n-heptacosano	C <sub>27</sub> H <sub>56</sub>	31.94	<b>57</b> , 43, 71, 85	380
35)	n-octacosano-d <sub>58</sub>	C <sub>28</sub> D <sub>58</sub>	32.54	<b>66</b> , 50, 82, 98	452.12
36)	n-octacosano	C <sub>28</sub> H <sub>58</sub>	33.41	<b>57</b> , 43, 71, 85	394.76
37)	Benzo[a]antraceno-d <sub>12</sub>	C <sub>18</sub> D <sub>12</sub>	34.20	<b>240.15</b> , 236.20, 241.20	240.15
38)	Benzo[a]antraceno	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	34.32	<b>228.05</b> , 226.05, 229.10	228.05
39)	Criseno-d <sub>12</sub>	C <sub>18</sub> D <sub>12</sub>	34.54	<b>240.15</b> , 236.20, 241.20	240.15
40)	Criseno+trifenileno	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	34.68	<b>228.05</b> , 226.10, 229.05	228.05
41)	n-nonacosano	C <sub>29</sub> H <sub>60</sub>	34.82	<b>57</b> , 43, 71, 85	408.79
42)	n-Triacontano	C <sub>30</sub> H <sub>62</sub>	36.20	<b>57</b> , 43, 71, 85	422.81
43)	n-untriacontano	C <sub>31</sub> H <sub>64</sub>	37.53	<b>57</b> , 43, 71, 85	436
44)	n-dotriacontano	C <sub>32</sub> H <sub>66</sub>	38.83	<b>57</b> , 43, 71, 85	450.87
45)	n-tritriacontano	C <sub>33</sub> H <sub>68</sub>	40.12	<b>57</b> , 43, 71, 85	464.89
46)	n-tetratríacontano	C <sub>34</sub> H <sub>70</sub>	41.30	<b>57</b> , 43, 71, 85	478.92
47)	n-pentatriacontano	C <sub>35</sub> H <sub>72</sub>	41.82	<b>57</b> , 43, 71, 85	492

Nota: Los valores en **negrita** corresponden al ión base o principal de cada compuesto

#### 4.9. Hidrocarburos aromáticos policíclicos y n-alcános en la fase gaseosa del aerosol atmosférico

Para obtener la concentración ( $\text{ng m}^{-3}$ ) de los analitos se utilizó la siguiente ecuación:

$$C_a = \frac{A_a}{A_d} \times C_d \times \frac{1}{\text{Vol. Aire}} - \text{Blanco} = \text{ngm}^{-3}$$

Donde:

$C_a$  = Concentración del analito de interés en  $\text{ng m}^{-3}$

$A_a$  = Área del analito de interés

$A_d$  = Área del compuesto deuterado

$C_d$  = Masa del compuesto deuterado en ng

$\text{Vol. Aire}$  = Volumen de aire muestreado en  $\text{m}^3$  ( $800 \text{ m}^3$  en promedio)

Las concentraciones del analito de interés y de su correspondiente subrogado se encontraron dentro del intervalo lineal de trabajo y al menos en un orden de magnitud superiores a los límites de cuantificación, descritos en estudios previos realizados en nuestro grupo de investigación por (Amador-Muñoz 2003, Villalobos-Pietrini *et al* 2006, Saldarriaga *et al.* 2008).

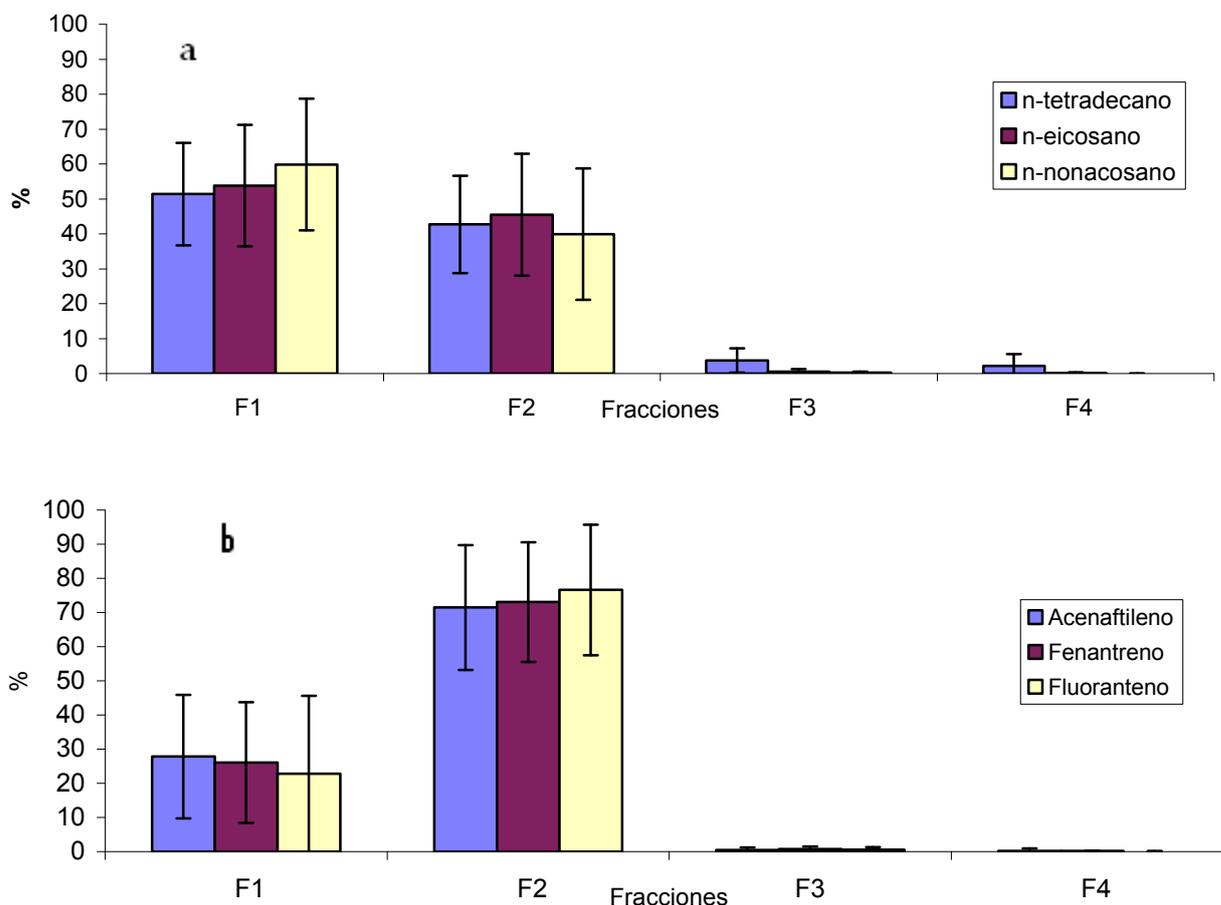
#### 4.10. Análisis estadístico

La prueba U de Mann-Whitney es un estadístico no paramétrico equivalente a la prueba t para muestras independientes en la estadística paramétrica. La interpretación de la prueba es idéntica a la de una prueba t excepto que la prueba U se basa en rangos ordenados de sumas y no en promedios. La prueba U es más robusta y en algunos casos ofrece más poder para rechazar la hipótesis nula que establece medianas iguales, menor o mayor que un cierto valor. Utilizamos el software "STATISTIC 8" para realizar las comparaciones correspondientes.

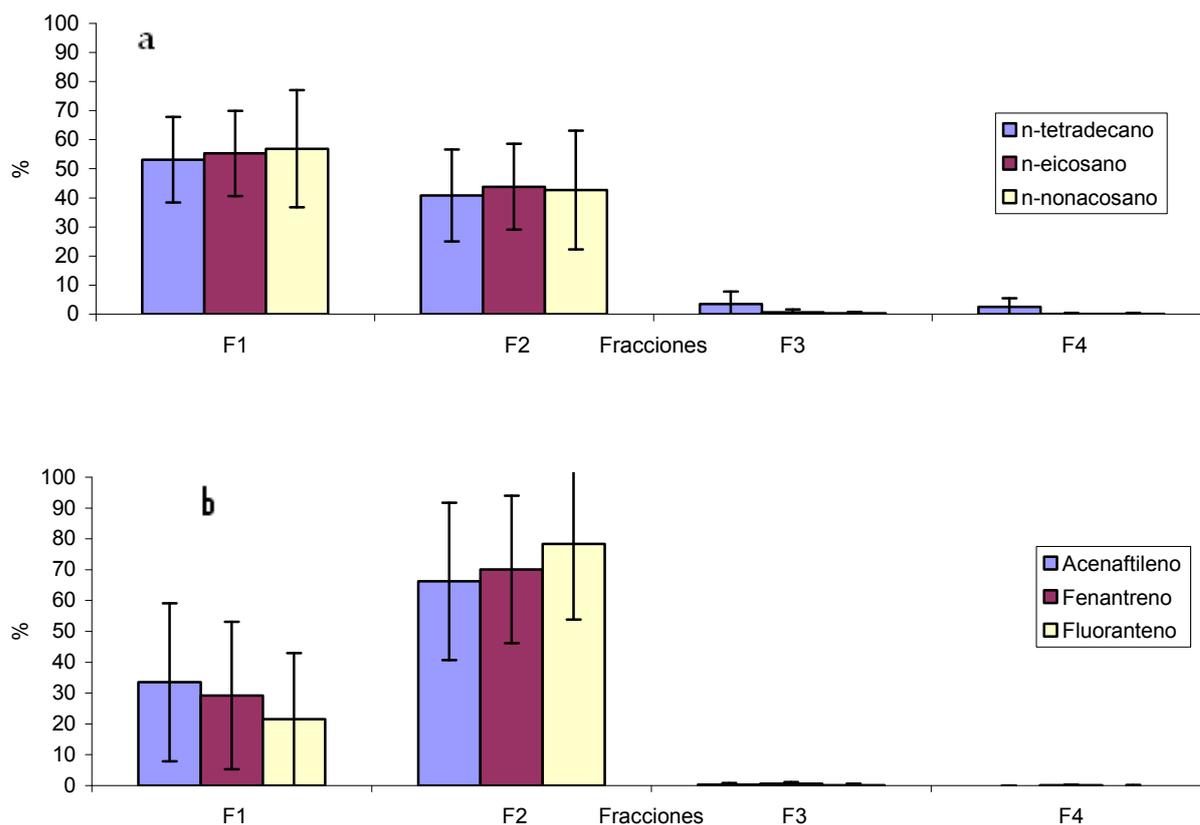
## V. Resultados y discusión

### 5.1 Purificación de la materia orgánica extraída

Con el objeto de separar selectivamente la fracción no polar que contiene a los n-alcános de aquellos más polares como los hidrocarburos aromáticos policíclicos, se emplearon cartuchos de sílica como se detalló en el apartado 3.7. Aunque la distribución de los n-alcános y de los hidrocarburos aromáticos policíclicos en las fracciones 1 y 2 no está del todo definida (figs. 6 y 7), fue suficiente para realizar la cuantificación de las dos familias de compuestos, empleando al ión base del espectro de masas, el cual no presentó traslape con los iones de otros compuestos.

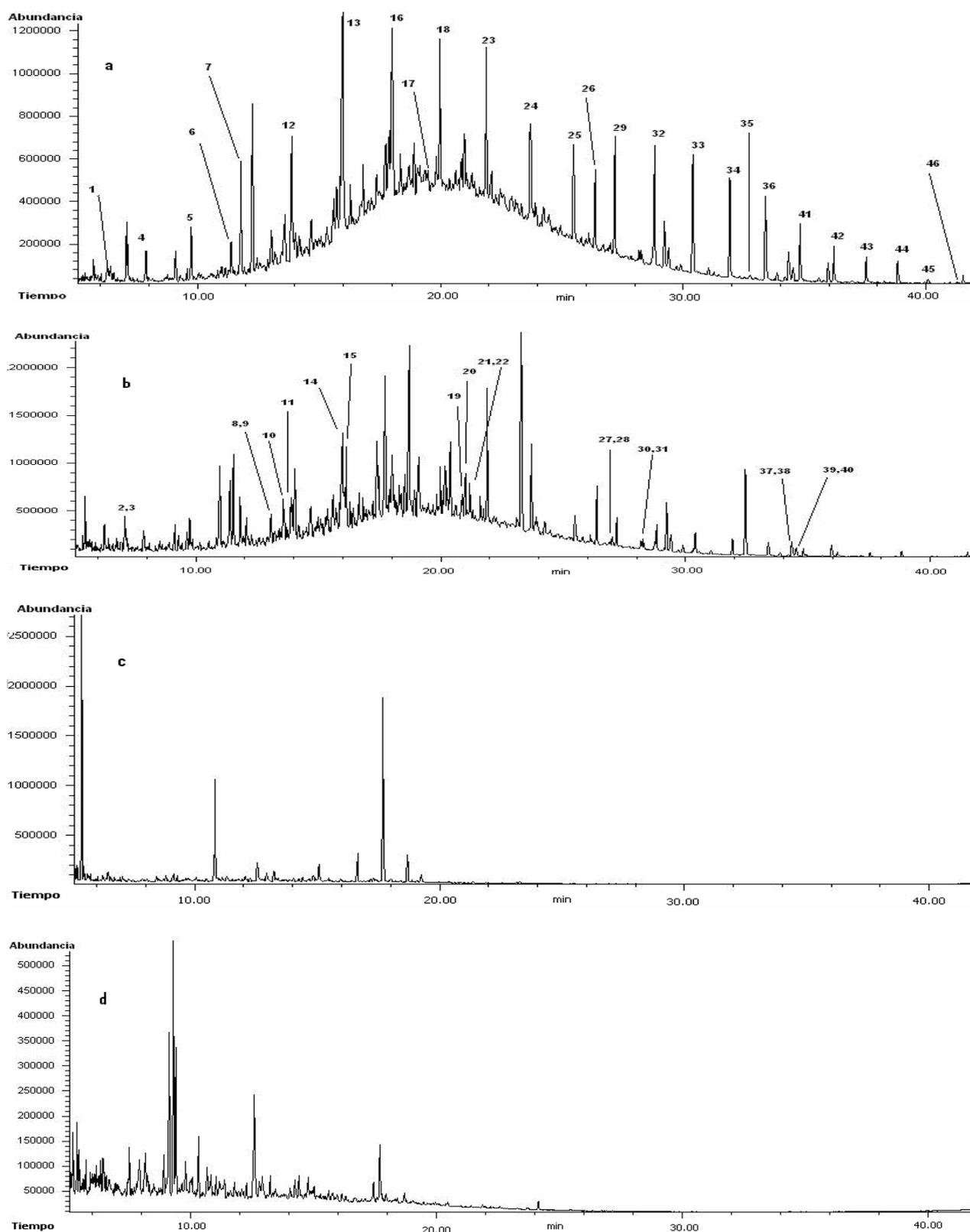


**Figura 6.** Distribución de: a) tres n-alcános y b) tres hidrocarburos aromáticos policíclicos mediante purificación con sílica (500 mg) de la materia orgánica extraída del sitio T<sub>0</sub>, N=32

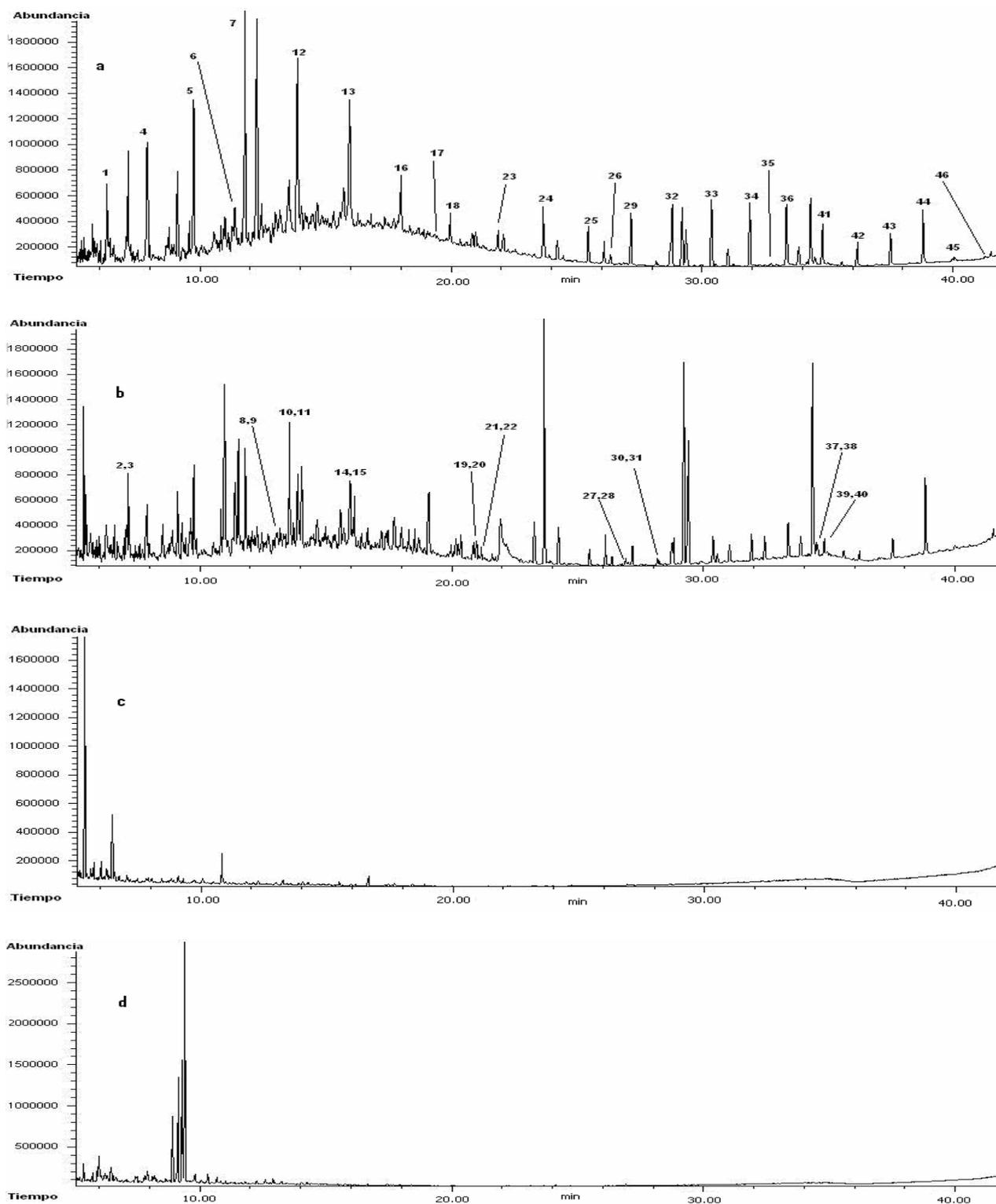


**Figura 7.** Distribución de: a) tres n-alcenos y b) tres hidrocarburos aromáticos policíclicos mediante purificación con sílica (500 mg), de la materia orgánica extraída del sitio T<sub>1</sub>, N=33

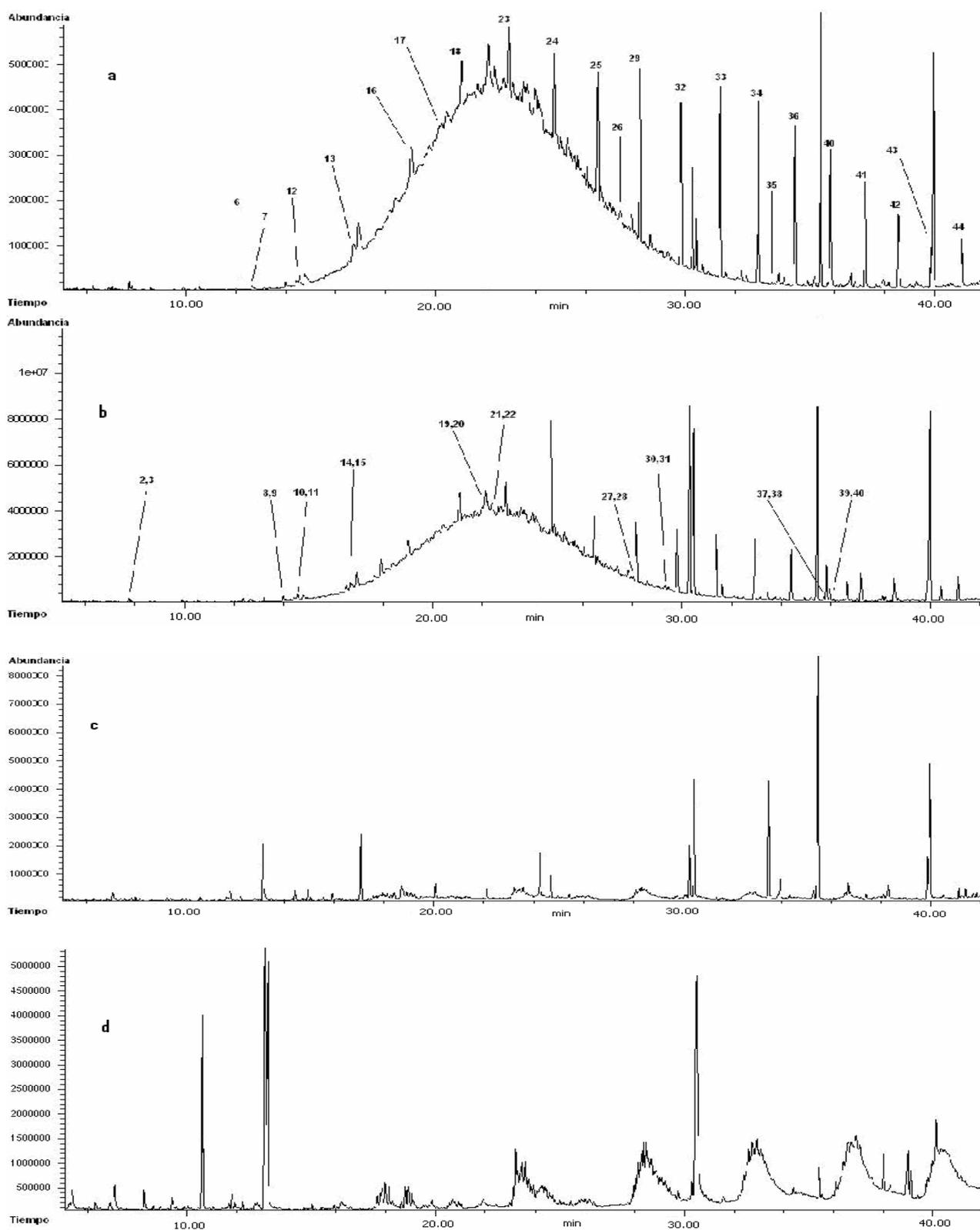
La fracción F1, se consideró para calcular las concentraciones de los n-alcenos y la fracción F2, para las concentraciones de los hidrocarburos aromáticos policíclicos. La afinidad de la fase estacionaria por los analitos provocó la distribución observada, mostrando mayor retención por los hidrocarburos aromáticos policíclicos, eluyendo en una fracción de polaridad mayor que en aquella donde eluyeron los n-alcenos (Swartz *et al.* 2003). Las fracciones F1 y F2 (figuras 8 a 11), presentaron gran cantidad de compuestos en una sección del cromatograma llamada mezcla compleja no resuelta, la cual es rica en alcenos insaturados, cíclicos y ramificados (Kavouras *et al.* 1999, Cincinelli *et al.* 2003).



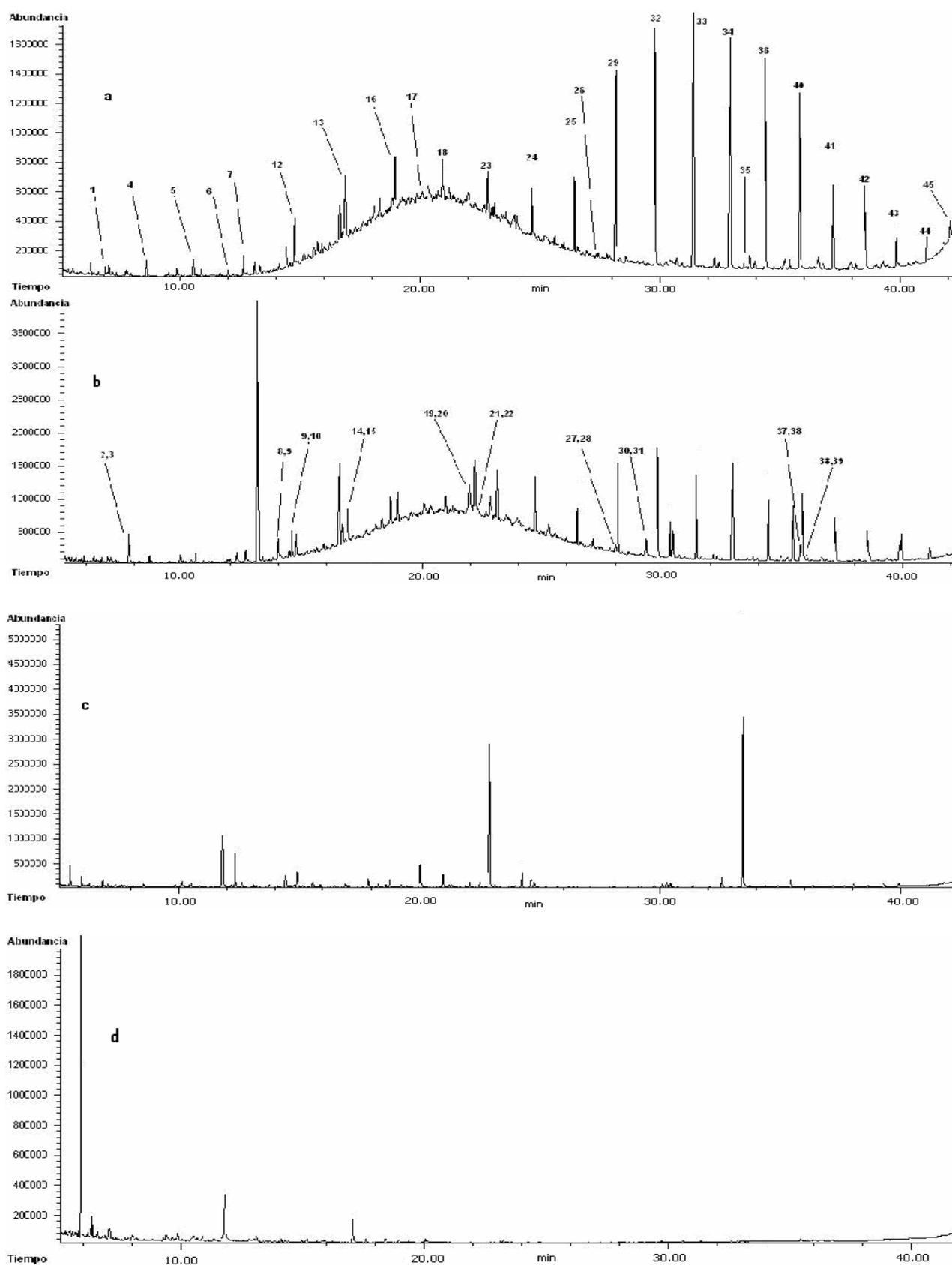
**Figura 8.** Cromatograma iónico total de las fracciones del material orgánico extraído en la fase gaseosa del aerosol atmosférico del muestreo diario del 8 marzo 2006 en  $T_0$  tomado como ejemplo para las fracciones. a. F1, b. F2, c. F3, d. F4. La numeración de los compuestos se detalla en la tabla V.



**Figura 9.** Cromatograma iónico total de las fracciones del material orgánico en fase gaseosa del aerosol atmosférico en el muestreo nocturno del 8-9 marzo 2006 en T<sub>0</sub> tomado como ejemplo para las fracciones. a. F1, b. F2, c. F3, d. F4. La numeración de los compuestos se detalla en la tabla V.



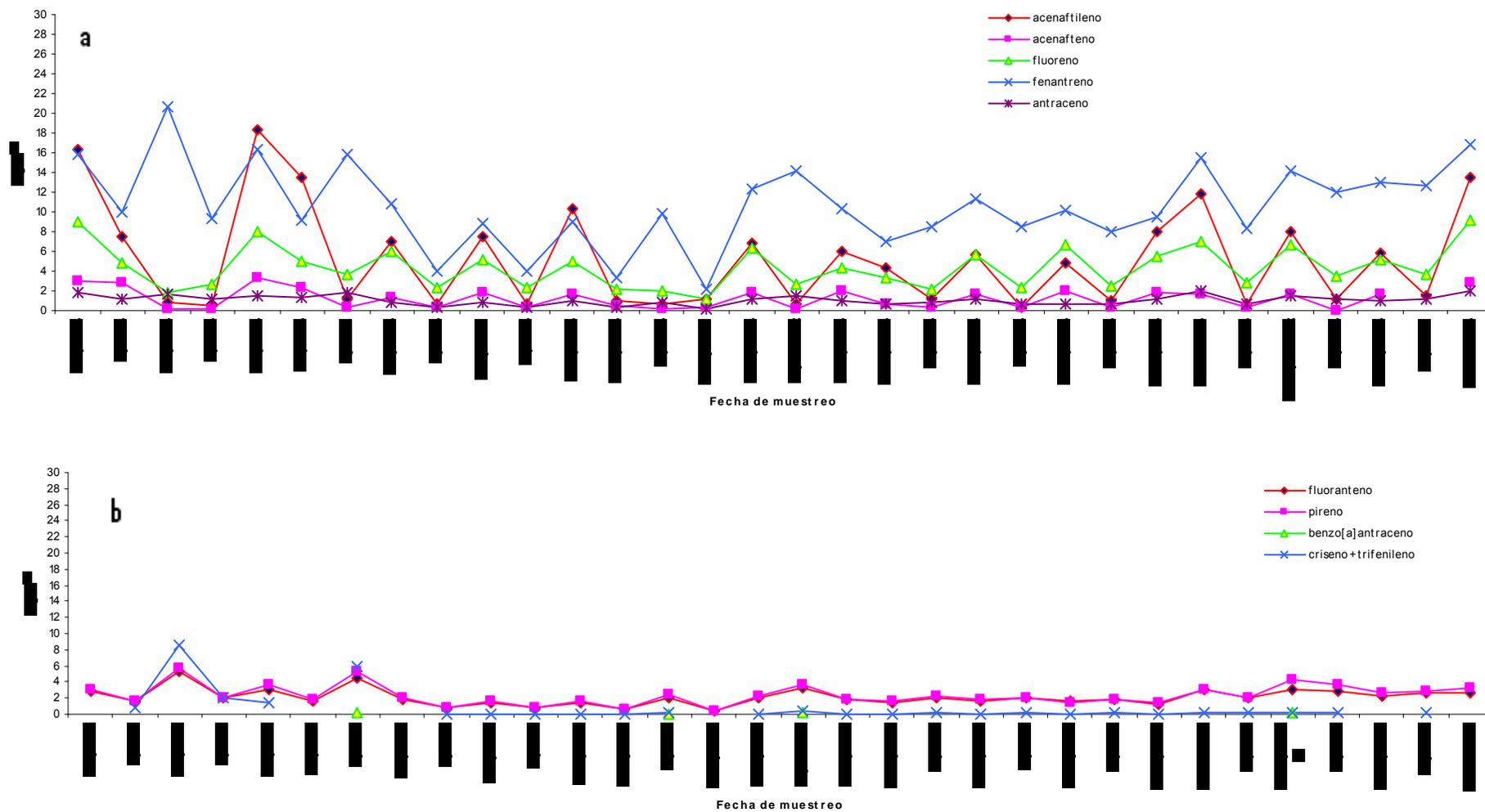
**Figura 10.** Cromatograma iónico total de las fracciones del material orgánico en la fase gaseosa del aerosol de atmosférico en el muestreo diurno el 8 marzo 2006 en T<sub>1</sub> tomado como ejemplo para las fracciones. a. F1, b. F2, c. F3, d. F4. La numeración de los compuestos se detalla en la tabla V.



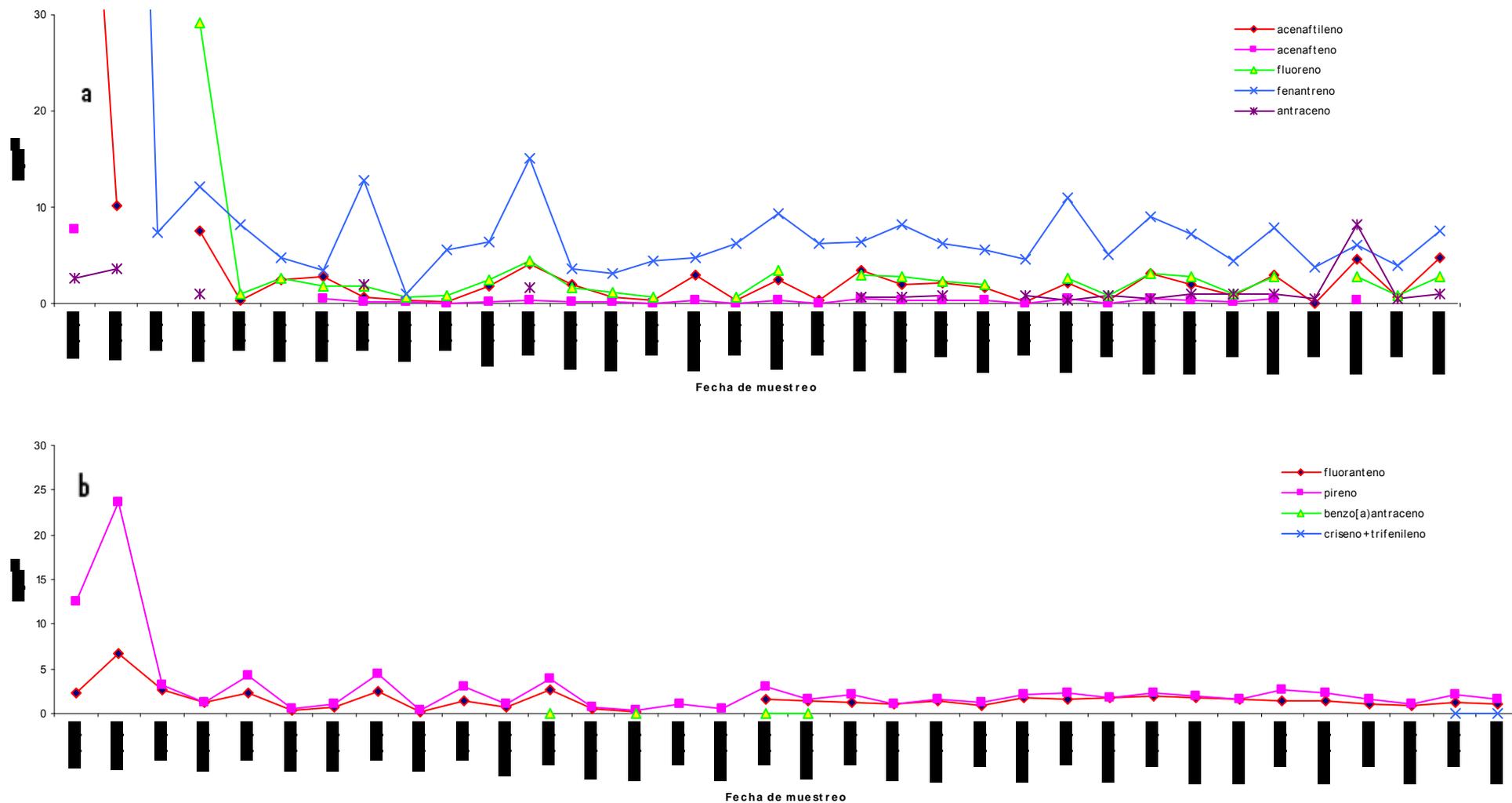
**Figura 11.** Cromatograma iónico total de las fracciones del material orgánico en la fase gaseosa del aerosol de atmosférico en el muestreo nocturno del 8-9 marzo 2006 en T<sub>1</sub> tomado como ejemplo para las fracciones. a. F1, b. F2, c. F3, d. F4. La numeración de los compuestos se detalla en la tabla V.

## 5.2. Comportamiento de los hidrocarburos aromáticos policíclicos en T<sub>0</sub> y en T<sub>1</sub>

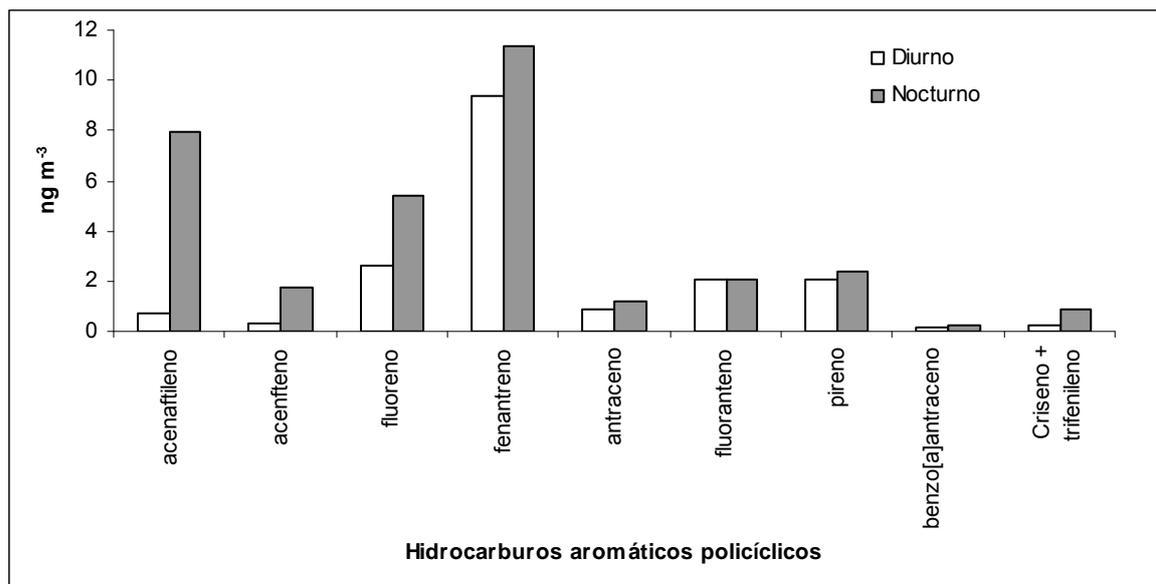
Se ha observado que los hidrocarburos aromáticos policíclicos de dos y tres anillos como acenaftileno, fluoreno y fenantreno se encuentran entre el 50 y el 90 % en la fase gas respecto a la concentración en la fase particulada del aerosol (Kavouras *et al.* 1999, Bamford y Baker 2003). Las figuras 12 y 13 ilustran el comportamiento temporal de los hidrocarburos aromáticos policíclicos en la fase gaseosa del aerosol en T<sub>0</sub> y en T<sub>1</sub> respectivamente. A simple vista resalta que en T<sub>0</sub> hubo mayor concentración de HAP con  $PM \leq 178 \text{ g mol}^{-1}$  (fig. 12 a y 13 a). También es notoria la escasa ó nula presencia de HAP con  $PM \geq 228 \text{ g mol}^{-1}$  (BaA y Cris + Trif) (fig. 12 b y 13 b). Esta distribución ha sido observada por otros autores (de Abrantes *et al.* 2004, Li *et al.* 2006, Eiguren-Fernandez *et al.* 2007) y nuestro estudio representa la primera evidencia reportada en México, dicha distribución depende de diversos factores como la composición del material particulado, la temperatura, la humedad ambiental (Kavouras *et al.* 1999, de Abrantes 2004, Bamford y Baker 2003) y la presión de vapor de los HAP, siendo menos volátiles aquellos de alto PM y viceversa (Apéndice C). Las figuras 14 y 15 muestran las medianas de las concentraciones en los períodos diurno y nocturno de los HAP en T<sub>0</sub> y en T<sub>1</sub>, respectivamente. El fenantreno fue el HAP más abundante en ambos períodos y en ambos sitios, seguido del acenaftileno y del fluoreno. Al comparar los muestreos diurno y nocturno en T<sub>0</sub>, se observó mayor concentración de acenaftileno, acenafteno y fluoreno durante la noche ( $p < 0.01$ ) (Tabla VI), para los demás compuestos no hubo diferencia entre los dos períodos ( $p > 0.05$ ). Estos últimos tres HAP tuvieron similar comportamiento en T<sub>1</sub>, con mayores concentraciones durante la noche ( $p < 0.01$ ), sin embargo, mayores abundancias durante el día fueron observadas para el fluoranteno y el pireno ( $p < 0.05$ ) (Tabla VI).



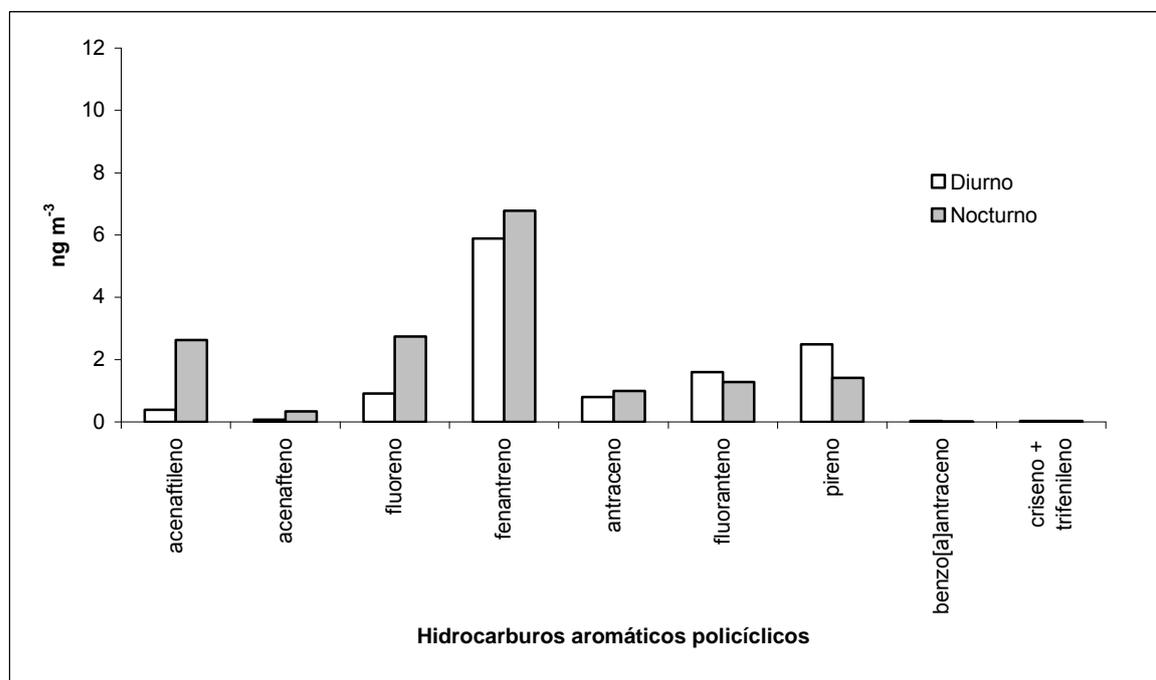
**Figura 12.** Series de tiempo de la concentración en masa de hidrocarburos aromáticos policíclicos de la fase gaseosa del aerosol atmosférico en T<sub>0</sub> (a. acenaftileno-antraceno y b. fluoranteno-(criseno + trifenileno) )



**Figura 13.** Series de tiempo de la concentración en masa de hidrocarburos aromáticos de la fase gaseosa del aerosol atmosférico en T<sub>1</sub> (a. acenaftileno-Antraceno y b. fluoranteno-(criseno + trifenileno)).



**Figura 14.** Medianas de las concentraciones en masa de hidrocarburos aromáticos policíclicos en T<sub>0</sub>. Los intervalos al 10 y 90 percentil se establecen en la tabla VI.



**Figura 15.** Medianas de las concentraciones en masa de hidrocarburos aromáticos policíclicos en T<sub>1</sub>. Los intervalos al 10 y 90 percentil se establecen en la tabla VI.

**Tabla VI.** Comparación de las medianas de hidrocarburos aromáticos policíclicos en ng m<sup>-3</sup> durante marzo del 2006 entre los periodos diurno y nocturno de ambos sitios.

	<b>T<sub>0</sub> diurno (10, 90 percentil)</b>	<b>T<sub>0</sub> nocturno (10, 90 percentil)</b>	<b>Nivel de probabilidad</b>	<b>T<sub>1</sub> diurno (10, 90 percentil)</b>	<b>T<sub>1</sub> nocturno (10, 90 percentil)</b>	<b>Nivel de probabilidad</b>
acenaftileno	0.74 (0.54, 1.44)	<b>7.96</b> (1.20, 14.06)	<b>0.000</b>	0.39 (0.17, 1.90)	<b>2.63</b> (1.50, 7.83)	<b>0.000</b>
acenafteno	0.32 (0.21, 0.37)	<b>1.72</b> (0.54, 2.94)	<b>0.000</b>	0.07 (0.05, 0.28)	<b>0.34</b> (0.15, 0.51)	<b>0.001</b>
fluoreno	2.60 (2.19, 3.63)	<b>5.43</b> (2.15, 8.16)	<b>0.002</b>	0.91 (0.65, 2.50)	<b>2.75</b> (1.49, 3.25)	<b>0.006</b>
fenantreno	9.40 (4.80, 13.89)	11.39 (6.28, 16.38)	0.161	5.89 (4.01, 11.35)	6.77 (3.44, 24.92)	0.421
antraceno	0.90 (0.43, 1.37)	1.16 (0.56, 1.84)	0.227	0.80 (0.57, 1.75)	0.99 (0.47, 3.69)	0.563
fluoranteno	2.04 (0.93, 3.23)	2.04 (1.10, 2.99)	0.432	<b>1.60</b> (1.14, 2.57)	1.28 (0.38, 1.89)	<b>0.048</b>
pireno	2.07 (0.93, 3.65)	2.35 (1.21, 3.74)	0.604	<b>2.48</b> (1.31, 4.06)	1.41 (0.45, 3.25)	<b>0.004</b>
benzo[a] antraceno	0.00	0.00	n.c.	0.00	0.00	n.c.
Criseno + trifenileno	0.00	0.00	n.c.	0.00	0.00	n.c.
ΣHAP	18.21 (10.70, 29.75)	<b>32.63</b> (17.05, 50.59)	<b>0.004</b>	12.19 (7.75, 21.63)	16.23 (8.13, 65.74)	0.151

ΣHAP= Medianas de la suma de hidrocarburos aromáticos policíclicos, n.c. = no calculado

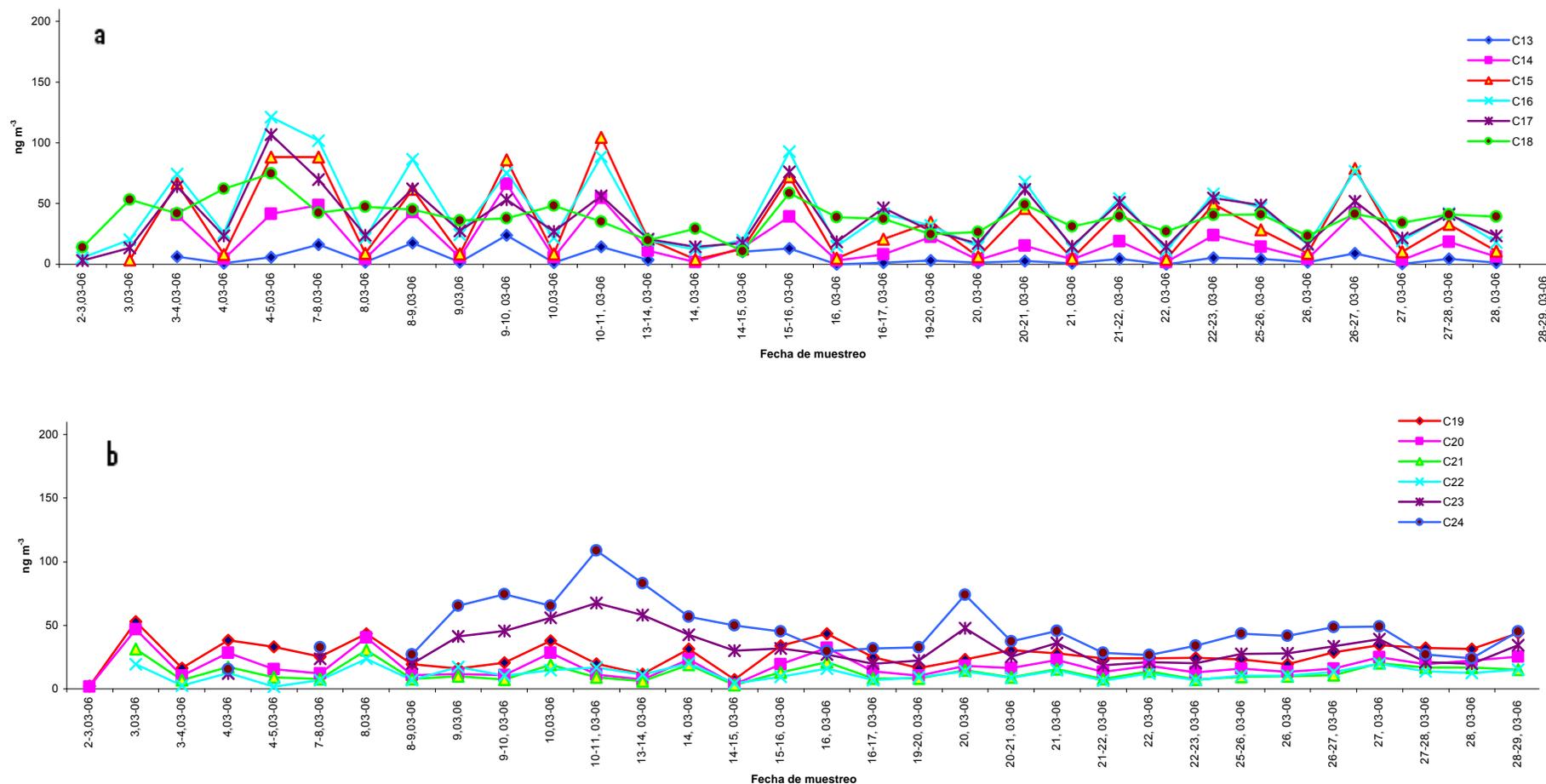
Las medianas de la suma de hidrocarburos aromáticos policíclicos también presentaron mayor concentración durante la noche (32.6 ng m<sup>-3</sup>) que durante el día (18.2 ng m<sup>-3</sup>) (p<0.05) para T<sub>0</sub>, mientras que para T<sub>1</sub> no se observó diferencia significativa (Tabla VI). Sin embargo dicha suma enmascara el comportamiento de aquellos hidrocarburos aromáticos policíclicos con menor concentración, como sucede en el caso del acenaftileno, acenafteno y fluoreno en T<sub>1</sub>. En general se observó disminución en las concentraciones de los hidrocarburos aromáticos policíclicos más volátiles durante el día comparada con los valores nocturnos tanto en T<sub>0</sub> como en T<sub>1</sub>, para acenaftileno del 90 % y 85 %, para el acenafteno del 81 % y 79 % y para el fluoreno del 52 % y del 67 %

respectivamente. Esta reducción probablemente se deba a que los hidrocarburos aromáticos policíclicos presentan reactividad en presencia de luz solar y por consiguiente degradación fotoquímica que da lugar a la formación de derivados (Arey *et al.* 1986, Masclet *et al.* 1986, Bamford y Baker 2003, Tsapakis y Stephanou 2003, Yan *et al.* 2004). Sin embargo, pueden ocurrir reacciones en la oscuridad que son controladas por la carga de contaminantes y la temperatura del ambiente (Ravindra *et al.* 2008). Las concentraciones de acenaftileno, acenafteno, fluoreno y fenantreno tanto en el día como en la noche fueron mayores en  $T_0$  respecto a  $T_1$  ( $p < 0.035$ ), para antraceno, fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno y criseno + trifenileno, no hubo diferencias entre los sitios.

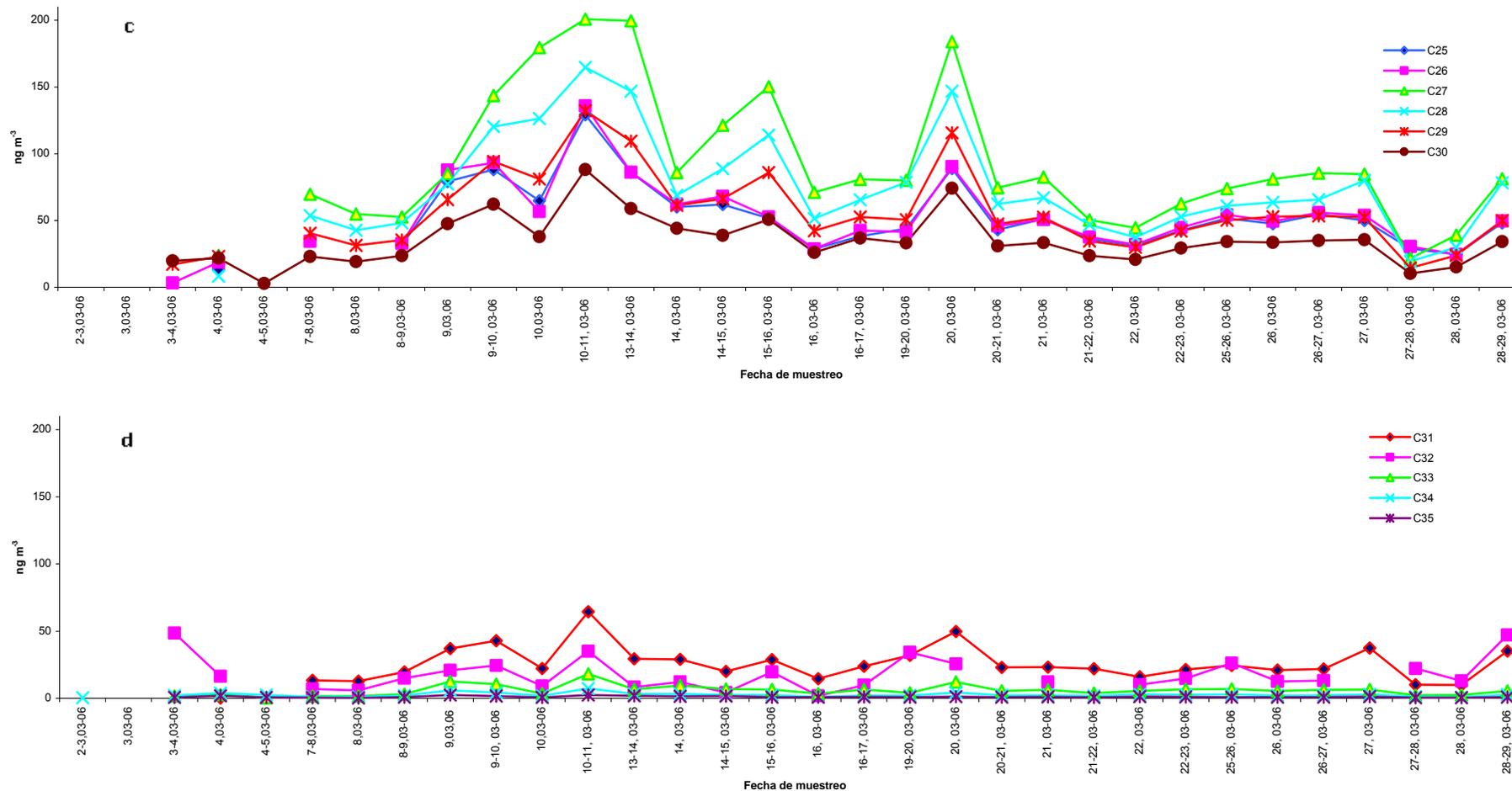
### 5.3. Comportamiento de n-alcanos en $T_0$ y $T_1$

Las figuras 16 y 17 ilustran el comportamiento temporal de los n-alcanos en  $T_0$  y  $T_1$  respectivamente. Es notoria la elevada concentración de aquellos alcanos de  $C_{25}$  a  $C_{30}$  en  $T_0$ . El peso molecular de los alcanos no fue variable que influyera en su distribución entre las fases gaseosa y particulada, ni tampoco sus presiones de vapor que son mayores que las de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (Apéndice E). Los n-alcanos tienden a estar en la fase gaseosa, en particular aquellos de  $C_{15}$  a  $C_{24}$ , que son más volátiles, más sin embargo también encontramos aquellos de  $C_{25}$  a  $C_{30}$ , en concentraciones considerables (Kavouras *et al.* 1999, Cincinelli *et al.* 2007), ya que su carácter no polar les da poca afinidad para adsorberse a las partículas, en comparación con los hidrocarburos aromáticos policíclicos de mayor peso que presentan cierta polaridad (Swartz *et al.* 2003), incrementando la preferencia para adsorberse a ellas (Hutzinger 1998).

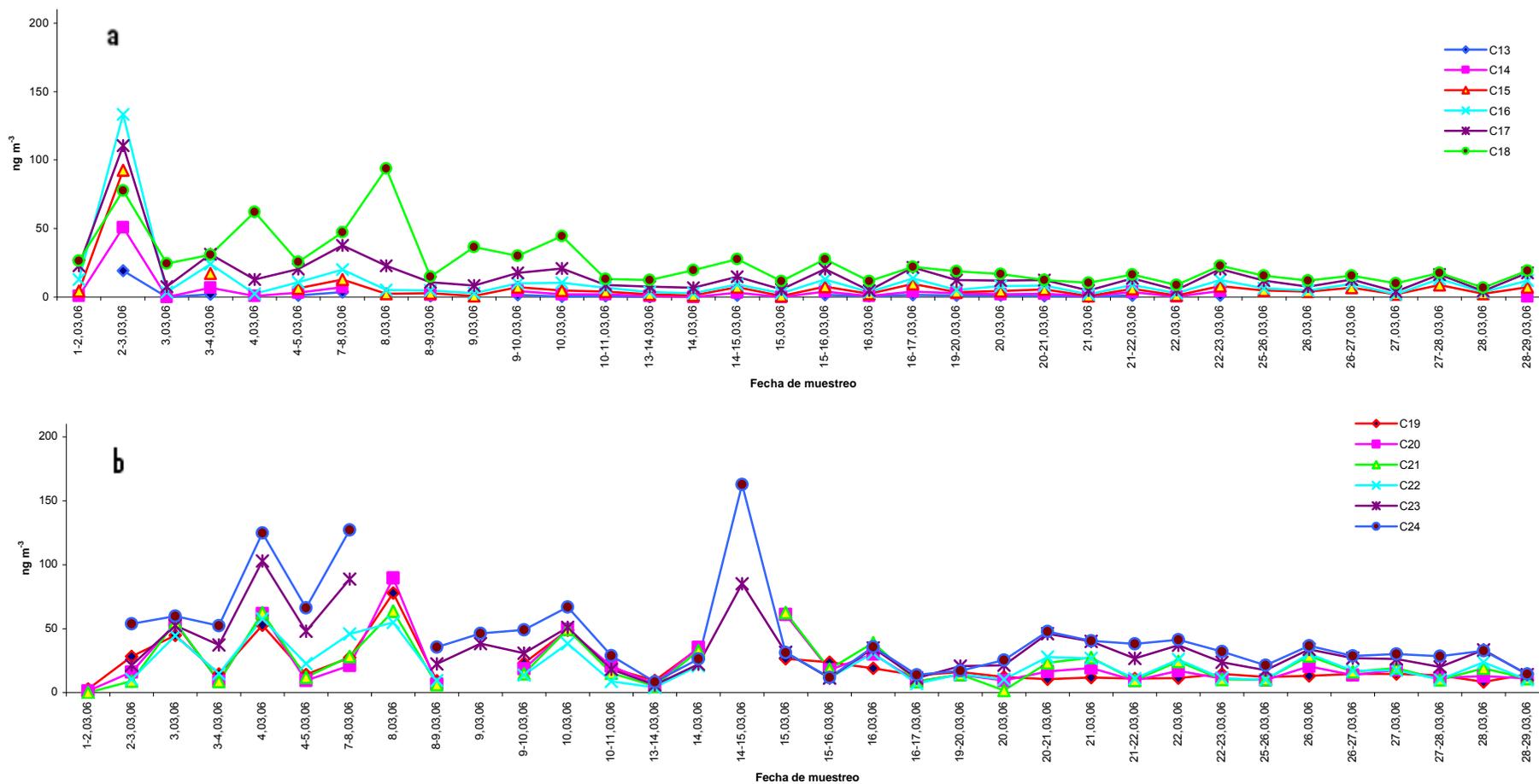
En ambos sitios, el  $C_{27}$ , fue el de mayor concentración, mientras que los menos abundantes fueron  $C_{13}$ ,  $C_{34}$  y  $C_{35}$  (Figuras 16 y 17). Además, en los dos sitios se



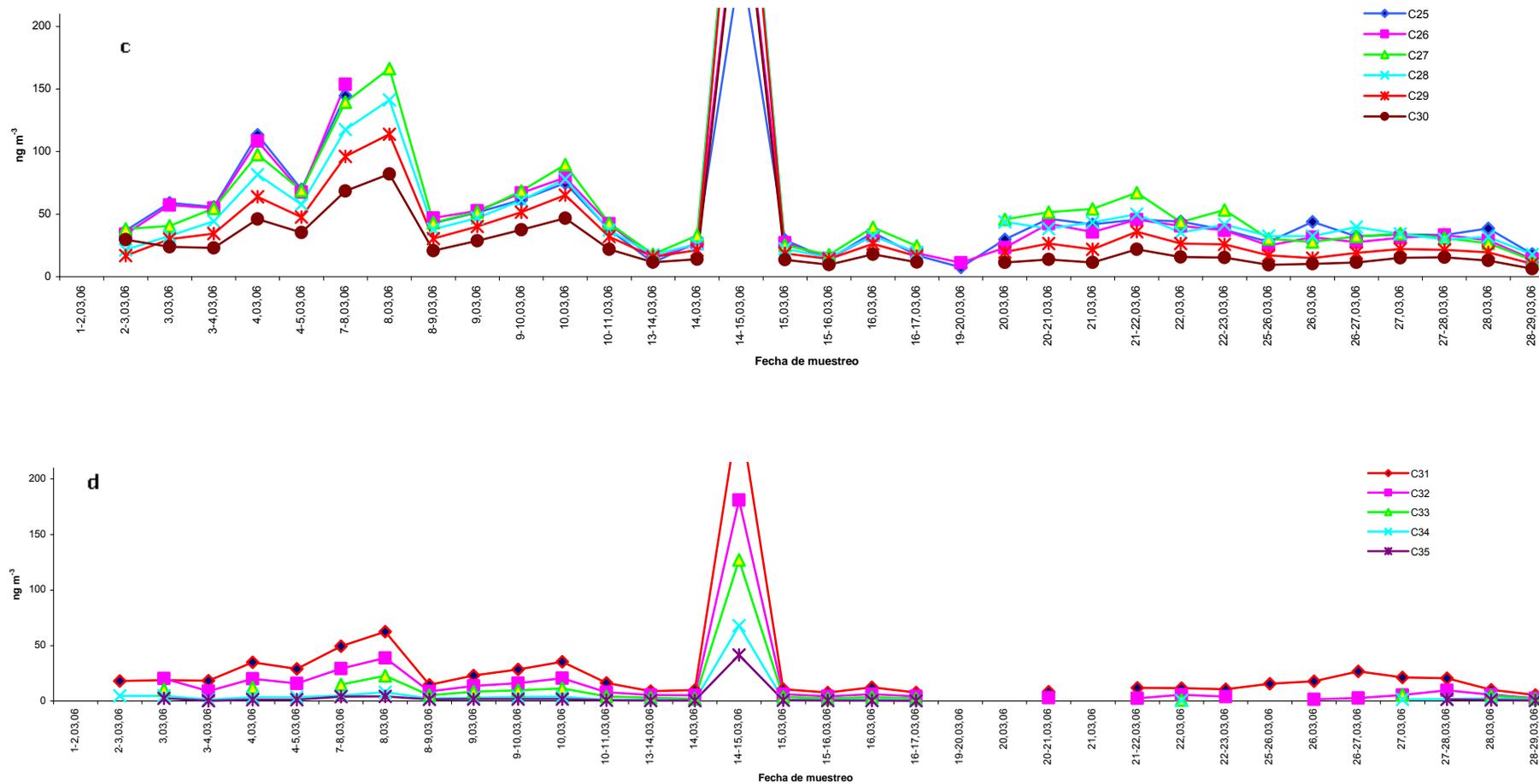
**Figura 16.** Series de tiempo de la concentración de la masa de n-alcenos en los muestreos realizados en  $T_0$  a)  $C_{13}$ - $C_{18}$  y b)  $C_{19}$ - $C_{24}$ .



**Figura 16.** Series de tiempo de la concentración de la masa de n-alcenos en los muestros realizados en  $T_0$  c)  $C_{25}$ - $C_{30}$  y d)  $C_{31}$ - $C_{35}$ .



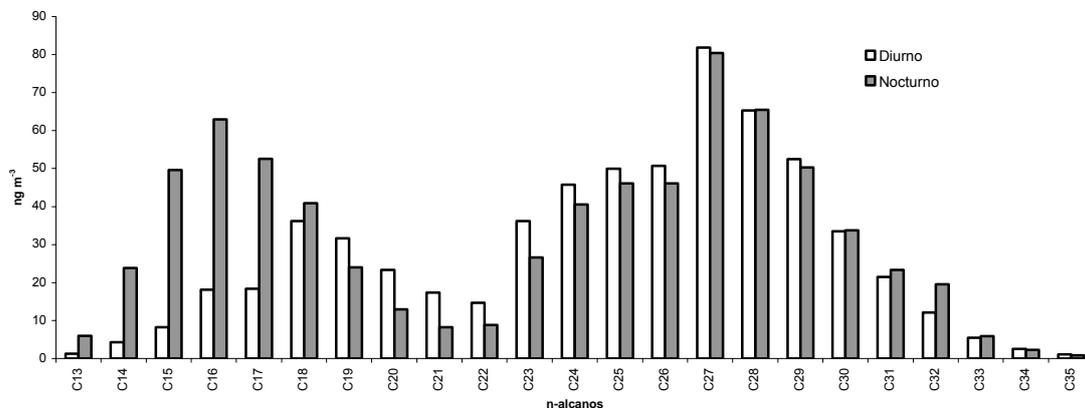
**Figura 17.** Series de tiempo de la concentración de la masa de n-alcenos en los muestreos realizados en T<sub>1</sub> a) C<sub>13</sub>-C<sub>18</sub> y b) C<sub>19</sub>-C<sub>24</sub>.



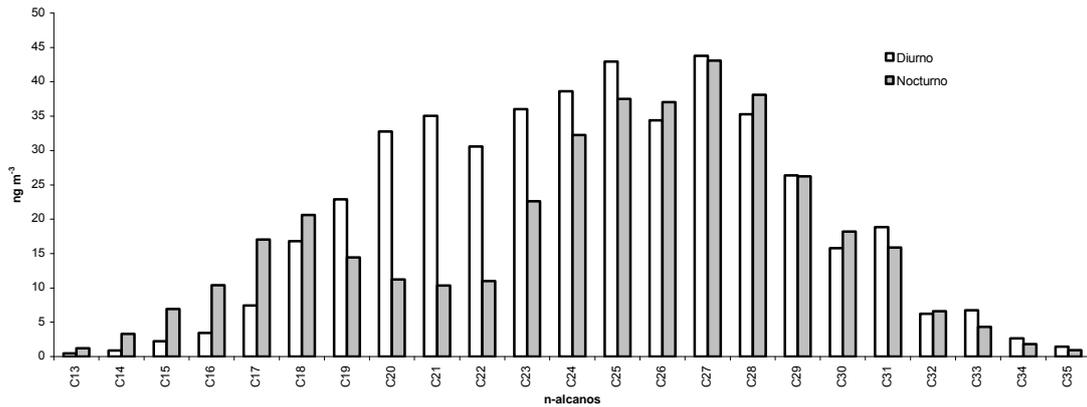
**Figura 17.** Series de tiempo de la concentración de la masa de n-alcenos en los muestreos realizados en T<sub>1</sub> c) C<sub>25</sub>-C<sub>30</sub> y d) C<sub>31</sub>-C<sub>35</sub>

observó que del C<sub>13</sub> al C<sub>17</sub> presentaron mayor concentración durante la noche ( $p < 0.05$ ) (Tabla VII) sugiriendo reacciones de fotodescomposición durante el día probablemente a través del ataque del radical hidroxilo, principalmente (Atkinson 1990, Finlayson-Pitts y Pitts 2000, Atkinson y Arey 2003, Tsapakis y Stephanou 2003, Seinfeld y Pandis 1998). Sin embargo, del C<sub>19</sub> al C<sub>22</sub> en T<sub>0</sub> y del C<sub>20</sub> al C<sub>23</sub> en T<sub>1</sub>, mayores concentraciones durante el día fueron observadas, probablemente debido a las emisiones de la combustión incompleta de gasolina y diesel (Cincinelli *et al.* 2003).

Por otra parte se observó que durante la noche del 14-15 marzo, se presentaron elevadas concentraciones en T<sub>1</sub> para los compuestos de C<sub>25</sub> a C<sub>30</sub>, las cuales pueden ser atribuibles al reencarpetamiento de la carretera realizado en ese lugar a algunos cientos de metros del sitio de muestro. Para el caso de los n-alcenos del C<sub>24</sub> al C<sub>35</sub> no se observó diferencia entre las concentraciones durante los periodos de muestro ( $p > 0.05$ ) (Tabla VII). Las concentraciones del C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub> tanto en el día como en la noche fueron mayores en T<sub>0</sub> respecto a T<sub>1</sub> ( $p < 0.02$ ), para los demás n-alcenos no se observaron diferencias entre los sitios. Lo que implica mayores emisiones de fuentes primarias de combustión incompleta antrópicas en T<sub>0</sub>.



**Figura 18.** Medianas de las concentraciones de n-alcenos en ng m<sup>-3</sup> en T<sub>0</sub>. Los intervalos del 10 y 90 percentil se encuentran en la tabla VII.



**Figura 19.** Medianas de las concentraciones de n-alcenos en  $\text{ng m}^{-3}$  en  $T_1$ . Los intervalos del 10 y 90 percentil se encuentran en la tabla VII.

#### 5.4. Fuentes de emisión de hidrocarburos aromáticos policíclicos y de n-alcenos

Algunos estudios han empleado ciertas relaciones entre hidrocarburos aromáticos policíclicos específicos para adjudicar fuentes de emisión. De esta forma, la relación fluoranteno / (fluoranteno + pireno) para  $T_1$ , igual a 0.4 durante el día y 0.32 durante la noche, y en  $T_0$ , igual a 0.48 y 0.46 en el día y en la noche, respectivamente, indican una emisión antrópica cuya relación para la combustión de gasolina es de 0.44 y para diesel de 0.39 (Yunker *et al.* 2002, Cincinelli *et al.* 2007). Por otra parte se ha encontrado que los vehículos con motor a diesel son fuente importante de emisión de estos hidrocarburos aromáticos policíclicos en fase gas (Schauer *et al.* 1999, de Abrantes *et al.* 2004).

Los n-alcenos determinados en este estudio en fase gas presentan un índice preferente de carbón con valor de 1.05 para  $T_0$ , y de 1.12 para  $T_1$ , lo que resalta la importancia de las emisiones antrópicas de la combustión de gasolina y diesel, además, del índice preferente de carbón para n-alcenos de origen petrogénico,  $\text{IPC}_2$ , utilizado para evaluar el origen antrópico de los n-alcenos, donde para  $T_0$  fue de 1.12 y para  $T_1$  1.24 (Cincinelli *et al.* 2007).

**Tabla VII.** Comparación de las medianas de los n-alcenos ( $\text{ng m}^{-3}$ ) durante marzo del 2006 entre los períodos diurno y nocturno de ambos sitios.

	<b>T<sub>0</sub> diurno (10, 90 percentil)</b>	<b>T<sub>0</sub> nocturno (10, 90 percentil)</b>	<b>p-level</b>	<b>T<sub>1</sub> diurno (10, 90 percentil)</b>	<b>T<sub>1</sub> nocturno (10, 90 percentil)</b>	<b>p-level</b>
<b>C13</b>	1.3 (0.04, 1.69)	<b>6.0</b> (2.84, 16.69)	<b>0.000</b>	0.4 (0.22, 0.93)	<b>1.2</b> (0.70, 2.96)	<b>0.016</b>
<b>C14</b>	4.2 (2.03, 5.94)	<b>23.8</b> (12.82, 51.18)	<b>0.000</b>	0.9 (0.14, 1.96)	<b>3.3</b> (0.73, 6.97)	<b>0.002</b>
<b>C15</b>	8.3 (4.21, 10.23)	<b>49.6</b> (20.84, 88.25)	<b>0.000</b>	2.2 (0.93, 4.53)	<b>6.9</b> (3.69, 13.18)	<b>0.000</b>
<b>C16</b>	18.1 (12.50, 23.84)	<b>63.0</b> (19.83, 95.54)	<b>0.000</b>	3.4 (2.30, 7.10)	<b>10.4</b> (5.19, 20.49)	<b>0.000</b>
<b>C17</b>	18.4 (14.51, 26.52)	<b>52.6</b> (19.67, 71.67)	<b>0.000</b>	7.5 (4.66, 18.60)	<b>17.1</b> (10.59, 32.05)	<b>0.001</b>
<b>C18</b>	36.2 (26.77, 52.10)	40.9 (17.93, 52.0)	0.631	16.8 (9.10, 56.92)	20.6 (13.27, 32.51)	0.208
<b>C19</b>	<b>31.6</b> (20.18, 43.36)	24.0 (10.81, 33.40)	<b>0.033</b>	22.9 (11.51, 52.09)	14.5 (9.42, 24.55)	0.161
<b>C20</b>	<b>23.3</b> (14.19, 38.91)	12.9 (6.46, 19.37)	<b>0.000</b>	<b>32.8</b> (13.69, 61.71)	11.2 (6.71, 18.99)	<b>0.001</b>
<b>C21</b>	<b>17.4</b> (10.64, 28.68)	8.2 (6.73, 13.53)	<b>0.000</b>	<b>35.1</b> (19.09, 62.60)	10.3 (6.04, 19.46)	<b>0.000</b>
<b>C22</b>	<b>14.7</b> (11.97, 20.22)	8.8 (3.76, 14.15)	<b>0.000</b>	<b>30.6</b> (18.18, 52.83)	11.0 (8.25, 24.34)	<b>0.000</b>
<b>C23</b>	36.2 (19.91, 47.58)	26.6 (19.65, 51.85)	0.402	36.0 (23.09, 52.22)	22.6 (11.39, 55.45)	<b>0.025</b>
<b>C24</b>	45.8 (24.06, 65.61)	40.5 (27.78, 78.79)	0.921	38.6 (27.23, 65.48)	32.3 (13.50, 78.41)	0.347
<b>C25</b>	50.0 (24.80, 79.20)	46.1 (33.72, 87.18)	0.693	43.0 (29.50, 71.60)	37.5 (13.43, 84.80)	0.478
<b>C26</b>	50.7 (24.73, 87.77)	46.1 (31.92, 89.0)	0.906	34.4 (26.75, 74.82)	37.1 (14.31, 84.85)	0.893
<b>C27</b>	81.8 (39.65, 170.19)	80.5 (51.55, 175.03)	0.745	43.8 (26.99, 95.27)	43.1 (17.85, 90.12)	0.761
<b>C28</b>	65.3 (30.72, 121.90)	65.5 (47.52, 133.60)	0.458	35.3 (27.84, 80.51)	38.1 (17.74, 77.92)	0.676
<b>C29</b>	52.5 (24.47, 79.49)	50.3 (27.73, 100.35)	0.859	26.4 (18.96, 64.76)	26.2 (15.52, 65.02)	0.676
<b>C30</b>	33.5 (19.42, 47.32)	33.7 (17.05, 60.02)	0.866	15.8 (11.36, 46.51)	18.2 (9.57, 46.73)	0.939
<b>C31</b>	21.5 (10.18, 37.37)	23.4 (16.44, 39.0)	0.403	18.8 (10.11, 35.30)	15.9 (7.65, 35.17)	0.472
<b>C32</b>	12.1 (5.86, 20.77)	19.5 (7.38, 42.34)	0.082	6.2 (5.31, 20.52)	6.6 (2.66, 22.67)	0.353
<b>C33</b>	5.5 (2.39, 11.86)	5.8 (1.61, 8.01)	0.933	6.7 (20.2, 12.17)	4.3 (2.13, 37.25)	0.676
<b>C34</b>	2.5 (0.98, 4.17)	2.3 (1.13, 3.37)	0.808	2.6 (0.54, 4.77)	1.8 (0.80, 5.02)	0.931
<b>C35</b>	1.1 (0.44, 1.80)	0.8 (0.55, 1.67)	0.472	1.4 (0.49, 2.75)	0.9 (0.37, 3.74)	0.356
<b>Σn-alc</b>	563.5 (387.9, 891.4)	663.3 (461.6, 1093.9)	0.150	411.7 (335.8, 1003.1)	385.6 (172.9, 870.4)	0.263

Σn-alc= Medianas de la suma de n-C<sub>13</sub> a n-C<sub>35</sub>

Lo anterior confirma que las fuentes antrópicas contribuyen en gran medida en la formación de éstos compuestos, además, no se encontró una contribución significativa de los n-alcanos de origen biogénico evaluado por el IPC<sub>3</sub> con valor de 1.0 para T<sub>0</sub> y de 0.95 para T<sub>1</sub> (Kavouras *et al.* 1999, Schauer *et al.* 1999).

### 5.5. Comparación de hidrocarburos aromáticos policíclicos y de n-alcanos con otros estudios

**Tabla VIII.** Comparación de hidrocarburos aromáticos policíclicos en ng m<sup>-3</sup> en fase gaseosa con otros estudios.

	T <sub>0</sub> <sup>a</sup> Mediana (10, 90 percentil)	T <sub>1</sub> <sup>a</sup> Mediana (10, 90 percentil)	Korea <sup>b</sup> Promedio	Rome <sup>c</sup> Promedio	Estados Unidos <sup>d</sup> Promedio	China <sup>e</sup> Promedio
acenaftileno	7.96 (1.2, 14.06)	2.63 (1.50, 7.83)	7.26±9.42	39±18	N.D.	3.9±3.5
acenafteno	1.72 (0.54, 2.94)	0.34 (0.15, 0.51)	3.14±3.18	57±20	1.38±1.09	0.8±0.5
fluoreno	5.43 (2.15, 8.16)	2.75 (1.49, 3.25)	6.20±5.30	18±8	2.13±2.07	22.0±8.8
fenantreno	11.39 (6.28 , 16.38)	6.77 (3.44, 24.92)	15.03±10.6 9	71±22	3.55±2.57	196±92
antraceno	1.16 (0.56, 1.84)	0.99 (0.47, 3.69)	2.52±2.96	5.6±1.9	0.27±0.26	29.8±15.4
fluoreno	2.04 1.10, 2.99	1.60 (1.14, 2.57)	5.83±4.08	18±9	0.54±0.24	35.4±19.7
pireno	2.35 (1.21, 3.74)	2.48 (1.31, 4.06)	10.31±9.73	7.6±6	0.68±0.43	21.2±11.3
benzo[a] antraceno	N.D.	N.D.	0.80±0.60	0.4±01	0.04±0.07	0.6±0.4
criseno + trifenileno	N.D.	N.D.	0.84±0.51*	0.5±0.2*	0.03±0.02*	0.8±0.5*

N.D. - es no determinado, \* - valor solo del criseno, <sup>a</sup> Nuestro estudio (2006), <sup>b</sup> Park *et al.* (2002), <sup>c</sup> Possanzini *et al.* (2004), <sup>d</sup> Eiguren-Fernandez *et al.* (2007), <sup>e</sup> Li *et al.* (2006).

La Tabla VIII ilustra la comparación de la concentración de los hidrocarburos de este estudio con otras ciudades del mundo; Considerando las medianas y los percentiles el fenantreno, es el hidrocarburo aromático policíclico de mayor abundancia en fase gas y en concentraciones comparables con Korea y Estados Unidos y menores a las

reportadas en Roma y China. Acenaftileno y acenafteno fueron semejantes a las descritas en Estados Unidos y China y menores a aquellas en Korea y Roma. Para Fluoreno se encontró similitud con los estudios en Korea y Estados Unidos, mismas que resultaron menores a las de Roma y China. Pireno y Fluoranteno presentaron menores cantidades respecto a Korea, Roma y China y mayores que Estados Unidos. Los valores reportados en este estudio para benzo[a]antraceno y criseno + trifenileno fueron menores a los reportados por todas las ciudades descritas. La distribución de  $C_{13}$  a  $C_{22}$  en  $T_0$  (Figura 16), fue similar a la observada en Italia (Cincinelli *et al.* 2007), donde ambos sitios son urbanos. Similarmente el comportamiento de  $C_{19}$  a  $C_{30}$  (Figuras 16 y 17) fue semejante al estudio realizado en Chile (Kavouras *et al.* 1999).

Las medianas de las sumas de n-alcanos ( $\text{ng m}^{-3}$ ) en  $T_0$  ( $\Sigma n\text{-alc}$ ) fue  $563.5 \text{ ng m}^{-3}$  durante el día y  $663 \text{ ng m}^{-3}$  durante la noche, siendo estadísticamente similares ( $p > 0.05$ ) (Tabla VII). Lo mismo ocurrió para  $T_1$ , donde los  $411.7 \text{ ng m}^{-3}$  durante el día y los  $385.6 \text{ ng m}^{-3}$  en el muestreo nocturno no fueron diferentes. Estos valores son superiores a las concentraciones de n-alcanos en fase particulada ( $36.7$  a  $205 \text{ ng m}^{-3}$ ) y gaseosa ( $170$  a  $282 \text{ ng m}^{-3}$ ) en Italia (Cincinelli *et al.* 2003, 2007). El estudio realizado para n-alcanos en fase gas en Santiago de Chile (Kavouras *et al.* 1999) (Tabla IX), reporta concentraciones para de  $C_{16}$  a  $C_{21}$  menores a las encontradas tanto en  $T_0$  como en  $T_1$ , para  $C_{22}$  hay un comportamiento similar al encontrado en  $T_1$  y mayor con respecto a  $T_0$ . Por otra parte los n-alcanos de  $C_{23}$  a  $C_{28}$  están en mayor cantidad con respecto a los dos sitios de este estudio, para  $C_{29}$  y  $C_{31}$  presentan similar contribución a la fase gaseosa que la encontrada tanto en  $T_0$  como en  $T_1$ , la concentración reportada para  $C_{32}$  en Santiago fue similar a  $T_1$  y menor comparada con  $T_0$ . Por último, de  $C_{33}$  a  $C_{35}$  hay mayores concentraciones de estos en Santiago que los reportados en este estudio.

**Tabla IX.** Comparación de n-alcános en ng m<sup>-3</sup> en fase gaseosa con Santiago de Chile.

	<b>T<sub>0</sub><sup>a</sup></b> <b>Mediana</b> <b>(10, 90 percentil)</b>	<b>T<sub>1</sub><sup>a</sup></b> <b>Mediana</b> <b>(10,90 percentil )</b>	<b>Santiago<sup>b</sup></b> <b>(min-max)</b>
<b>C<sub>13</sub></b>	6.0(2.8, 16.7)	1.2(0.7, 3.0)	N.D.
<b>C<sub>14</sub></b>	23.8(12.8, 51.2)	3.3(0.7, 7.0)	N.D.
<b>C<sub>15</sub></b>	49.6(20.8, 88.3)	6.9(3.7, 13.2)	N.D.
<b>C<sub>16</sub></b>	63.0(19.8, 95.5)	10.4(5.2, 20.5)	1.05-5.05
<b>C<sub>17</sub></b>	52.6(19.7, 71.7)	17.1(10.6, 32.1)	1.10-8.11
<b>C<sub>18</sub></b>	40.9(17.9, 52.0)	20.6(13.3, 32.5)	1.50-9.73
<b>C<sub>19</sub></b>	31.6(20.2, 43.4)	22.9(11.5, 52.1)	1.85-13.35
<b>C<sub>20</sub></b>	23.3(14.2, 38.9)	32.8(13.7, 61.7)	2.25-19.63
<b>C<sub>21</sub></b>	17.4(10.6, 28.7)	35.1(19.1, 62.6)	10.13-16.36
<b>C<sub>22</sub></b>	14.7(11.97, 20.22)	30.6(18.2, 52.8)	28.53-68.73
<b>C<sub>23</sub></b>	36.2(19.9, 47.6)	36.0(23.1, 52.2)	40.50-75.68
<b>C<sub>24</sub></b>	45.8(24.1, 65.6)	38.6(27.2, 65.5)	45.36-111.25
<b>C<sub>25</sub></b>	50.0(24.8, 79.2)	43.0(29.5, 71.6)	54.25-132.18
<b>C<sub>26</sub></b>	50.7(24.7, 87.8)	37.1(14.3, 84.9)	58.63-134
<b>C<sub>27</sub></b>	81.8(39.6, 170.2)	43.8(27, 95.3)	58.09-139.74
<b>C<sub>28</sub></b>	65.3(30.7, 121.9)	38.1(17.7, 77.9)	43.59-105.45
<b>C<sub>29</sub></b>	52.5(24.5, 79.5)	26.2(15.5, 65.0)	29.09-79.99
<b>C<sub>30</sub></b>	33.7(17.1, 60.0)	18.2(9.6, 46.7)	13.45-55.87
<b>C<sub>31</sub></b>	23.4(16.4, 39.0)	18.8(10.1, 35.3)	2.51-41.97
<b>C<sub>32</sub></b>	19.5(7.4, 42.3)	6.2(5.3, 20.5)	0.01-25.1
<b>C<sub>33</sub></b>	5.8(1.6, 8.0)	6.7(2.2, 12.2)	0.01-15.19
<b>C<sub>34</sub></b>	2.3(1.1, 3.4)	2.6(0.5, 4.8)	0.01-33.99
<b>C<sub>35</sub></b>	1.1(0.4, 1.8)	1.4(0.5, 2.8)	0.01-4.56

N.D.- No determinado, <sup>a</sup> Este estudio (2006), <sup>b</sup> Kavouras *et al.* (1999)

## VI. Conclusiones

- Por vez primera en México se mostró que la fase gaseosa del aerosol atmosférico es abundante en hidrocarburos aromáticos policíclicos de peso molecular menor a  $228 \text{ g mol}^{-1}$ , cuya distribución se encuentra relacionada con sus presiones de vapor, mientras que para el caso de los n-alcános, la abundancia en la fase gaseosa fue independiente del peso molecular.
- El fenantreno fue el hidrocarburo aromático policíclico más abundante en ambos períodos y en ambos sitios, seguido del acenaftileno y del fluoreno.
- Al comparar los muestreos diurno y nocturno en  $T_0$ , se observó mayor concentración de acenaftileno, acenafteno y fluoreno en el período nocturno ( $p < 0.02$ ). Para los demás compuestos no hubo diferencia entre los dos períodos ( $p < 0.05$ ). En el caso de  $T_1$  el acenaftileno, acenafteno y fluoreno tuvieron similar comportamiento a  $T_0$ , con mayores concentraciones durante la noche ( $p < 0.01$ ), sin embargo, mayores concentraciones durante el día fueron observadas para el fluoranteno y el pireno ( $p < 0.05$ ).
- Se observaron menores concentraciones durante el día tanto en  $T_0$  como en  $T_1$  para acenaftileno, con una reducción del 90 % y 85 %, para el acenafteno del 81 % y 79 %, para el fluoreno del 52 % y del 67 % y para el fenantreno del 17 % y del 13 %, respectivamente. Dicha reducción se debe probablemente a reacciones fotoquímicas, donde la cantidad de agentes oxidantes y la luz estén involucradas.
- La mayor concentración de alcanos en  $T_0$  se observó de  $C_{13}$  a  $C_{18}$  y de  $C_{25}$  a  $C_{30}$  mientras que los menos abundantes fueron de  $C_{30}$  a  $C_{35}$ , este tipo de comportamiento bimodal se ha observado en otros sitios urbanos. Para el sitio  $T_1$  la mayor abundancia fue de  $C_{25}$  a  $C_{30}$  y la menor de  $C_{30}$  a  $C_{35}$ . En ambos sitios, el  $C_{27}$  fue el de mayor concentración, mientras que los menos abundantes fueron  $C_{13}$ ,  $C_{34}$  y  $C_{35}$ .
- En los dos sitios se observó que del  $C_{13}$  al  $C_{17}$  presentaron mayor concentración

durante la noche ( $p < 0.05$ ), sugiriendo fotoinestabilidad.

- La relación fluoranteno / (fluoranteno + pireno) = 0.4 para  $T_1$  durante el día y de 0.32 durante la noche y en  $T_0$  de 0.48 y 0.46 para los muestreos diurno y nocturno, fueron similares al 0.44 y 0.39 establecidos como índices de la emisión de vehículos que usan gasolina y diesel respectivamente.

- Los n-alcanos determinados en este estudio presentan un índice preferente de carbón,  $CPI_1$ , con valor de 1.05 para  $T_0$ , y de 1.12 para  $T_1$ , lo que resalta la importancia de las emisiones antrópicas de la combustión de gasolina y diesel. Similares resultados fueron obtenidos para el índice preferente para n-alcanos de origen petrogénico,  $IPC_2$ , confirmando la misma fuente. No se encontró contribución significativa debida a los n-alcanos emitidos de forma natural por las plantas, evaluado por el  $IPC_3$  dando para  $T_0$  un valor de 1.0 y para  $T_1$  de 0.95.

### Recomendaciones

Se deberá realizar un estudio donde se analicen los hidrocarburos aromáticos policíclicos y n-alcanos en la fase particulada del aerosol atmosférico, para calcular los porcentajes de distribución en cada fase, ya que como quedo de manifiesto en el presente trabajo se esta subestimando la concentración de estos contaminantes en el aire, e integrar la asociación con los contaminantes criterio y las variables meteorológicas.

## VIII . Bibliografía

Aceves M. y Grimalt O. J. (1993). Large and small particle size screening of organic compounds in urban air. *Atmos. Environ.*, 278, No. 2, 251-263.

Amador-Muñoz Omar. (2003). Tesis de maestría: Estudio de los hidrocarburos aromáticos políclicos adsorbidos a las aeropartículas  $\leq 10 \mu\text{m}$  del suroeste de la ciudad de México. UNAM, Programa de maestría y doctorado en ciencias químicas. 189 p.

Arey J., Zielinska B., Atkinson R., Winer M. A., Ramdahl T. y Pitts N. J. Jr (1986). The formation of nitro-PAH from the gas-phase reactions of fluoranthene and pyrene with the OH radical in the presence of  $\text{NO}_x$ . *Atmos. Environ.*, 20, 2339-2345.

Arey J., Harger W. P., Detlev H. y Atkinson R. (1992). Bioassay-direct fractionation of mutagenic PAH atmospheric photooxidation products and ambient particulate extracts. *Mutat. Res.*, 281, 67-72.

Atkinson R. (1990). Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: A Review. *Atmos. Environ.* 24A, 1-41.

Atkinson R. y Arey J. (2003). Atmospheric degradation of volatile organic compounds. *Chem. Rev.* 103, 4605-4638.

ATSDR (1995). *Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. U.S. Department of Health and Human Services. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, 487 p. ([www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp69.html](http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp69.html))

Avino P., Brocco D., Lepore L., y Ventrone I. (2000). Fundamental aspect of carbonaceous particulate measurements in the study of air particulate measurements in the study of air pollution in urban area. *Air Pollution VIII*. Eds: J.W.S. Longhurst., Bribbia C.A., Power H., WIT Press, G.B., pp. 301-309.

Azevedo de A. D., Moreira S. L. y de Siquiera S. D. (1999). Composition of extractable organic matter in aerosols from urban areas of Rio de Janeiro city, Brazil. *Atmos. Environ.* 33, 4987-5001.

- Báez P.A, Belmont D. R, García M. R, Torres B. M.C. y Padilla G. H. (2006). Rainwater chemical composition at two sites in Central Mexico. *Atmos. Res.* 80, 67-85.
- Bamford A. H. y Baker E. J. (2003). Nitro-polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations and sources in urban and suburban region. *Atmos. Environ.* 37, 2077-2091.
- Baron A. P. y Willeke K. (2001). *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications*. 2th. Edit. John Wiley and Sons, Inc. USA, 1131 p.
- Borrás E. y Tortajada L.A. (2007). Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric aerosols by gas chromatography-mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 583, 266-276.
- Boström C-E, Gerde P., Hanberg A., Jernström B., Johansson C., Kyrklund T., Rannug A., Törnqvist M., Victorin K. y Westerholm R. (2002). Cancer risk assesment, indicators, and guidelines for polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air, *Environmental Health Perspectives*, vol. 110.
- Bull A. (2003). *Congestión de tránsito. El problema y como enfrentarlo*, Naciones Unidas, Santiago de Chile, 190 p.
- CENAM (2008). Guía técnica sobre trazabilidad e incertidumbre en los servicios de calibración de recipientes volumétricos por el método volumétrico. Centro Nacional de Metrología, México.
- Chow C. J., Watson G. J., Edgerton A. S., and Vega E. (2002). Chemical Composition of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> in Mexico City during winter 1997. *Sci. Tot. Env.* 287, 177-201.
- Chuang C. J., Hannan W. S. y Wilson K. N. (1987). Field comparison of polyurethane foam and XAD-2 resin for air sampling for polynuclear aromatic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.* 21, 798-804.
- Cincinelli A., Mandorlo S., Dickhut M. R. y Lepri L. (2003). Particulate organic compounds in the atmosphere surrounding an industrialized area of Prato (Italy). *Atmos. Environ.* 37, 3125-3133.
- Cincinelli A., Del Bubba M., Martinelli T., Gambaro A. y Lepri L. (2007). Gas-particle concentration and distribution of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in the

atmosphere of Prato (Italy). *Chemos.*, 68, 472-478.

CITAC/EUROCHEM (2002). *Guide to Quality in Analytical Chemistry*. An aid to accreditation. 57 p.

(<http://www.eurachem.org/guides/CITAC%20EURACHEM%20GUIDE.pdf>)

Claxton D. L., Matthews P. P. y Warren H. S. (2004). The genotoxicity of ambient outdoor air, a review: Salmonella mutagenicity. *Mutat. Res.*, 567, 347-399.

de Abrantes R., De Assunção J. V. y Pesquero C. R. (2004). Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from light-duty diesel vehicles exhaust. *Atmos. Environ.*, 38, 1631-1640.

de Kok T. M. C. M., Drieste H. A. L., Hogervorst J. G. F. y Briedé J. J. (2006). Toxicological assessment of ambient and traffic-related particulate matter: A review of recent studies. *Mutat. Res.*, 613, 103-122.

DEH (1999). *Technical Report No. 2: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Australia*. Australian Government. Department of the Environment and Heritage: ([www.deh.gov.au/index.html](http://www.deh.gov.au/index.html)).

Domínguez-Taylor P., Ruiz-Suárez L.G., Rosas-Perez I., Hernández-Solís J.M., Steinbrecher R. (2007). Monoterpene and isoprene emissions from typical tree species in forest around México City. *Atmos. Environ.* 41, 2707-2790.

Du Four V. A. , Janssen C. R. , Brits E. y Van Larebeke N. (2005). Genotoxic and mutagenic activity of environmental air samples from different rural, urban and industrial sites in Flanders, Belgium. *Mutat. Res.* 588, 106-117.

Eiguren-Fernandez A, Avol L. E., Thurairatman S., Hakami M., Froines R. J. y Miguel H. A. (2007). Seasonal influence on vapor- and particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations in school communities located in southern California. *Aerosol. Sci. Technol.*, 41, 438-446.

Enger E. D. y Smith B. F. (2006). *Environmental science: a study of interrelationships*, 10<sup>th</sup> ed. Ed. McGraw-Hill companies, Inc. N.Y., 476 p.

EPA, 1999. *Compendium of Methods for Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air*. 2th. ed. Compendium Method TO-13A, Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHS) in Ambient Air Using Gas Chromatography/ Mass Spectrometry (GC/MS).

EURACHEM 1998, Eurachem guide. The fitness for purpose of analytical methods. A laboratory guide to method validation and related topics. 75 pags. (<http://www.eurachem.org/guides/valid.pdf>)

Erdinger L., Dörr I., Dürr M., y Höpker K-A. (2004). Analysis of mutagenic activity of airborne particulate matter, standard reference materials and reference compounds using base pair-specific *Salmonella typhimurium* testes strains, *Mutat. Res.*, 564, 149-157.

Finlayson-Pitts J. B. y Pitts N. J. Jr. (2000). *Chemistry Of The Upper And Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications*. Academic Press, EUA, 969 p.

Gábelová A., Valovicová Z., Horváthová E., Slamenóva D., Binková B., Srám R. J., y Farmer P. B. (2004). Genotoxicity of environmental air pollution in three European cities: Prague, Kosice and Sofia, *Mutat. Res.* 563, 46-59.

Gray R., Reinoso J., Diaz C. Q. y Applegate H. G. (1989); *Vehicular Trafficc and Air Pollution in El Paso- Cd. Juarez, Texas* Western Press, The University of Texas at El paso, El Paso, Texas. 68 p

Guiochon G. A. y Beaver L. A. (2004). Progress and future of instrumental analytical chemistry applied to the environment, *Anal. Chim. Acta*, 524, 1-14.

Guo H, Lee S.C., Ho K.F., Wand X.M. y Zou S.C. (2003). Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air of Hong Kong. *Atmos. Environ.*, 37, 5307-5317.

Hutzinger O. (1998). *The Handbook of Environmental Chemistry; vol. 3, Anthropogenic Compounds. Part I*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Alemania, 412 p.

IARC (1987). IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risk to human. Overall evaluation of carcinogenicity: An updating of IARC monographs, vol. 1-42. Supplement 7, UK. (<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/suppl7/suppl7.pdf>).

INE (2003) *Programa para mejorar la calidad del aire de ZMVM 2002-2010*, Instituto Nacional de Ecología ([www.ine.gob.mx](http://www.ine.gob.mx)).

INEGI (2004) (<http://www.inegi.org.mx/inegi/default.aspx?s=est&c=16807>)

Kavouras I. G., Lawrence J., Koutrakis P., Stephanou G. E., Oyola P. (1999). Measurement of particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons in Santiago de Chile: source reconciliation and evaluation of sampling artifacts. *Atmos. Environ.*, 33, 4977-4986.

Khanal O. y Shooter D. (2004). Qualitative analysis of organics in atmospheric particulates by headspace solid phase microextraction-GC/MS. *Atmos. Environ.*, 38, 6917-6925.

Li A., Schoonover M. T., Zou Q., Norlock F., Scheff A. P., y Wadden A. R. (2005). Polycyclic aromatic hydrocarbons in the air of ten Chicago area homes. National Urban Air Toxics Research Center. Research Report, No. 6.

Lippmann M. (2001). Estructura y función, Aparato respiratorio, cap 10., *Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo.*, Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. Ministerio de Trabajo y Asuntos sociales ([www.mtas.es/insht/EncOIT/Index.htm](http://www.mtas.es/insht/EncOIT/Index.htm)).

Marcazzan G. M., Vaccaro S., Valli G. y Vecchi R. (2001). Characterisation of PM10 and PM2.5 particulate matter in the ambient air of Milan (Italy). *Atmos. Environ.*, 35, 4639-4650.

Marchand N., Besombes J. L., Chevron N., Masclet P., Aymoz G. y Jaffrezo J. L. (2004). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the atmospheres of two French alpine valleys: sources and temporal patterns. *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 1167-1181.

Masclet P., Mouvier G. y Nikolaou K. (1986). Relative decay index and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Atmos. Environ.*, 20, 439-446.

Modey K. W., Pang Y., Eatough L. N. y Eatough J.D. (2001). Fine particulate (PM<sub>2.5</sub>) composition in Atlanta, USA: assessment of the particle concentrator-Brigham Young University organic sampling system, PC-BOSS, during the EPA supersite study. *Atmos.*

Environ., 35, 6493-6502.

Motelay M. A., Ollivon D., Gaban B., and Chevreuil M. (2003). Polycyclic aromatic hydrocarbons in bulk deposition at a suburban site: assessment by principal component analysis of the influence of meteorological parameters. *Atmos. Environ.*, 37, 3135-3146.

Mugica V., Vega E., Chow J., Reyes E., Sánchez G., Arriaga J. Egami R. y Watson J. (2001). Speciated non-methane organic compounds emissions from food cooking in Mexico. *Atmos. Environ.*, 35, 1729-1734.

NADF-09-AIRE-2006. Norma ambiental para el Distrito Federal, que establece los requisitos para elaborar el índice metropolitano de la calidad del aire. Secretaría del Medio Ambiente del Gobierno del Distrito Federal. Gaceta oficial del distrito federal. No. 141.

([www.sma.df.gob.mx/sma/links/download/archivos/noviembre06\\_29\\_141\\_imeca.pdf](http://www.sma.df.gob.mx/sma/links/download/archivos/noviembre06_29_141_imeca.pdf))

Neilson A. H. (1998). *The handbook of environmental chemistry. Introducción*. Vol. 3, Springer-Verag, Berlin Heidelberg.

NOM-020-SSA1-1993, Norma oficial mexicana, Salud ambiental. Criterio para evaluar el valor límite permisible para la concentración de ozono ( $O_3$ ) de la calidad del aire ambiente. Criterio para evaluar la calidad del aire.

NOM-021-SSA1-1993, Norma oficial mexicana, Salud ambiental. Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente con respecto al monóxido de carbono (CO). Valor permisible para la concentración de monóxido de carbono (CO) en el aire ambiente como medida de protección a la salud de la población.

NOM-022-SSA1-1993, Norma oficial mexicana, Salud ambiental. Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente, con respecto al bióxido de azufre ( $SO_2$ ). Valor normado para la concentración de bióxido de azufre ( $SO_2$ ) en el aire ambiente, como medida de protección a la salud de la población.

NOM-023-SSA1-1993, Norma oficial mexicana, Salud ambiental. Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente con respecto al bióxido de nitrógeno ( $NO_2$ ). Valor normado

para la concentración de bióxido de nitrógeno ( $\text{NO}_2$ ) en el aire ambiente como medida de protección a la salud de la población.

NOM-024-SSA-1993, Norma oficial mexicana, Salud ambiental. Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente con respecto a partículas suspendidas totales (PST). Valor permisible para la concentración de partículas suspendidas totales (PST) en el aire ambiente como medida de protección a la salud de la población.

NOM-025-SSA1-1993. Norma oficial mexicana, Salud ambiental. Criterios para evaluar el valor límite permisible para la concentración de material particulado. Valor límite permisible para la concentración de partículas suspendidas totales PST, partículas menores de 10 micrómetros  $\text{PM}_{10}$  y partículas menores de 2.5 micrómetros  $\text{PM}_{2.5}$  de la calidad del aire ambiente. Criterios para la calidad del aire. Secretaria de Salud. Diario Oficial de la Federación 2005.

NOM-026-SSA1-1993. Norma oficial mexicana, Salud ambiental. Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente, con respecto al plomo (Pb). Valor normado para la concentración de plomo (Pb) en el aire ambiente, como medida de protección a la salud de la población.

NOM-035-SEMARNAT-1993. Norma oficial mexicana NOM-035-ECOL-1993, que establece los métodos de medición para determinar la concentración de partículas suspendidas totales en el aire ambiente y el procedimiento para la calibración de los equipos de medición. Secretaria del Medio Ambiente y Recursos Naturales. Diario Oficial de la Federación.

[www.semarnat.gob.mx/leyesynormas/Normas%20Oficiales%20Mexicanas%20vigentes/CNV-035.pdf](http://www.semarnat.gob.mx/leyesynormas/Normas%20Oficiales%20Mexicanas%20vigentes/CNV-035.pdf).

Pandit G. G., Srivastava P.K., Sharma S. y Sahu S. K. (2002). Monitoring of persistent organic pollutants (POPs) in aerosols using HPLC. J. Liq. Chrom. Technol., 25, 1271-1281.

Park S. S., Kim J. Y. y Kang H. C. (2002). Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Seoul, Korea. Atmos. Environ., 36, 2917-2924.

- Pfeffer H. U. y Bruckman P. (2001). Control de la contaminación ambiental: *Vigilancia de la calidad atmosférica*. En: *Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo*, Organización Internacional del Trabajo, Ministerio de salud en el trabajo, España, 3ra ed. Vol. II Capítulo 55 (<http://www.mtas.es/es/publica/enciclo/default.htm>)
- Possanzini M. V., Gigliucci P., Concetta T. M. y Cecinato A. (2004). Determination of phase-distributed PAH in Rome ambient air by denuder/GC-MS method, *Atmos. Environ.*, 38, 1727-1734.
- Querol X., Pey J., Minguillón M.C., Pérez N., Alastuey A., Viana M., Moreno T., Bernabé R. M., Blanco S., Cárdenas B., Vega E., Sosa G., Escalona S., Ruiz H., y Artiñano B. (2008). PM speciation and sources in Mexico during the MILAGRO-2006 campaign. *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 111-128.
- Raga G.B., Braumgardner D., Castro T., Martínez-Arroyo A. y Navarro-Gonzalez (2001) Mexico City air quality: a qualitative review of gas and aerosol measurements (1960–2000). *Atmos. Environ.*, 35, 4041-4058.
- Ravindra K., Sokhi R. y Van Grieken R. (2008). Review of a Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. *Atmos. Environ.*, 42, 2895-2921.
- Saldarriaga H., Villalobos R., Solano G., Amador O., Gaspariano R., Palma R. y Munive Z. (2008). Aliphatic, polycyclic aromatic hydrocarbons and nitrate-polycyclic aromatic hydrocarbons in PM<sub>10</sub> in southwestern México city. *Polyc. Arom. Comp.*, 28, 578-597.
- Schauer J. J., Kleeman J. M., Cass R. G. y Simoneit R. T. B. (1999) Measurement of emissions from air pollution sources. 2. C<sub>1</sub> through C<sub>30</sub> organic compounds from medium duty diesel trucks. *Environ. Sci. Technol.* 33, 1578-1587.
- Schwela D. y Goelzer B. (2001). Control de la contaminación ambiental: *Gestión de la contaminación ambiental*. En: *Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo*, Organización Internacional del Trabajo, Ministerio de salud en el trabajo, España, 3ra ed. Vol. II, Capítulo 55. (<http://www.mtas.es/es/publica/enciclo/default.htm>).
- Seinfeld H. J. y Pandis N. S. (1998). *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air*

*Pollution to Climate Change*, Ed. John Wiley & Sons, Inc. EUA, 1326 p.

Shaka H. y Saliba N.A. (2004). Concentration measurements and chemical composition of PM<sub>10-2.5</sub> at a coastal site in Beirut, Lebanon, *Atmos. Environ.*, 38, 523-531.

Sheldon L., Clayton A., Keever J., Perrit R., y Whitaker D. (1992). PTEAM: Monitoring of Phthalates and PAHs in Indoor and Outdoor Air Samples in Riverside, California. California environmental protection agency, Air resources board, Research Division, Final report., II, 120 p.

SMA (1996). *Programa para mejorar la calidad del aire en el Valle de México 1995-2000*. Secretaria del Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca, Secretaria de Salud, Gobierno del Estado de México, Departamento del Distrito Federal, 220 p.  
([www.sma.df.gob.mx/simat/programas\\_ambientales/anexo/proaire%201995-2000.pdf](http://www.sma.df.gob.mx/simat/programas_ambientales/anexo/proaire%201995-2000.pdf)).

SMA (1998). *Inventario de Emisiones de la Zona Metropolitana del Valle de México*. Secretaria del Medio Ambiente del Distrito Federal. 226 p.  
([www.sma.df.gob.mx/sma/links/download/archivos/inventario\\_de\\_emisiones\\_1998.pdf](http://www.sma.df.gob.mx/sma/links/download/archivos/inventario_de_emisiones_1998.pdf))

SMA (2004). *Inventario de Contaminantes Tóxicos del Aire en la ZMVM*. Gobierno del Distrito Federal, Secretaria del Medio Ambiente, 90 p.  
([http://www.sma.df.gob.mx/sma/links/download/archivos/inventario\\_emisiones\\_toxicos\\_zmcm\\_2004.pdf](http://www.sma.df.gob.mx/sma/links/download/archivos/inventario_emisiones_toxicos_zmcm_2004.pdf))

SMA (2006). *Inventario de Contaminantes Tóxicos de la Zona Metropolitana del Valle de México*. Gobierno del Distrito Federal, Secretaria del Medio Ambiente. 110 p.  
([http://www.sma.df.gob.mx/sma/links/download/archivos/ie06\\_tox\\_pw.pdf](http://www.sma.df.gob.mx/sma/links/download/archivos/ie06_tox_pw.pdf))

SIMAT (2004). *Informes Técnicos, Sistema de Monitoreo Atmosférico*, Secretaria del Medio Ambiente, Gobierno del Distrito Federal.  
(<http://www.sma.df.gob.mx/simat2/informaciontecnica/index.php?opcion=4&opciondifusion=2>)

So K. L., y Wang T. (2004). C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> non-methane hydrocarbons in subtropical Hong Kong: spatial-temporal variations, source-receptor relationships and photochemical reactivity. *Sci. Tot. Environ.* 328, 161-174.

Straif K., Baan R., Grosse Y., Secretan B., El Ghissassi F. Y Cogliano V. (2005). Carcinogenicity of polycyclic aromatic hydrocarbons, on the behalf of the IARC monograph Working Group.

Swartz E., Stockburger L. y Gundel L. (2003). Recovery of semivolatile organic compounds during sample preparation: Implications for characterization of airborne particulate matter. *Environ. Sci. Technol.* 37, 597-605.

Taga R., Tang N., Hattori T., Tamura K., Sakai S., Toriba A., Kizu R. y Hayakawa K. (2005). Direct-acting mutagenicity of extract of coal burning-derived particulates and contribution of nitropolycyclic aromatic hydrocarbons. *Mutat. Res.*, 581, 91-95.

Thornill D.A., De Foy B., Herndon S. C., Onach T. B., Wood E. C., Zavala M., Molina L.T., Gaffney J. S., Marley N.A. y Marr L.C. (2008). Spatial and temporal variability of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in México City. *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 3093-3105.

Tsapakis M. y Stephanou G. E. (2003). Collection of gas and particle semi-volatile organic compounds: use of an oxidant denuder to minimize polycyclic aromatic hydrocarbons degradation during high-volume air sampling. *Atmos. Environ.*, 37, 4935-4944.

Vasconcellos P. C., Zacarias D., Pires A. F. M., Pool S. C. y Carvalho R. F. L. (2003). Measurements of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particles from the metropolitan areas of Sao Paulo City, Brazil., *Atmos. Environ.*, 37, 3009-3018.

Villalobos-Pietrini R., Amador-Muñoz O., Waliszewski S., Hernández-Mena L., Munive-Colín Z., Gómez-Arroyo S., Bravo-Cabrera J. L y Frías Villegas A. (2006). Mutagenicity and polycyclic aromatic hydrocarbons associated with extractable organic matter from airborne particles  $\leq 10 \mu\text{m}$  in southwest Mexico City. *Atmos. Environ.*, 40, 5845-5857.

Wittmaack K. y Keck L. (2004). Thermodesorption of aerosol matter on multiple filters of different materials for a more detailed evaluation of sampling artifacts, *Atmos. Environ.*, 38, 5205-5215.

Yan J., Wang L., Fu P. P. y Yu H. (2004). Photomutagenicity of 16 polycyclic aromatic

hydrocarbons from the US EPA priority pollutant list. *Mutat. Res.*, 557, 99-108.

Yassi A. y Kjellström T. (2001). *Riesgos ambientales para la salud: Conexiones entre la salud ambiental y la salud en el trabajo*. En: *Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo*, Organización Internacional del Trabajo, Ministerio de salud en el trabajo, España, 3ra ed. Vol. II, Capítulo 53. (<http://www.mtas.es/es/publica/enciclo/default.htm>)

Yunker B. M., Macdonald W. R., Vingarzan R., Mitchell H. R., Goyette D. y Silvestre S. (2002). PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicator of PAH source and composition. *Org. Geochem.*, 33, 489-515.

Zhao X., Wan Z., Zhu H. y Chen R. (2003). The carcinogenic potential of extractable organic matter from urban airborne particles in Shanghai, China. *Mutat. Res.*, 540, 107-117.

Zhao W. H., Barger W.M., Ma. H. J.K., Castronova V. y Ma Y. C. J. (2004). Effects of exposure to diesel exhaust particles (DEP) on pulmonary metabolic activation of mutagenic agents. *Mutat. Res.* 564, 103-113.

Zheng M., Fang M., Wang F. y To K.L. (2000). Characterization of the solvent extractable organic compounds in PM<sub>2.5</sub> aerosols in Hong Kong. *Atmos. Environ.*, 34, 2691-2702.

Zheng M., Cass G.R., Schauer J.J. y Edgerton S.E. (2002). Source apportionment of PM<sub>2.5</sub> in the southeastern United States Using solvent-extractable organic compounds as tracers. *Environ. Sci. Technol.*, 36, 2361-2371.

## VIII Apéndices

### Apéndice A. Glosario

Lippmann (2001) clasifica los aerosoles de acuerdo a sus procesos de formación en: Polvo. Aerosol formado mediante subdivisión mecánica de material voluminoso en partículas cuyos diámetros son superiores a  $1\mu\text{m}$  y que son fácilmente transportadas por el aire, presentan la misma composición química y de forma sólida e irregular.

Vapor. Aerosol de partículas sólidas formadas por la condensación de vapores originados por combustión o sublimación a temperaturas elevadas. Las partículas primarias son generalmente menores a  $0.1\mu\text{m}$  y tienen formas esféricas o cristalinas características. Pueden ser químicamente idénticas al material del que se originan, o bien estar formadas de un producto de oxidación, como un óxido de metal. Dado que pueden formarse en concentraciones elevadas, a menudo se coagulan rápidamente, formando agregados de baja densidad.

Humo. Aerosol formado por la condensación de los productos de combustión, generalmente de materiales orgánicos. Las partículas suelen ser gotitas de líquido con diámetros inferiores a  $0.5\mu\text{m}$ .

Neblina. Aerosol de gotitas formado por cizallamiento mecánico de un líquido voluminoso, por ejemplo, mediante atomización, nebulización, formación de burbujas o pulverización. El tamaño de las gotitas está en un rango de  $2\mu\text{m}$  a más de  $50\mu\text{m}$ .

Niebla. Aerosol acuoso formado por condensación de vapor de agua en núcleos atmosféricos a humedades relativas elevadas. El tamaño de las gotitas suele ser mayor a  $1\mu\text{m}$ .

Smog. Deriva de una combinación de los términos ingleses “smoke” (humo) y “fog” (niebla). Se utiliza de forma habitual para hacer referencia a cualquier mezcla de contaminantes atmosféricos.

Calina. Aerosol de tamaño submicrométrico formado por partículas higroscópicas que captan vapor de agua a humedades relativas bajas.

Aitken o núcleos de condensación. Partículas atmosféricas menores a  $0.1 \mu\text{m}$  formadas por procesos de combustión y por conversión química a partir de precursores gaseosos.

Modo de acumulación. Término con el que se designa las partículas del aire ambiente cuyo diámetro entre  $0.1$  y  $1 \mu\text{m}$  cuya formación es por coagulación y condensación de partículas de menor tamaño que derivan de precursores gaseosos, que al ser demasiado grandes para coagularse rápidamente y demasiado pequeñas para sufrir una sedimentación eficaz, tienden a acumularse en el aire ambiental.

Modo de partícula gruesa. Partículas de aire ambiental cuyo diámetro aerodinámico es superior a  $2.5 \mu\text{m}$  y que generalmente se forman mediante procesos mecánicos y resuspensión de polvo de superficie.

Partículas finas y ultrafinas ( de Kok *et al.* 2006). Partículas menores o iguales a  $2.5 \mu\text{m}$  son predominantemente producidas por procesos de combustión y esta formado principalmente por metales, hidrocarburos y contaminantes secundarios formados por la reacción de compuestos gaseosos en la atmósfera.

Superficie. En partículas esféricas, la superficie varía según el cuadrado del diámetro. En el caso de un aerosol con una concentración de masa dada, la superficie total del aerosol aumenta de manera inversamente proporcional al tamaño de las partículas. Para partículas no esféricas o agregadas, y para partículas con hendiduras o poros internos, la relación de la superficie respecto al volumen puede ser mucho mayor que para las esferas.

Volumen. El tamaño de las partículas varía según el cubo del diámetro; por tanto, las partículas más grandes de un aerosol tienden a dominar su concentración en volumen (o masa).

Forma. La forma de una partícula afecta a su resistencia aerodinámica, además de su área de superficie y, por tanto, a sus probabilidades de movimiento y de depósito.

Densidad. La velocidad de una partícula en respuesta a fuerzas gravitatorias o de inercia aumenta según la raíz cuadrada de su densidad.

Diámetro aerodinámico. El diámetro de una esfera de densidad uno que tiene la misma velocidad de sedimentación terminal que la partícula en estudio.

Velocidad de sedimentación terminal. Es la velocidad de equilibrio de una partícula que esta cayendo bajo la influencia de la gravedad y la resistencia de los líquidos. El diámetro aerodinámico está determinado por el tamaño real de la partícula, por su densidad y por un factor aerodinámico.

## Apéndice B. Eficiencia del proceso de extracción utilizando material de referencia certificado.

	SRM1649a (mg)	peso vial vacío (g)	peso vial con 200µL MOE	Diferencia (mg)	MOE en aforo (mg)	MOE/SRM (%)	MOE/SRM (g/g)	SRM1649a certificado (%)	±%	% recuperación.
Vial 1	51.063	2.01142	2.011954	0.535	2.427	4.75	0.048	4.6	0.4	103
Vial 2	49.95	2.03613	2.036126	0.479	2.147	4.3	0.043			93.5
Vial 3	49.531	1.99953	2.000015	0.48	2.152	4.35	0.043			94.5
Prom						4.5				97.7
D. E.						0.3				5.4
% C. V.						5.6				5.6

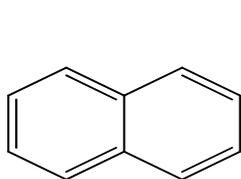
Extracción en baño con ultrasonido 2 veces por 30 minutos del material de referencia (1649a) colocado dentro de filtros de fibra de vidrio, filtración en teflón (13 mmx 0.22 µm), aforo a 1 mL con DCM y 200 µL para la determinación de la MOE.

Apéndice C. Propiedades físicas de los HAP (PM=peso molecular, PF=punto fusión (°C), PE=punto ebullición (°C), PV=presión de vapor a 25 °C (mm Hg))

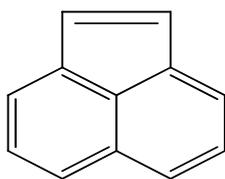
Nombre	Abrev.	N° de anillos	Fórmula	PM	PF	PE	PV
Naftaleno-d <sub>8</sub>	Naf-d <sub>8</sub>	2	C <sub>10</sub> D <sub>8</sub>	136.22	80-82	218	3.0 E-02
Naftaleno	Naf	2	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	128.17	80-82	218	3.0 E-02
Acenaftileno-d <sub>8</sub>	Actil-d <sub>8</sub>	3	C <sub>12</sub> D <sub>8</sub>	160.24	92-95	280	-----
Acenaftileno	Actil	3	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	152.19	78-82	280	2.9E-02
Acenafteno-d <sub>10</sub>	Acno-d <sub>10</sub>	3	C <sub>12</sub> D <sub>10</sub>	164.27	95-97	277- 279	-----
Acenafteno	Acno	3	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	154.21	90-94	279	4.47E-03
Fluoreno-d <sub>10</sub>	Fno-d <sub>10</sub>	3	C <sub>13</sub> D <sub>10</sub>	176.28	115-118	293	-----
Fluoreno	Fno	3	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	166.22	111-114	298	3.2 E-04
Fenantreno-d <sub>10</sub>	Fen-d <sub>10</sub>	3	C <sub>14</sub> D <sub>10</sub>	188.29	98-100	340	-----
Fenantreno	Fen	3	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178.23	98-100	340	6.8 E-04
Antraceno-d <sub>10</sub>	Ant-d <sub>10</sub>	3	C <sub>14</sub> D <sub>10</sub>	188.29	210-215	340	-----
Antraceno	Ant	3	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178.23	210-215	340	1 (145°C)
Fluoranteno-d <sub>10</sub>	Flt-d <sub>10</sub>	4	C <sub>16</sub> D <sub>10</sub>	212.31	110-113	384	-----
Fluoranteno	Flt	4	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202.25	105-110	384	5.0 E-06
Pireno-d <sub>10</sub>	Pir-d <sub>10</sub>	4	C <sub>16</sub> D <sub>10</sub>	212.31	145-148	393- 404	-----
Pireno	Pir	4	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202.25	145-148	393- 404	2.5 E-06
Benzo[a] antraceno-d <sub>12</sub>	BaA-d <sub>12</sub>	4	C <sub>18</sub> D <sub>12</sub>	240.36	157-159	438	----
Benzo[a] antraceno	BaA	4	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228.29	157-159	437.6	2.2E-08
Criseno-d <sub>12</sub>	Cris- d <sub>12</sub>	4	C <sub>18</sub> D <sub>12</sub>	240.36	252-254	448	-----
Criseno	Cris	4	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228.29	252-254	448	6.3 E-09
Trifenileno	Trif	4	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228.29	195-198	438	-----

Fuente: Catálogo Sigma-Aldrich 2007-2008

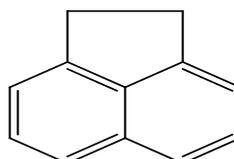
## Apéndice D . Estructuras de los hidrocarburos aromáticos policíclicos y de los n-alcenos.



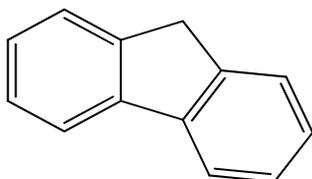
naftaleno



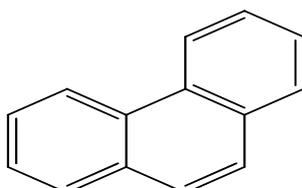
acenaftileno



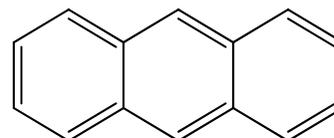
acenafteno



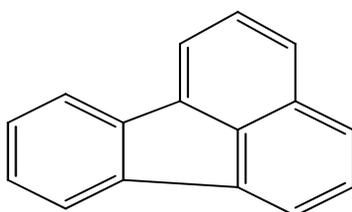
fluoreno



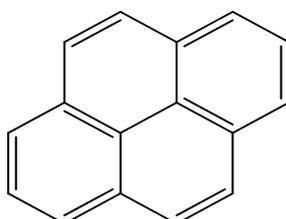
fenantreno



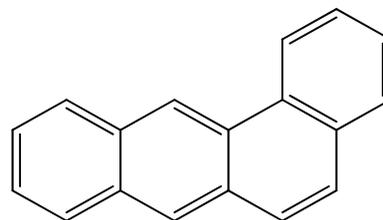
antraceno



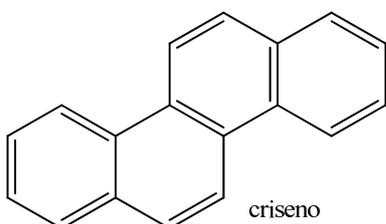
fluoranteno



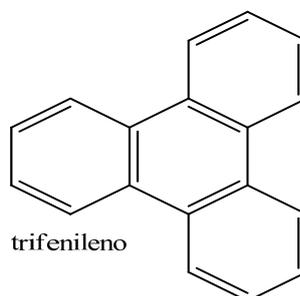
pireno



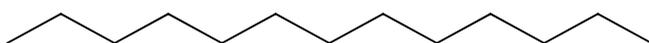
benzo[a]antraceno



criseno



trifenileno



n-tridecano

Apéndice E. Propiedades físicas de los n-alcános: PM=peso molecular, PF=punto fusión (°C), PE=punto ebullición (°C), PV=presión de vapor a 25 °C (mm Hg).

Nombre	Abrev	Fórmula	PM	PF	PE	PV
n-Tridecano	C <sub>13</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	184.36	-6 a -4	234	1 ( 59.4°C)
n-Tetradecano	C <sub>14</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	198.39	5.5	252-254	1 (76.4°C)
n-Pentadecano	C <sub>15</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	212.41	8-10	270	1 (91.6°C)
n-Hexadecano-d <sub>34</sub>		C <sub>16</sub> D <sub>34</sub>	260.65	18	287	-----
n-Hexadecano	C <sub>16</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	226.44	18	287	1 (105.3°C)
n-Heptadecano	C <sub>17</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	240.47	20-22	302	1 (115°C)
n-Octadecano	C <sub>18</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	254.49	26-29	317	1 (119°C)
n-Nonadecano	C <sub>19</sub>	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	268.52	30-34	330	1 (133.2°C)
n-Eicosano-d <sub>42</sub>		C <sub>20</sub> D <sub>42</sub>	324.81	36-38	220	-----
n-Eicosano	C <sub>20</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	282.55	35-37	220	----
Heneicosano	C <sub>21</sub>	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	296.57	39-41	100	<1 (20°C)
n-Docosano	C <sub>22</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>46</sub>	310.61	43-45	369	<1 (21.1°C)
n-Tricosano	C <sub>23</sub>	C <sub>23</sub> H <sub>48</sub>	324.63	46-47	199-200	-----
n-Tetracosano-d <sub>50</sub>		C <sub>24</sub> D <sub>50</sub>	388.96	49-52	391	-----
n-Tetracosano	C <sub>24</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>50</sub>	338.65	49-52	391	-----
n-Pentacosano	C <sub>25</sub>	C <sub>25</sub> H <sub>52</sub>	352.68	53-56	169-170	-----
n-Hexacosano	C <sub>26</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>54</sub>	366.71	55-58	----	----
n-Heptacosano	C <sub>27</sub>	C <sub>27</sub> H <sub>56</sub>	380	-----	-----	-----
n-Octacosano-d <sub>58</sub>		C <sub>28</sub> D <sub>58</sub>	453.12	61-63	278	---
n-Octacosano	C <sub>28</sub>	C <sub>28</sub> H <sub>58</sub>	394.76	57-62	278	<1 (20°C)
n-Nonacosano	C <sub>29</sub>	C <sub>29</sub> H <sub>60</sub>	408.79	63-66	286	-----
n-Triacontano	C <sub>30</sub>	C <sub>30</sub> H <sub>62</sub>	422.81	64-67	258-259	-----
n-Untriacontano	C <sub>31</sub>	C <sub>31</sub> H <sub>64</sub>	436	-----	----	----
n-Dotriacontano	C <sub>32</sub>	C <sub>32</sub> H <sub>66</sub>	450.87	65-70	467	<1 (20°C)
n-Tritriacontano	C <sub>33</sub>	C <sub>33</sub> H <sub>68</sub>	464.89	71-73	----	----
n-Tetratriacontano	C <sub>34</sub>	C <sub>34</sub> H <sub>70</sub>	478.92	72-75	285	----
n-Pentatriacontano	C <sub>35</sub>	C <sub>35</sub> H <sub>72</sub>	492	----	---	-----