



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**FACULTAD DE QUÍMICA**

**Variabilidad espacial de hidrocarburos aromáticos policíclicos,  
nitroderivados y ftalatos en PM<sub>2.5</sub> del Área Metropolitana del Valle de  
México durante la temporada de secas frías**

***TESIS***

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**QUÍMICA**

**PRESENTA**

**Kassandra Trejo Pacheco**

**Ciudad Universitaria, Ciudad de México 2018**





Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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:** Francisco Rojo Callejas  
**VOCAL:** Irma Gavilán García  
**SECRETARIO:** Omar Amador Muñoz  
**1er. SUPLENTE:** Joaquín Preza de la Vega  
**2° SUPLENTE:** Claudia Inés Rivera Cárdenas

## **SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**LABORATORIO DE ESPECIACIÓN QUÍMICA DE AEROSOLÉS ORGÁNICOS ATMOSFÉRICOS Y  
DESARROLLO DE TECNOLOGÍAS VERDES, CENTRO DE CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA, UNAM**

---

**ASESOR DEL TEMA: DR. OMAR AMADOR MUÑOZ**

---

**SUPERVISOR TÉCNICO: DR. ERIK BERISTAIN MONTIEL**

---

**SUSTENTANTE: KASSANDRA TREJO PACHECO**

Agradezco a las siguientes instancias las becas otorgadas durante la realización de la presente tesis, recibidas en diferentes periodos de tiempo. Secretaría de Ciencia, Tecnología e Innovación de la Ciudad de México a través del proyecto SECITI/057/2016, Dirección General de Orientación y Atención Educativa y al Programa de Becas del Centro de Ciencias de la Atmósfera (CCA) de la UNAM.

El presente trabajo de investigación se desarrolló gracias al financiamiento otorgado por la Secretaría de Ciencia, Tecnología e Innovación de la Ciudad de México a través del proyecto SECITI/057/2016.

# Índice

1. Introducción .....	3
1.1 Justificación del estudio .....	3
1.2 Objetivos.....	3
1.2.1 General.....	3
1.2.2. Específicos .....	3
1.3 Hipótesis.....	4
2. Antecedentes .....	5
2.1 Contaminación del aire .....	5
2.2 El material particulado atmosférico.....	6
2.2.1 Efecto del aerosol atmosférico en la salud .....	9
2.3 Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP).....	10
2.4 Nitro hidrocarburos aromáticos policíclicos (nitro-HAP).....	15
2.5 Ftalatos.....	17
2.6 Métodos de extracción y análisis de HAP, nitro-HAP y ftalatos.....	19
2.7 Estadística no paramétrica en el análisis de contaminantes atmosféricos .....	23
3. Procedimiento experimental.....	23
3.1 Muestreo.....	23
3.1.1 Acondicionamiento de filtros.....	24
3.1.2 Colecta de partículas .....	24
3.2 Sistema de extracción .....	26
3.2.1 Determinación de la materia orgánica extraída (MOE).....	27
3.2.2. Determinación de la eficiencia de extracción de HAP, nitro-HAP y ftalatos..	28
3.2.3 Determinación de la concentración de HAP, nitro-HAP y ftalatos en el aire ..	29
3.3 Análisis instrumental.....	36
3.3.1 Análisis de HAP y ftalatos por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas .....	36
3.3.2 Análisis de nitro-HAP por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas .....	36
3.4 Contaminantes criterio y parámetros meteorológicos.....	37
3.5 Análisis de datos descriptivo e inferencial .....	38

3.5.1 Variación espacial.....	38
3.5.2 Correlación con parámetros meteorológicos .....	38
4. Resultados y discusión .....	38
4.1 Variación espacial de las PM <sub>2.5</sub> y de materia orgánica extraída .....	39
4.2 Análisis por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas .....	41
4.3 Eficiencia del método analítico .....	44
4.3.1 Eficiencia de HAP .....	44
4.3.2 Eficiencia de nitro-HAP .....	45
4.2.3 Eficiencia de ftalatos .....	45
4.4 Concentración de HAP en el aire.....	46
4.4.1 Variación espacial de HAP .....	51
4.4.2 Variación temporal de HAP.....	56
4.5 Concentración de nitro-HAP en el aire .....	57
4.5.1 Variación espacial de nitro-HAP .....	60
4.5.2. Variación temporal de nitro-HAP .....	64
4.6 Concentración de ftalatos en el aire .....	65
4.6.1 Variación espacial de ftalatos .....	69
4.6.2 Variación temporal de ftalatos .....	73
4.7 Correlaciones de HAP, nitro-HAP y ftalatos con contaminantes criterio .....	74
4.8 Correlaciones de HAP, nitro-HAP y ftalatos con parámetros meteorológicos ..	78
5. Conclusiones .....	81
6. Recomendaciones .....	83
6. Anexo I.....	84
6.1 Concentración de HAP por sitio del AMVM en pg m <sup>-3</sup> durante noviembre de 2016.....	84
6.2 Concentración de nitro-HAP por sitio del AMVM en pg m <sup>-3</sup> durante noviembre de 2016.....	88
6.3 Concentración de ftalatos por sitio del AMVM en ng m <sup>-3</sup> durante noviembre de 2016.....	91
7. Bibliografía .....	95

# 1. Introducción

## 1.1 Justificación del estudio

Los estudios más recientes sobre contaminación del aire tienen un enfoque orientado hacia la prevención, control y disminución de las emisiones, así como al empleo de nuevas tecnologías verdes que minimicen el consumo de energía y la generación de residuos. La cuantificación de sustancias dañinas a la salud humana como son los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), sus nitroderivados (nitro-HAP) y los ftalatos en el aire es importante porque representan un riesgo para la salud de la población expuesta. Para la determinación de este tipo de contaminantes, son necesarios métodos de extracción eficientes y precisos, pero además no contaminantes.

En este estudio se describe la variación espacial de tres diferentes familias de compuestos orgánicos presentes en partículas suspendidas en el aire menores a  $2.5 \mu\text{m}$  de diámetro ( $\text{PM}_{2.5}$ ) muestreados en seis sitios diferentes del Área Metropolitana Valle de México (AMVM) durante un mes de la época de secas frías. La determinación se llevó a cabo empleando una tecnología de extracción recientemente patentada.

## 1.2 Objetivos

### 1.2.1 General

Observar el comportamiento espacial de HAP, nitro-HAP y ftalatos en seis sitios del Área Metropolitana del Valle de México (AMVM) durante un mes de la temporada de secas frías.

### 1.2.2. Específicos

Determinar la concentración de HAP, nitro-HAP y ftalatos en el material particulado atmosférico menor a  $2.5 \mu\text{m}$  de diámetro ( $\text{PM}_{2.5}$ ) en seis sitios del AMVM.

Observar el comportamiento diurno y nocturno de HAP, nitro-HAP y ftalatos en un sitio al norte del AMVM.

Determinar la relación que existe entre los HAP, nitro-HAP y ftalatos con algunos contaminantes atmosféricos normados.

Determinar la correlación que existe entre los HAP, nitro-HAP y ftalatos con los parámetros meteorológicos.

### 1.3 Hipótesis

Los trabajos más recientes sobre la medición de HAP y nitro-HAP en material particulado atmosférico han mostrado su presencia en el aire ambiente del AMVM. Tomando en cuenta que existen HAP y nitro-HAP asociados a fuentes de combustión incompleta, se espera encontrar mayor concentración de estos compuestos con respecto a años anteriores, debido al crecimiento del parque vehicular en el AMVM.

Los ftalatos son contaminantes cuya presencia en el aire ha sido escasamente evaluada y al tratarse de sustancias presentes principalmente en los productos de plástico, se espera encontrar su presencia en toda el AMVM.

Debido a la naturaleza de cada familia orgánica, se observarán correlaciones entre nitro-HAP y HAP con los marcadores de combustión incompleta como son el monóxido de carbono y los óxidos de nitrógeno. No se espera encontrar asociación con los ftalatos, debido a que su origen es industrial.



# 2. Antecedentes

## 2.1 Contaminación del aire

La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (*EPA* por sus siglas en inglés) define la contaminación del aire como *“la presencia de sustancias que interfieren con la salud humana o el bienestar, o bien, generan daños al ambiente”* (USEPA 2009).

La evidencia de la contaminación en el aire se ha relacionado con la percepción sensorial como la presencia de humo, u olores desagradables, pero para la mayoría de los contaminantes, los cinco sentidos humanos no los detectan. Desafortunadamente muchas sustancias pueden tener efectos negativos en la salud a bajas concentraciones, indetectables para cualquiera de nuestros sentidos. Existen instituciones reguladoras encargadas de establecer límites máximos de ciertos contaminantes atmosféricos. Estos límites teóricamente aseguran el bienestar y la salud de la población. Sin embargo, existe evidencia de la presencia de otros contaminantes no regulados cuyo potencial tóxico puede ser mayor que aquellos regulados (Kashiwakura *et al.* 2009, Vallero 2014).

Entender lo que significa la contaminación del aire no es tan sencillo ya que no se trata únicamente de “remover o reducir la emisión de contaminantes”. Por ejemplo, hay sustancias que lejos de ser contaminantes, bajo ciertas circunstancias, contribuyen a mejorar el ambiente, este es el caso de los compuestos con nitrógeno que en una matriz como el suelo son nutrientes esenciales, pero en el aire pueden causar problemas respiratorios de forma directa o de forma indirecta mediante la combinación con hidrocarburos y luz solar en la formación de ozono.

La ciencia debe ser capaz de explicar cuando una sustancia en el aire comienza a ser dañina. Muchos de los compuestos presentes en el aire son comunes, pero cuando rebasa los niveles de fondo pueden convertirse en peligrosas (Vallero 2014).

Los términos peligroso y riesgo frecuentemente se usan de forma indiferente. Sin embargo, la palabra peligroso es de hecho, un componente del riesgo. El término

peligroso expresa una propiedad inherente a una sustancia dañina, mientras que el riesgo, indica la probabilidad de que un efecto adverso ocurra. De esta manera, una sustancia peligrosa en el aire puede referirse a aquella que tiene el potencial de causar enfermedad (morbilidad) o la muerte (mortalidad). Por ello, términos como “toxicidad de una sustancia” toman relevancia y el riesgo puede ser evaluado en función de la exposición al peligro y sus consecuencias (Vallero 2014).

La diferencia entre lo aceptable y lo inaceptable, influye en la calidad del aire. De esta forma, el regular la presencia de algunos contaminantes atmosféricos depende de su efecto en la salud, de los impactos sobre los recursos ambientales y materiales. Desde 1970, en Estados Unidos se establecieron los estándares de la calidad del aire ambiental sobre seis “contaminantes criterio”: material particulado (PM), ozono (O<sub>3</sub>), monóxido de carbono (CO), dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>), dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>) y plomo (Pb) (USEPA 1970).

Éstos contaminantes criterio fueron adoptados por diferentes agencias reguladoras alrededor del mundo. Se encuentran clasificados en dos grupos, el primero llamado *estándares primarios*, designado para proteger la salud y los *estándares secundarios*, para prevenir el daño ambiental y los materiales. Sin embargo, la preocupación pública se extiende más allá de los contaminantes criterio y se incrementa con la presencia de sustancias químicas tóxicas que han sido asociadas con cáncer, neurotoxicidad, problemas hormonales, así como afectación del sistema inmune (Calvo *et al.* 2013).

## 2.2 El material particulado atmosférico

Dentro de los contaminantes criterio, se encuentran las partículas suspendidas, que pueden ser sólidas o líquidas. Se emiten a la atmósfera o se forman en ella. Algunas partículas sirven como núcleos de condensación de vapor, otras reaccionan químicamente con gases y vapores en la atmósfera para formar diferentes compuestos, cuando éstas colisionan entre sí, se adhieren por las fuerzas de atracción entre sus superficies formando conglomerados más grandes en un proceso denominado *aglomeración*. Es entonces que las partículas más grandes adquieren mayor peso por lo

que tienden a depositarse en el suelo, permaneciendo menos tiempo en el aire. A este proceso se le denomina *sedimentación* (Vallero 2014).

Las partículas generadas por la combustión son muy pequeñas, mientras que las gruesas se forman por procesos mecánicos (Figura 1). Los procesos físicos en la formación de éstas son la clave para el control de su emisión. Las partículas con diámetros  $\leq 2.5 \mu\text{m}$  se les denomina finas y son resultado de la coagulación, condensación y reacciones entre gases y vapores en la atmósfera, están compuestas de sulfatos, nitratos, amonio y compuestos orgánicos.

Las partículas gruesas con tamaños  $\leq 10 \mu\text{m}$  se introducen en la atmósfera por resuspensión sobre la superficie de la tierra y la formada por la coagulación de partículas finas a gruesas. Están compuestas principalmente por silicio, hierro, aluminio, sales y polen. El tamaño de las partículas es importante ya que se toman como base para establecer las estrategias de control, determinan el tipo de problemas de salud cuando se inhalan y son cruciales para la absorción y reflexión de la radiación solar.

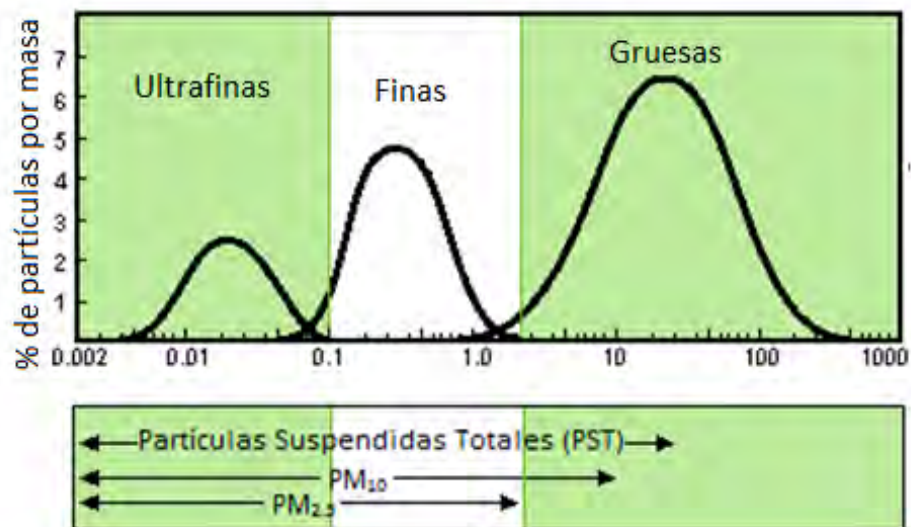


Figura 1. Distribución por tamaño de las partículas en la tropósfera (IARC 2010)

La normatividad mexicana a través de la Secretaria de Salud en la NOM-025-SSA1-2014, establece la concentración de partículas suspendidas en la atmósfera con diámetros menores a  $2.5 \mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{2.5}$ ) y  $10 \mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{10}$ ), así como los criterios para su evaluación (SSP

2014). Los valores límite se muestran en la tabla I. Es importante destacar que la legislación no considera la composición de las partículas.

*Tabla I. Valores límite promedio permisibles para partículas con diámetros menores a 2.5  $\mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{2.5}$ ) y 10  $\mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{10}$ ) en México, en  $\mu\text{g m}^{-3}$ .*

	<b>PM<sub>2.5</sub></b>	<b>PM<sub>10</sub></b>
<b>Valor promedio 24 horas</b>	45	75
<b>Valor promedio anual</b>	12	40

La composición química de las partículas está constituida por una fracción orgánica y otra inorgánica. La proporción de cada fracción depende del tamaño y de los procesos de formación de las partículas. Las partículas finas generalmente tienen mayor contenido de materia orgánica que las gruesas y éstas últimas poseen a su vez un mayor contenido de material inorgánico. La fracción orgánica generalmente se conoce como *aerosol carbonoso* y comprende la suma de compuestos orgánicos (CO) y carbono elemental, también llamado carbono negro (CE) (Pöschl 2005).

Dependiendo de su origen, el aerosol orgánico se clasifica como primario o secundario. Los componentes del aerosol orgánico primario (AOP) se emiten directamente como sustancias volátiles y semivolátiles. Las principales fuentes de AOP son naturales y antropogénicas, por quema de biomasa, combustión de combustibles fósiles, suspensión eólica de suelo, aerosol marino y material biológico.

El aerosol orgánico secundario (AOS) se forma por reacciones químicas y por conversión de compuestos orgánicos volátiles en la atmósfera a productos con menor presión de vapor, lo cual ocurre por tres rutas:

- a) formación de nuevas partículas de compuestos orgánicos semivolátiles por reacciones en fase gas, nucleación y crecimiento;
- b) partición entre las fases gaseosa y particulada;
- c) reacciones heterogéneas o en multifase de sustancias volátiles y semivolátiles en la superficie o en el seno de las partículas, para formar compuestos orgánicos de baja o nula volatilidad.

El mecanismo de formación de nuevas partículas desde la fase gas generalmente procede por la nucleación de agregados moleculares de tamaño nanométrico mediante la formación de complejos de sustancias semivolátiles – agua – amoníaco – ácidos. Dependiendo de las fuentes locales, condiciones meteorológicas, transporte atmosférico, temporada del año y hora del día, la composición del aerosol orgánico será dominada por componentes de AOP o AOS. Las actividades humanas en combinación con reacciones de fotooxidación hacen que generalmente domine el AOS (Pöschl 2005).

### 2.2.1 Efecto del aerosol atmosférico en la salud

Numerosos estudios epidemiológicos muestran que la concentración del material particulado fino del aire se puede asociar con diversos efectos a la salud, tales como el aumento de la mortalidad, enfermedades cardiovasculares, respiratorias y alérgicas. Además, estudios toxicológicos *in vivo* e *in vitro* han permitido evidenciar los mecanismos bioquímicos y los procesos moleculares por los que se produce estrés oxidativo e inflamación (Kelly y Fussell 2012).

Se sabe que los efectos a la salud dependen de la composición del aerosol atmosférico como los metales y los hidrocarburos. Algunos mecanismos por los que el material particulado y otros contaminantes afectan la salud humana son:

- Inflamación pulmonar inducida por partículas y O<sub>3</sub>
- Radicales libres y estrés oxidativo generado por metales o compuestos orgánicos
- Modificación covalente de las proteínas celulares clave
- Inflamación y efectos inmunológicos inducidos por compuestos biológicos como endotoxinas
- Estimulación de receptores del sistema nervioso que regulan la actividad cardiaca
- Efectos adjuntos en el sistema inmunológico que aumentan las alergias
- Actividad coaguladora por partículas ultrafinas que ingresan al sistema circulatorio
- Disminución de los mecanismos normales de defensa mediante la supresión de las funciones alveolares de los macrófagos

Las partículas ultrafinas son potencialmente más peligrosas porque son lo suficientemente pequeñas para penetrar las membranas del tracto respiratorio y pasar a la circulación sanguínea, o ser transportadas a través de los nervios olfatorios al cerebro. Sin embargo, no solo el tamaño de las partículas es relevante en la salud, de hecho, aún no es claro cuales propiedades físicas y químicas del aerosol determinan los efectos adversos (tamaño de partícula, estructura, número, concentración, solubilidad, composición química, componentes individuales, etc.) (Pöschl 2005).

### 2.3 Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP)

Los HAP son una clase de compuestos orgánicos que poseen en su estructura al menos 2 anillos aromáticos fusionados. Los HAP se originan por la pirólisis de hidrocarburos saturados en condiciones deficientes en oxígeno. Cuando la temperatura excede los 500°C, los enlaces carbono–hidrógeno y carbono–carbono se rompen formando radicales libres. Estos radicales se combinan para dar moléculas de acetileno que después se condensa formando anillos aromáticos (Figura 2).

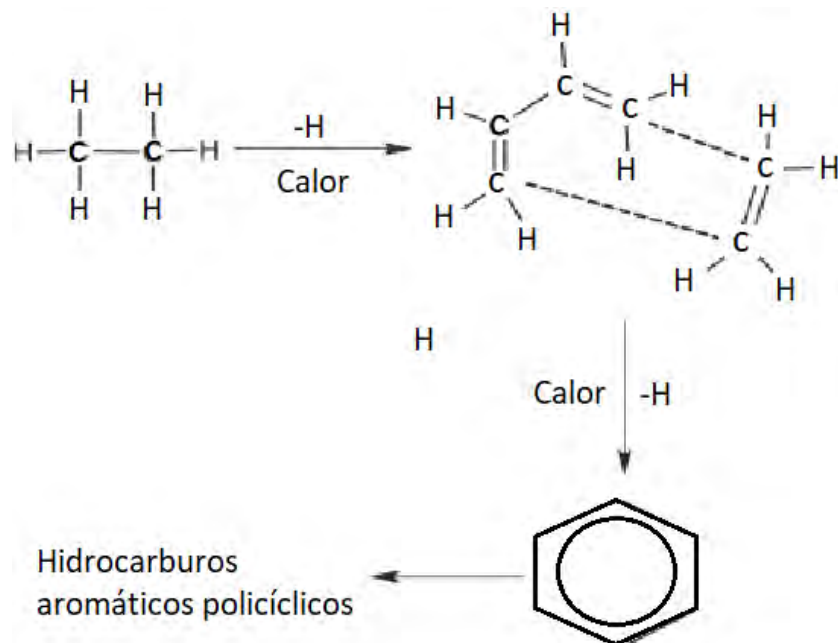


Figura 2. Pirosíntesis de HAP a partir de etano. Adaptada de (Ravindra et al. 2008)

Los HAP con más de tres anillos poseen baja solubilidad en agua y baja presión de vapor. Algunos de ellos pueden estar presentes en el aire a temperatura ambiente. Los HAP ligeros como el fenantreno se encuentran principalmente en la fase gaseosa, mientras que lo más pesados como el benzo[*a*]pireno (B[*a*]P) están en la fase particulada (Tabla II). La Agencia de Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades de los Estados Unidos (ATSDR por sus siglas en inglés) ha considerado a 17 HAP como prioritarios (Figura 3) basados en su perfil toxicológico y a su abundancia, ya que existe mayor probabilidad de exposición (ATSDR 1999).

Estos compuestos están ampliamente distribuidos en la atmósfera y fueron de las primeras sustancias que se demostraron sus efectos carcinogénicos. En general, conforme incrementa el peso molecular, también lo hace la carcinogenicidad (IARC 2010). Los HAP conocidos por sus propiedades carcinogénicas son benzo[*a*]antraceno (C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>), criseno (C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>), benzo[*b*]fluoranteno (C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>), benzo[*j*]fluoranteno (C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>), benzo[*k*]fluoranteno (C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>), benzo[*a*]pireno (C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>); indeno[1,2,3-*cd*]pireno (C<sub>22</sub>H<sub>12</sub>) y dibenzo[*a,h*]antraceno (C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>) (Ravindra *et al.* 2008, IARC 2010).

Los HAP son contaminantes primarios. Se emiten por diversas fuentes como, domésticas, móviles, industriales, agrícolas y naturales (volcánicas, biomasa para consumo humano, tabaco, forestales). Las emisiones domésticas están asociadas a la quema de combustibles, basura, humo de tabaco y asado de alimentos, aunque su mayor influencia se encuentra en la contaminación del aire de interiores. Las fuentes móviles incluyen aviones, barcos, trenes, automóviles y maquinaria. La emisión de HAP está en función del tipo y la calidad de los combustibles (Ravindra *et al.* 2008).

Tabla II. HAP prioritarios de acuerdo a la ATSDR (1999) y su distribución en las fases del aerosol atmosférico.

#	HAP	Distribución en la fase gaseosa y/o particulada	Presión de vapor, Pa (25 °C)
1	Acenaftileno	Fase gaseosa	0.64
2	Acenafteno	Fase gaseosa	0.3
3	Fluoreno	Fase gaseosa	$6.0 \times 10^{-4}$
4	Fenantreno	Fase gaseosa y particulada	133 *
5	Antraceno	Fase gaseosa y particulada	$35 \times 10^{-6}$ *
6	Fluoranteno	Fase gaseosa y particulada	1.3 *
7	Pireno	Fase gaseosa y particulada	0.08
8	Benzo[a]antraceno	Fase particulada	$1.6 \times 10^{-5}$
9	Criseno	Fase particulada	$8.3 \times 10^{-7}$
10	Benzo[b]fluoranteno	Fase particulada	$6.6 \times 10^{-6}$
11	Benzo[j]fluoranteno	Fase particulada	$6.6 \times 10^{-6}$
12	Benzo[k]fluoranteno	Fase particulada	$6.6 \times 10^{-6}$
13	Benzo[e]pireno	Fase particulada	$7.3 \times 10^{-7}$
14	Benzo[a]pireno	Fase particulada	$7.3 \times 10^{-7}$
15	Dibenzo[a,h]antraceno	Fase particulada	$1.3 \times 10^{-9}$ *
16	Indeno[1,2,3-cd]pireno	Fase particulada	$1.9 \times 10^{-8}$
17	Benzo[ghi]perileno	Fase particulada	$1.3 \times 10^{-8}$

\* 20 °C.

Los HAP de fuentes industriales provienen de la producción de metales, incineradoras, cementeras, asfalto, petroquímicas y en procesos que involucran combustión. Los principales marcadores de fuentes industriales son indeno[1,2,3-cd]pireno, dibenzo[a,h]antraceno y el benzo[a]pireno.

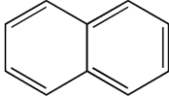
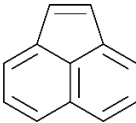
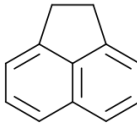
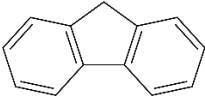
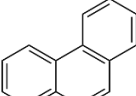
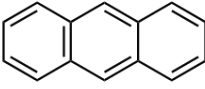
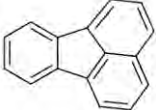
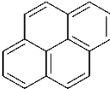
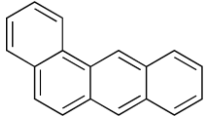
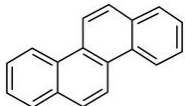
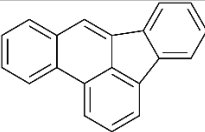
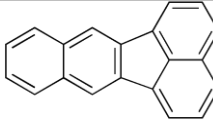
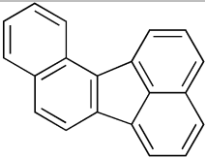
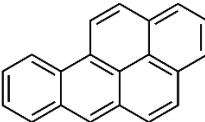
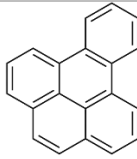
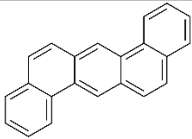
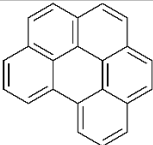
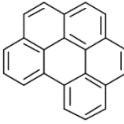
Las fuentes naturales de HAP provienen de los incendios no provocados, material sedimentario que forma los combustibles fósiles y de la biosíntesis de microbios y plantas (Ravindra *et al.* 2008). Algunos HAP ya sea individuales o en grupos se han sugerido como marcadores de fuentes puntuales, descritos en la tabla III. Las emisiones de fuentes agrícolas provienen principalmente de quema de biomasa. Uno de los marcadores que se ha encontrado, es el fenantreno (Ravindra *et al.* 2008).



Tabla III. Marcadores de algunas fuentes de emisión de HAP (Tobiszewski y Namieśnik 2012)

Coeficiente	Valor	Fuente
$\Sigma < 228 \text{ g mol}^{-1} / \Sigma > 228 \text{ g mol}^{-1}$	<1	Pirogénico
	>1	Petrogénico
$\Sigma \text{Comb} / \Sigma \text{HAP}$	~1	Combustión
fluoreno/(fluoreno + pireno)	<0.5	Petrogénico
	>0.5	Diesel
antraceno/(antraceno + fenantreno)	<0.1	Petrogénico
	>0.1	Pirogénico
fluoranteno/(fluoranteno + pireno)	<0.4	Petrogénico
	0.4–0.5	Combustión de gasolina
	>0.5	Combustión de carbón
Benzo[a]antraceno/(Benzo[a]antraceno + criseno)	0.2–0.35	Combustión de carbón
	>0.35	Emisión vehicular
	<0.2	Petrogénico
Benzo[a]pireno/(Benzo[a]pireno + Benzo[e]pireno)	~0.5	Partículas frescas
	<0.5	Fotólisis, partículas viejas
Indeno[1,2,3-cd]pireno/(Indeno[1,2,3-cd]pireno + benzo[ghi]perileno)	0.2–0.5	Petrogénico
	>0.5	Combustión de carbón
reteno/(reteno + criseno)	~1	Quema de madera
2-metilnaftaleno/fenantreno	<1	Combustión
	2–6	Combustión de gasolina
$\Sigma$ Metilfenantreno/fenantreno	<1	Petrogénico
	>1	Combustión de diesel
Benzo[b]fluoranteno/ Benzo[k]fluoranteno	2.5–2.9	Emisión de industria del aluminio
Benzo[a]pireno/Benzo[ghi]perileno	<0.6	Fuentes no vehiculares
	>0.6	Emisiones vehiculares

$\Sigma \text{Comb}$  – (Fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno, criseno, benzo[k]fluoranteno, benzo[b]fluoranteno, benzo[a]pireno, indeno[1,2,3-cd]pireno and benzo[ghi]perileno);  $\Sigma \text{HAP}$  – sum 16 HAP prioritarios;  $\Sigma < 228 \text{ g mol}^{-1}$  – suma de HAP de dos y tres anillos;  $\Sigma > 228 \text{ g mol}^{-1}$  – suma de HAP de 4 y 5 anillos.

 Nafraleno * $C_{10}H_8$	 Acenaftileno (D) $C_{12}H_8$	 Acenafteno $C_{12}H_{10}$
 Fluoreno (D) $C_{13}H_{10}$	 Fenantreno (D) $C_{14}H_{10}$	 Antraceno (D) $C_{14}H_{10}$
 Fluoranteno (D) $C_{15}H_{10}$	 Pireno (D) $C_{16}H_{10}$	 Benzo[a]antraceno (B2) $C_{18}H_{12}$
 Criseno (B2) $C_{18}H_{12}$	 Benzo[b]fluoranteno (B2) $C_{20}H_{12}$	 Benzo[k]fluoranteno $C_{20}H_{12}$
 Benzo[j]fluoranteno $C_{20}H_{12}$	 Benzo[a]pireno (B2) $C_{20}H_{12}$	 Benzo[e]pireno $C_{20}H_{12}$
 Dibenzo[a,h]antraceno (B2) $C_{22}H_{14}$	 Benzo[g,h,i]perileno (D) $C_{22}H_{12}$	 Indeno[1,2,3-c,d]pireno (B2) $C_{22}H_{12}$

*Figura 3. Lista de los HAP prioritarios según la ASTDR (1999). \* No incluido como prioritario; (D) No enlistado como carcinogénico; (B2) probable carcinogénico para los humanos. Adaptación de (Abdel-Shafy y Mansour 2015)*

## 2.4 Nitro hidrocarburos aromáticos policíclicos (nitro-HAP)

Los nitros hidrocarburos aromáticos policíclicos (nitro-HAP) son compuestos orgánicos derivados de los HAP con al menos un grupo funcional nitro (-NO<sub>2</sub>) en su estructura. Estos compuestos son un subgrupo importante de HAP presentes que pueden ser emitidos principalmente por la combustión del diésel, o bien, formados en la atmósfera. Son más polares que los HAP (Pope 2014). Son insolubles en agua y solubles en disolventes orgánicos, son semivolátiles dependiendo de su peso molecular y presión de vapor (Alkurdi *et al.* 2013). La figura 4 ilustra algunos nitro-HAP.

Algunos nitro-HAP provienen de la combustión incompleta de vehículos tanto de motor a gasolina como a diésel y en menor proporción de las centrales eléctricas, fundidoras de aluminio, calentadores de queroseno y humo de cigarro. Además, los nitro-HAP se pueden formar en la atmósfera debido a reacciones fotoquímicas entre los HAP directamente emitidos y los agentes oxidantes en la fase gaseosa del aerosol, inclusive se ha propuesto que algunos microorganismos los producen (Ringuet *et al.* 2012). Las reacciones en la atmósfera, se llevan a cabo en la fase gaseosa e inician por el ataque de radicales hidroxilo (OH) sobre los HAP en presencia de NO<sub>x</sub> durante el día y por radicales nitrato (NO<sub>3</sub>) durante la noche (Portet-Koltalo *et al.* 2009).

Adicionalmente, los nitro-HAP se pueden producir por la reacción de HAP con N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> o HNO<sub>3</sub>. Una vez formados, se adsorben rápidamente al material particulado. El 2-nitrofluoranteno y el 2-nitropireno son componentes ubicuos del material particulado atmosférico. El 1-nitropireno, el 2-nitrofluoreno y el 3-nitrofluoranteno son los nitro isómeros más abundantes del pireno, fluoreno y fluoranteno, respectivamente, formados en la combustión de diésel, mientras que el 2-nitropireno, el 3-nitrofluoreno y el 2-nitrofluoranteno se forman en la atmósfera por el ataque de radicales libres (Portet-Koltalo *et al.* 2009).

Los nitro-HAP pueden ser metabolizados por oxidación del anillo, por nitroreducción y por reacciones de conjugación. Algunas de estas forman metabolitos reactivos que pueden enlazarse covalentemente a macromoléculas como el ADN (Pope 2014). La mayoría de los nitro-HAP de cuatro o más anillos son genotóxicos y pueden ser 100,000 veces más mutagénicos y 10 veces más carcinogénicos que los HAP. Algunos estudios

han estimado que los nitro-HAP representan del 10% al 50% del total de la mutagenicidad de las partículas atmosféricas (Kielhorn *et al.* 2003).

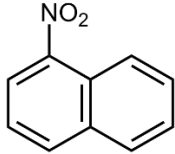
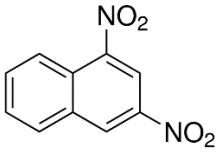
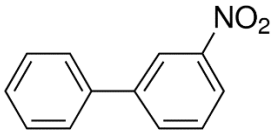
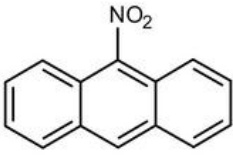
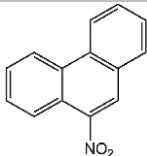
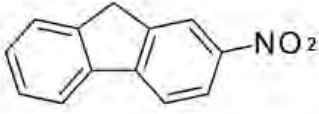
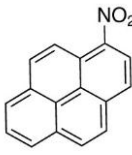
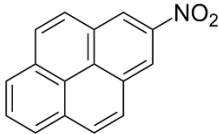
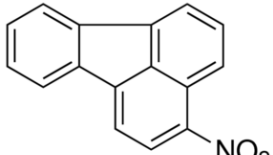
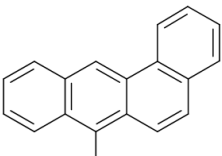
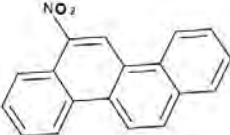
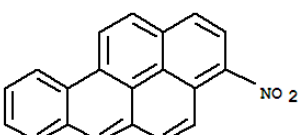
 <p>1-nitronaftaleno</p>	 <p>1,3-dinitronaftaleno</p>	 <p>3-nitrobifenilo</p>
 <p>9-nitroantraceno</p>	 <p>9-nitrofenantreno</p>	 <p>2-nitrofluoreno</p>
 <p>1-nitropireno</p>	 <p>2-nitropireno</p>	 <p>2-nitrofluoranteno</p>
 <p>7-nitrobenzo[a]antraceno</p>	 <p>6-nitrocriseno</p>	 <p>2-nitrobenzo[a]pireno</p>

Figura 4. Estructuras y nombres de algunos nitro-HAP (Portet-Koltalo *et al.* 2009).

La concentración de 1-nitropireno es más baja en emisiones de combustión por gasolina que las que provienen del diésel, mientras que las concentraciones de 1,3-, 1,6- y 1,8-dinitropirenos es la misma en ambos tipos de combustión. Los principales nitro-HAP en

aire ambiental son 2-nitrofluoreno, 9-nitroantraceno, 9-nitrofenantreno, 2-, 3- y 8-nitrofluoranteno, 1- y 2-nitropireno, 1,3-, 1,6- y 1,8- dinitropirenos y 6-nitrocriseno. Los nitro-HAP están presentes en cantidades más pequeñas que los HAP precursores. Estudios previos han descrito que los niveles de nitro-HAP en aire son menores a 1 ng m<sup>-3</sup> (Garcia *et al.* 2014). La concentración de nitro-HAP depende de la estación y del tipo y número de fuentes de emisión (combustión, tráfico vehicular y plantas industriales) (World Health Organization 2003).

Además, la complejidad de las muestras atmosféricas y del intervalo de concentraciones esperadas de nitro-HAP requieren la optimización de métodos altamente eficientes, selectivos y sensibles. Se han descritos diferentes métodos de extracción como extracción por ultrasonido y Soxhlet (Szulejko *et al.* 2014). Usualmente el análisis es por cromatografía de gases con detector de captura de electrones (CG-ECD), espectrometría de masas con ionización química negativa (CG-NCI-MS) o con detector de ionización de nitrógeno-fósforo (CG-NPD). El análisis de nitro-HAP conlleva una prepurificación de los extractos orgánicos aplicando cromatografía líquido-sólido.

## 2.5 Ftalatos

Los ftalatos son ésteres del ácido ftálico (Figura 5) y se utilizan principalmente como plastificantes para aumentar la flexibilidad, transparencia, durabilidad y longevidad de los plásticos. Los ftalatos (Tabla IV) se forman entre la reacción del anhídrido ftálico con alcoholes, como metanol y etanol hasta alcohol tridecilico, ya sea como una cadena lineal o con alguna ramificación. Los ftalatos se utilizan en una amplia gama de productos comerciales tales como bolsas, utensilios de cocina, popotes, etc. Se pueden liberar al ambiente por exposición al calor o con disolventes orgánicos ya que no existe enlaces covalentes entre los ftalatos y los plásticos. Dada la ubicuidad de los plásticos (y por lo tanto los plastificantes) la mayoría de los seres vivos están expuestos a algún nivel de ftalatos (Saillenfait y Laudet-Hesbert 2005a, 2005b).

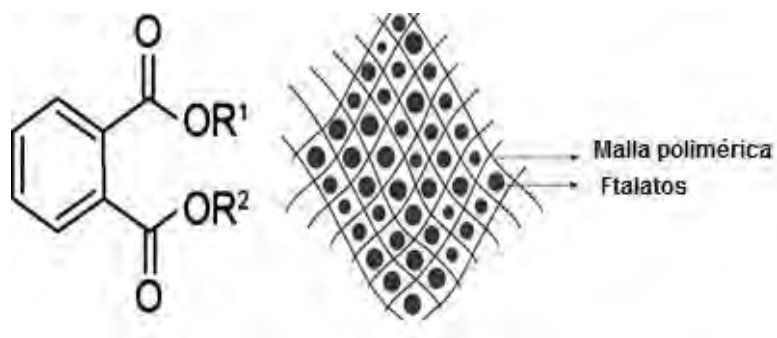


Figura 5. Estructura química general de los ftalatos y representación de su anclaje en la estructura de los plásticos. Adaptación de Katsikantami et al. (2016).

Los ftalatos son compuestos ubicuos en el ambiente debido a su amplia distribución, sus efectos adversos a la salud humana aún se encuentran bajo discusión, aunque algunos estudios han mostrado daños al sistema endocrino, problemas reproductivos y malformaciones en fetos humanos. Generalmente los ftalatos se degradan con relativa facilidad en condiciones de hidrólisis y la mayoría de ellos se desechan por la orina y el excremento si entran al cuerpo humano (Katsikantami *et al.* 2016).

Tabla IV. Principales ftalatos usados como plastificantes

No.	Ftalato	Acrónimo	Fórmula molecular
1	<b>Dimetilftalato</b>	DMF	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>
2	<b>Dietilftalato</b>	DEF	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>
3	<b>Di-n-propilftalato</b>	DPF	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>
4	<b>Di-n-butilftalato</b>	DBF	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O
5	<b>Diisobutilftalato</b>	DiBF	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>
6	<b>Di-n-pentilftalato</b>	DAF	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub>
7	<b>Butilbencilftalato</b>	BBcF	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>
8	<b>Di-n-hexilftalato</b>	DHF	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub>
9	<b>Bisetilhexilftalato</b>	BEHF	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>
10	<b>Diocilftalato</b>	DOF	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>
11	<b>Diisocilftalato</b>	DIOF	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>
12	<b>Diisonoilftalato</b>	DINF	C <sub>26</sub> H <sub>42</sub> O <sub>4</sub>
13	<b>Diisododecilftalato</b>	DIDF	C <sub>28</sub> H <sub>46</sub> O <sub>4</sub>
14	<b>Diisopropilftalato</b>	DIPF	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>
15	<b>Dimetiltereftalato</b>	DMTF	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>
16	<b>Dietiltereftalato</b>	DETF	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>

Los ftalatos exhiben baja toxicidad, pero algunos han mostrado efectos a largo plazo. DMF, DEF, DBF, BBcF, DOF y BEHF están clasificados como contaminantes prioritarios. Ningún ftalato se considera como carcinogénico, excepto el BEHF cuya clasificación es de posible carcinógeno de acuerdo con la Agencia Internacional de Investigación en Cáncer (*IARC* por sus siglas en inglés) (*IARC* 2000, Heudorf *et al.* 2007).

## 2.6 Métodos de extracción y análisis de HAP, nitro-HAP y ftalatos

Múltiples trabajos de investigación han desarrollado métodos sensibles, rápidos, simples y precisos para la cuantificación de HAP, nitro-HAP y ftalatos en partículas atmosféricas. Los métodos de separación por cromatografía de gases con detector de ionización de flama (CGDIF), ó acoplada a espectrometría de masas (CG-EM), o bien, la cromatografía de líquidos con detector de fluorescencia (CLAR-FL) se han empleado de manera convencional para la determinación de HAP, nitro-HAP y ftalatos. Aun así, la cuantificación de estos compuestos en concentraciones traza sigue siendo un reto debido a la complejidad de la matriz (*Szulejko et al.* 2014).

El método de referencia para el análisis de HAP en aire ambiente fue descrito por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (*USEPA* por sus siglas en inglés) a través del método TO-13A (*USEPA* 1999). Brevemente, el método considera la limpieza de filtros de fibra de vidrio y cartuchos con disolventes orgánicos, secado con vacío y protección con hojas de aluminio. La colecta de las partículas o del aerosol se realiza al filtrar al menos 300 m<sup>3</sup> de aire empleando colectores de alto volumen. Posteriormente los filtros o cartuchos se extraen con Soxhlet (300 mL de disolvente) y los extractos se purifican en columnas preparativas empacadas con sílica gel. Finalmente, el análisis se realiza mediante CG-EM.

La extracción por fluidos supercríticos (EFS) también se utiliza para recuperar los HAP en las partículas suspendidas. Es eficiente, selectiva, rápida, no genera contaminación secundaria y no requiere procedimientos de limpieza posteriores. Además, puede acoplarse a la cromatografía y espectrometría de masas. El disolvente más común en

EFS es el CO<sub>2</sub> con la adición de metanol como modificador de la polaridad para aumentar la eficiencia (Portet-Koltalo *et al.* 2009).

La extracción asistida con microondas (EAM) es un método rápido y eficiente que emplea disolventes con altas constantes dieléctricas para la extracción de diversos contaminantes, incluidos los HAP. Generalmente se emplean tiempos cortos de extracción (20 min) y volúmenes pequeños de disolvente (20 mL). La extracción se basa en el aumento de la energía cinética de las moléculas del disolvente con las microondas removiendo los contaminantes de la matriz. La selección del o los disolventes debe ser cuidadosa ya que la alta energía empleada puede destruir o transformar a los analitos de interés (Karthikeyan *et al.* 2006).

Otro método usado para la extracción de HAP es mediante ultrasonido (EAU), basado en el fenómeno de cavitación. Esta técnica consiste en la producción de micro-burbujas por la alta frecuencia que produce el ultrasonido. Cuando se rompen, la energía liberada penetra en la matriz y desprende a los analitos. En ultrasonido, las vibraciones acústicas (< 20 kHz, no detectables por el oído humano), generan cavitaciones en el disolvente donde se producen y colapsan pequeñas burbujas de vapor que forman ondas de choque y logran remover mecánicamente partículas y compuestos adheridos a diversas superficies, esto mejora la remoción de la materia orgánica del material insoluble (Bandowe y Meusel 2017).

Por otro lado debido a las bajas concentraciones de nitro-HAP y su baja sensibilidad en espectrometría de masas con ionización electrónica, su detección y cuantificación generalmente envuelve el método de ionización química negativa o bien, en CLAR con detectores de fluorescencia. Una importante precaución en el análisis de nitro-HAP es proteger las muestras de la luz ya que son fotolábiles. Más del 40% del 9-nitroantraceno puede ser convertido a 9,10-antraquinona en las primeras 24 horas de exposición a la luz (Bandowe y Meusel 2017).

Los métodos de extracción y análisis de HAP y nitro-HAP en partículas atmosféricas se han explorado ampliamente (Liu *et al.* 2007). Sin embargo, en el caso de los ftalatos, las metodologías han sido menos exploradas. Uno de los principales problemas en su medición es su presencia ubicua en el ambiente, conocidos como *problema del blanco*



debido a las dificultades que representa establecer métodos de identificación y cuantificación de ftalatos, sin sobreestimar su concentración se requieren estrictos procedimientos de calidad (Net *et al.* 2015) ya que el riesgo de contaminar las muestras durante el análisis es alto. Para ello, es recomendable que todo el material para el muestreo y el tratamiento de las muestras sea de vidrio, teflón, aluminio ó acero. Es necesario el uso de sistemas de purificación y circulación del aire. Todo el material debe lavarse con disolventes orgánicos y disoluciones ácidas y/o básicas previo a su uso. El uso de material de plástico queda prohibido debido al contenido innato de ftalatos. Todos los disolventes deben ser grado cromatográfico y continuamente analizados para descartar contaminación, también se debe evitar el uso de productos de cuidado personal para evitar la contaminación durante la manipulación (Net *et al.* 2015).

El análisis de blancos y los estudios de recuperación son cruciales para la determinación de ftalatos. Se recomienda tener al menos un triplicado de blancos de todo el procedimiento, aunque de ser posible, se puede preparar un blanco para cada etapa de la metodología, de esta manera es posible identificar el paso en el que puede ocurrir la contaminación de las muestras. Los estudios de recuperación permiten identificar problemas de selectividad y sobreestimación de la concentración. La mejor técnica de fortificación es empleando ftalatos marcados isotópicamente así como el uso de estándares internos (Net *et al.* 2015).

Finalmente, en lo que respecta a las técnicas instrumentales, el uso de CLAR y CG puede ser indistinto para la determinación de HAP y nitro-HAP pero para el análisis de ftalatos es altamente recomendable emplear CG-EM, ya que CLAR ha demostrado no ser tan eficiente en la detección de ftalatos, no así con los derivados de la degradación de los mismos (Ahmad *et al.* 2014). Algunos métodos de análisis de HAP y nitro-HAP se muestran en la tabla V.

Tabla V. Comparación de métodos de análisis para HAP y nitro-HAP.

Compuestos	Preparación de muestra		Técnica analítica aplicada	LD (ng mL <sup>-1</sup> )	LC (ng mL <sup>-1</sup> )	LDM (pg m <sup>-3</sup> )	LCM (pg m <sup>-3</sup> )	Referencias
	Método de extracción, disolvente	Limpieza						
16 HAP; 4 oxi-HAP; 11 nitro-HAP en PM <sub>2.5</sub>	EAU, <i>n</i> -hexano	Limpieza con agua	CG-EM-IE (HAP, oxi-HAP); CL-EM/EM (nitro-HAP)	HAP: 0.5; oxi-HAP: 0.5–1.0; nitro-HAP: 1.25–10	HAP: 5.0; oxi-HAP: 10; nitro-HAP: 10–20	HAP: 4.2; oxi-HAP: 4.2–8.3; nitro-HAP: 21–83	HAP: 42; oxi-HAP: 42–83; nitro-HAP: 83–167	(Nyiri <i>et al.</i> 2016)
22 HAP; 4 oxi-HAP; 12 nitro-HAP en PM <sub>2.5</sub>	EAM, <i>n</i> -hexano/acetona (1:1)	EFS	CG-EM-IE (HAP); CG-EM-IQN (oxi-HAP, nitro-HAP)	HAP: 0.53-1.32; oxi-HAP: 0.28–1.14; nitro-HAP: 0.15–2.61	HAP: 92–229; oxi-HAP: 48–198; nitro-HAP: 26–450	-	-	(Wang <i>et al.</i> 2014a)
12 HAP; 3 oxi-HAP; 11 nitro-HAP en PM	Soxhlet, diclorometano	CL	CG-EM-IE	-	-	HAP: 3–37; oxi-HAP: 16–30; nitro-HAP: 3–24	-	(Souza <i>et al.</i> 2014)
29 HAP; 21 oxi-HAP; 22 nitro-HAP en PM	Soxhlet, diclorometano, metanol	EFS	CG-EM-IE (HAP, oxi-HAP); CG-EM IQN (oxi-HAP, nitro-HAP)	HAP: 0.02–0.15; oxi-HAP: 0.025–0.68; nitro-HAP: 0.01–0.05	-	-	-	(Cochran <i>et al.</i> 2012)
20 HAP; 5 oxi-HAP; 27 nitro-HAP en PM <sub>10</sub>	MEAU acetonitrilo/diclorometano (1:4)	Columna abierta	CG-EM-IE	HAP: 0.5–2.1; oxi-HAP: 11.5–458; nitro-HAP: 3.2–22.2	HAP: 1.8–7.1; oxi-HAP: 38.4–1483; nitro-HAP: 10.7–74.1	HAP: 0.08–0.31; oxi-HAP: 1.6–61; nitro-HAP: 0.44–3.0	HAP: 0.28–1.1; oxi-HAP: 6.1–235; nitro-HAP: 1.5–11.7	(Santos <i>et al.</i> 2016)
17 HAP; 15 oxi-HAP en PM <sub>10</sub>	EAU, diclorometano	Columna abierta	CG-EM-IE	HAP: 0.06–0.56; oxi-HAP: 0.06–4.1	-	HAP: 3–63; oxi-HAP: 0.09–5.4;	-	(Delgado-Saborit <i>et al.</i> 2013)
42 HAP; 30 nitro-HAP en PM <sub>10</sub>	EAU, diclorometano	EFS	CG-EM-IE (HAP); CG-EM-IQN (nitro-HAP)	HAP: 0.002–0.2; nitro-HAP: 0.0005–0.06	-	-	-	(Crimmins y Baker 2006)
5 nitro-HAP en PM <sub>2.5</sub> y PM <sub>2.5–10</sub>	Soxhlet, dichlorometano	EFS	CG-dCE	0.072–0.215	0.72–2.15	-	-	(Teixeira <i>et al.</i> 2011a)
18 HAP 5 nitro-HAP en PM <sub>10</sub>	EAU, diclorometano	-----	CG-EM-IE (HAP) CG-EM-IQN (nitro-HAP)	-	-	-	-	(Amador-Muñoz <i>et al.</i> 2011)

Oxi-HAP: HAP hidroxilados, PM<sub>10</sub>: Material particulado ≤10µm, EAU: Extracción asistida por ultrasonido, MEAU: Microextracción asistida por ultrasonido, EFS: Extracción en fase sólida, CL: Cromatografía de líquidos, CG-EM-IE: Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas en ionización electrónica, CG-EM-IQN: Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas en ionización química negativa, CGdCE: Cromatografía de gases con detector de captura de electrones, LD: Límite de detección, LC: Límite de cuantificación, LDM: Límite de detección del método, LCM: Límite de cuantificación del método

## 2.7 Estadística no paramétrica en el análisis de contaminantes atmosféricos

El estudio de tendencias empleando datos meteorológicos es un proceso común cuando se quiere observar el comportamiento del clima y de los contaminantes atmosféricos de una determinada región. Este análisis provee un completo panorama de la variación de los parámetros de interés a través del tiempo. Las tendencias empleando datos atmosféricos y su cuantificación son complejas debido a su persistencia, autocorrelación y estacionalidad. Los investigadores tienen dos tipos de pruebas para el estudio de tendencias y la cuantificación en series de tiempo con datos atmosféricos, éstas pruebas son de tipo paramétrico y no paramétrico. Muchos investigadores prefieren el uso de estadística paramétrica por su simplicidad; sin embargo, el uso de este tipo de pruebas solo es aplicable cuando existe una distribución normal de los datos y hay una cantidad mínima de datos atípicos. En contraste, los métodos de análisis de datos no paramétricos pueden ser usados cuando los datos no siguen un comportamiento normal y en la mayoría de los casos no requieren de la remoción de estacionalidad o autocorrelación. La estadística no paramétrica es la mejor alternativa para obtener buenos estimadores en la tendencias de datos de tipo atmosférico (Ahmad *et al.* 2014).

# 3. Procedimiento experimental

## 3.1 Muestreo

El procedimiento de muestreo se realizó de acuerdo con el código de regulación federal 40, parte 50 apéndice L de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de Norteamérica (*EPA CFR 40-50-L*, por sus siglas en inglés) el cual se describe brevemente en la sección 3.1.2 para la colecta de material particulado fino  $\leq 2.5 \mu\text{m}$  de diámetro ( $\text{PM}_{2.5}$ ) en la atmósfera.

### 3.1.1 Acondicionamiento de filtros

Para el muestreo se utilizaron filtros de fibra de cuarzo (Pall, 20x25 cm, Estados Unidos de Norteamérica) horneados (24 h antes del muestreo) a 600°C en una mufla por 12 h para remover material orgánico, posteriormente se envolvieron en papel aluminio (previamente horneado a 300°C por 6 h), se etiquetaron y se almacenaron hasta la fecha de muestreo correspondiente.

### 3.1.2 Colecta de partículas

El muestreo de las PM<sub>2.5</sub> se realizó en seis sitios del AMVM de manera simultánea cada seis días durante noviembre de 2016. Se seleccionaron cinco sitios (Tlalnepantla al noroeste, Ecatepec al noreste, Merced en el centro, Coyoacán al suroeste e Iztapalapa al sureste) para coleccionar las partículas durante 24 h. En el sexto sitio (Vallejo al norte), se realizaron muestreos diurnos y nocturnos de 12 h cada uno.

La figura 6 ilustra los sitios de muestreo en el AMVM, cuyas coordenadas y características se detallan en la tabla VI. La figura 7 muestra las fechas de colecta de partículas.

*Tabla VI. Características de los sitios de muestreo (INEGI 2016)*

Nombre	Posición	Latitud (N) / Longitud (O)	Características
<b>Tlalnepantla</b>	Noroeste, NO	19°31'42" / 99°12'15"	Zonas residencial, industrial y agrícola. 106 ha de cultivos (maíz y avena)
<b>Ecatepec</b>	Noreste, NE	19°31'56" / 99°01'48"	
<b>Merced</b>	Centro, C	19°25'28" / 99°07'09"	Zonas residencial y comercial
<b>Coyoacán</b>	Suroeste, SO	19°20'58" / 99°09'26"	Zona residencial
<b>Iztapalapa</b>	Sureste, SE	19°21'45" / 99°04'16"	Zonas residencial y manufacturera
<b>Vallejo</b>	Norte, N	19°29'7" / 99°8'50"	Zonas industrial y residencial

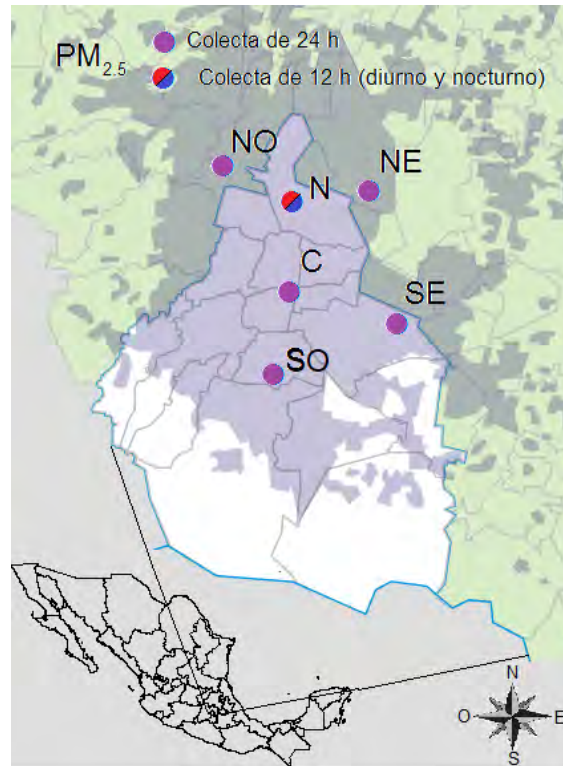


Figura 6. Sitios de muestreo de PM<sub>2.5</sub> en seis sitios del AMVM.



Figura 7. Fechas de colecta de PM<sub>2.5</sub> en seis sitios del AMVM

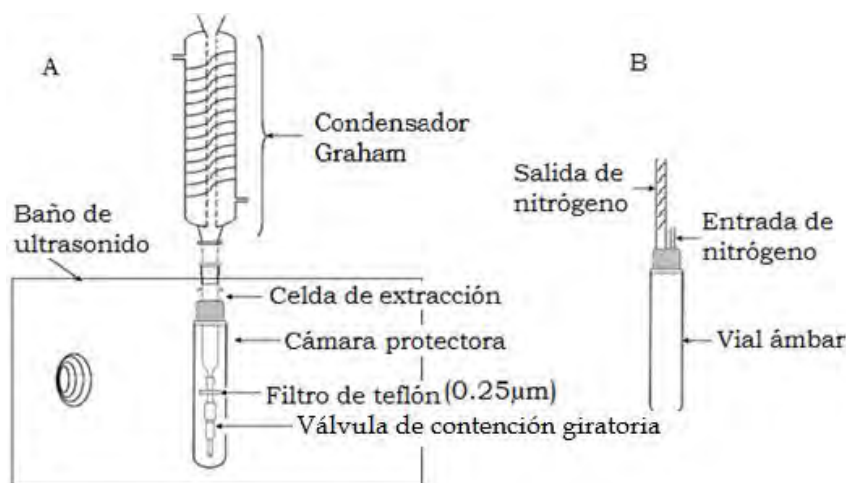
Se colectaron 32 muestras de PM<sub>2.5</sub>. Tres muestreos no se concretaron, debido a la falla del muestreador durante los días: 14 de noviembre en el noreste y sureste, y el 20 de noviembre en Vallejo (nocturno).

Se tomó un blanco de campo por cada día de muestreo para monitorear contaminación por manipulación y tratamiento de la muestra. El blanco consistió en la exposición del filtro al aire, con el muestreador apagado.

Una vez colectadas las partículas cada filtro se dobló por la mitad, dejando en la cara interior a las PM<sub>2.5</sub>. Las muestras se envolvieron nuevamente en papel aluminio y se trasladaron al laboratorio a baja temperatura (5 -10°C) en dónde se almacenaron a -20°C previo a su extracción.

### 3.2 Sistema de extracción

En este trabajo, se emplearon dos tecnologías recientemente patentadas (Amador-Muñoz *et al.* 2014a) llamadas: celda de extracción a micro-escala asistida por ultrasonido con filtración en línea y reflujo (CEMAUF) (Figura 8a) y sistema de múltiples deflexiones para la reducción del disolvente y recuperación de los analitos (Amador-Muñoz *et al.* 2014b) (Figura8b).



**Figura 8. a. Celda de extracción a microescala asistida por ultrasonido. b. Sistema de múltiples deflexiones para la reducción del disolvente y recuperación de los analitos (Amador-Muñoz *et al.* 2014a,b)**

La CEMAUF está formada por una celda de vidrio con una punta esmerilada donde se conecta un filtro con tamaño de poro de 0.25 µm y una válvula de contención giratoria. Todo ello protegido por una chaqueta de vidrio. La parte superior de la celda se conecta a un condensador Graham.

Ambas tecnologías han sido exitosamente empleadas en la determinación de plaguicidas organoclorados y retardantes de combustión en PM<sub>2.5</sub> (Beristain-Montiel *et al.* 2016), así como en la extracción de HAP en partículas emitidas de la combustión de diésel (Santos-Medina 2012).

### 3.2.1 Determinación de la materia orgánica extraída (MOE)

La materia orgánica se extrajo empleando la CEMAUF. Para ello se colocó la mitad de un filtro con PM<sub>2.5</sub> dentro de la celda. Se añadieron 12 mL de diclorometano para la primera extracción y 5 mL para la segunda. Cada extracción duró 5 minutos, a 30°C y frecuencia de ultrasonido de 37 kHz con 80% de potencia. Posteriormente el extracto se transfirió a un vial ámbar donde se empleó el sistema de múltiples deflexiones para la reducción del disolvente. Los extractos se llevaron a 1.0 mL.

Se tomó una alícuota de 100 µL de cada uno de los extractos de material particulado atmosférico, se transfirió a viales de 2 mL previamente horneados (380°C x 24 h) y pesados por triplicado en una balanza analítica (Satorius BP200, s=00001 g). Se evaporó el disolvente con ayuda de una corriente suave de nitrógeno.

Los viales con el extracto orgánico seco, se pesaron nuevamente (por triplicado). La diferencia de masa resultó en la materia orgánica extraída (MOE) que, ajustada a 1 mL, generó la masa total en la mitad del filtro extraído. La concentración de la MOE en el aire, se calculó con la ecuación 1.

$$MOE = \frac{(\bar{m}_{vial\ MOE} - \bar{m}_{vial\ vacío}) * V_{aforo} * 2 * 10^6}{V_{alícuota} * V_{aire}} \quad \text{Ecuación (1)}$$

Donde:

MOE	– Materia Orgánica Extraída, $\mu\text{g m}^{-3}$
$\bar{m}_{\text{vial MOE}}$	– Masa promedio del vial con el extracto a sequedad, g
$\bar{m}_{\text{vial vacío}}$	– Masa promedio del vial vacío, g
$V_{\text{aforo}}$	– Volumen de aforo, mL
$V_{\text{alícuota}}$	– Volumen del extracto para determinar la MOE, mL
$V_{\text{aire}}$	– Volumen de aire muestreado, $\text{m}^3$
2	– Factor de corrección debido a la mitad de filtro extraído, adimensional.
$1 \times 10^6$	– Factor de conversión de gramos a microgramos

### 3.2.2. Determinación de la eficiencia de extracción de HAP, nitro-HAP y ftalatos

Para determinar la eficiencia de la extracción y ajustar intrínsecamente las concentraciones de los HAP, se usó el método por dilución isotópica. Previo a la extracción de los filtros con  $\text{PM}_{2.5}$ , se realizó la fortificación de la mitad de cada filtro con 500 ng de una mezcla de 16 HAP deuterados (HAP-d) mostrados en las tablas VII y VIII.

La fortificación se realizó con una alícuota de 250  $\mu\text{L}$  de una disolución de fortificación a 2  $\mu\text{g mL}^{-1}$  de HAP-d, que se distribuyó de manera homogénea sobre la mitad de cada filtro muestreado.

En el caso de nitro-HAP y ftalatos, la eficiencia se evaluó aplicando el método de adiciones patrón. Las adiciones consistieron en la fortificación de un décimo de filtro con 250  $\mu\text{L}$  de una disolución con 11 ftalatos a 4  $\mu\text{g mL}^{-1}$  y 22 nitro-HAP a 200  $\text{ng mL}^{-1}$ .

Una vez fortificados los filtros, se introdujeron en la celda de extracción (CEMAUF), las celdas se taparon y se dejaron en contacto los analitos con la matriz 24 h. Posteriormente se realizó la extracción.

Para la primera extracción se añadieron 12 mL de diclorometano y para la segunda se usaron otros 5 mL, ambas se sometieron a las siguientes condiciones: 30 °C, 5 min de



extracción y 80 % de potencia a 37 kHz de frecuencia del baño ultrasónico. Posterior a la cavitación del filtro, el extracto orgánico se transfirió a un vial ámbar utilizado para evaporar el disolvente con un sistema acoplado de múltiples deflexiones que atrapa a la materia orgánica arrastrada por la corriente de nitrógeno. La materia orgánica adsorbida a las paredes internas de capilar con deflexiones, se recuperó con un mínimo volumen de diclorometano para enjuagar el sistema.

Finalmente, el extracto orgánico se llevó a 1.0 mL. Para el análisis instrumental, se tomaron 80 µL del extracto orgánico y se adicionaron 20 µL de una disolución de ocho estándares internos: seis HAP fluorados (HAP-f) (Tabla VII), di-n-pentil ftalato-3,4,5,6-d4 (Tabla VII) y 1-Bromo-2-Nitrobenceno (Tabla IX). Los viales se etiquetaron y almacenaron hasta su análisis por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.

La eficiencia de la extracción se calculó aplicando la ecuación 2

$$\% \text{ Eficiencia} = \frac{A_{r \text{ fort}} - A_{r \text{ no fort}}}{A_{r \text{ ref}}} \times 100 \quad \text{Ecuación (2)}$$

Donde:

- $A_{r \text{ fort}}$  – Área relativa del analito de la muestra fortificada, adimensional
- $A_{r \text{ no fort}}$  – Área relativa del analito de la muestra no fortificada, adimensional
- $A_{r \text{ ref}}$  – Área relativa del analito de la disolución de referencia, adimensional

### 3.2.3 Determinación de la concentración de HAP, nitro-HAP y ftalatos en el aire

#### 3.2.3.1 HAP

Se determinaron 33 HAP (Tabla VII). La determinación de la concentración de HAP en el aire, se realizó por el método de dilución isotópica. Se emplearon 16 HAP deuterados (Tabla VII) para la cuantificación de los 16 HAP prioritarios y para la estimación de la concentración de los otros 17 HAP tal como se muestra en la tabla VIII. El cálculo de concentración en el aire de HAP se muestra en la ecuación 3.

$$[C - HAP] = 2 * \frac{(A_{r\ HAP} * m_{HAP\ deuterado} - A_{r\ bla} * m_{HAP\ deuterado})}{V_{aire}} \quad \text{Ecuación (3)}$$

Donde

$[C - HAP]$  – Concentración de HAP,  $\text{pg m}^{-3}$ .

$m_{HAP\ deuterado}$  – Masa adicionada de HAP deuterados, picogramos.

$A_{r\ HAP}$  – Respuesta relativa del HAP/HAP-d en la muestra por CG-EM.

$A_{r\ bla}$  – Respuesta relativa del HAP/HAP-d en el blanco de campo por CG-EM.

$V_{aire}$  – Volumen de aire muestreado,  $\text{m}^3$ .

2 – Factor de corrección debido a la mitad de filtro extraído, adimensional.

Tabla VII. HAP, ftalatos, HAP-f, HAP-d y ftalato-d analizados. Tiempos de retención (tr), ion principal (Target) y secundarios (Q1-Q3). Estándares internos en azul y resaltados.

#	Compuesto	tr (min)	Iones considerados Target, Q1, Q2, Q3		
1	<b>1-Fluoronaftaleno</b>	12.267	146	120	75
2	Naftaleno-d8	12.368	136	137	68
3	Naftaleno	12.467	128	129	64
4	<b>4-Fluorobifenilo</b>	16.95	172	152	85
5	Dimetil ftalato	19.635	163	77	94
6	Acenaftileno-d8	19.635	160	80	161
7	Acenaftileno	19.733	152	153	76
8	Acenafteno-d10	20.226	164	165	88
9	Acenafteno	20.399	154	155	77
10	Dietil ftalato	22.443	149	177	76
11	Fluoreno-d10	22.689	176	177	88
12	Fluoreno	22.862	166	165	83
13	<b>3-Fluorofenantreno</b>	27.37	196	98	170
14	Diisobutil ftalato	27.567	149	57	104
15	Fenantreno-d10	27.985	188	189	94
16	Fenantreno	28.133	178	179	89
17	Antraceno-d10	28.207	188	189	94
18	Antraceno	28.33	178	179	89

19	Di-n-butilftalato	29.71	149	41	223
20	2-Metilantraceno	30.677	192	193	165
21	1-Metilantraceno	30.941	192	193	165
22	4,5-Metilenfenantreno (4H-ciclopenta[def]fenantreno)	31.206	190	191	95
23	9-Metilantraceno	32.082	192	193	165
24	3,6-Dimetilfenantreno	32.223	206	207	190
25	<b>Di-n-pentil ftalato-3,4,5,6-d4</b>	<b>33.059</b>	<b>153</b>	<b>149</b>	<b>241</b>
26	Diamil ftalato	33.084	149	43	237
27	<b>Fluoranteno-d10</b>	<b>34.218</b>	<b>212</b>	<b>213</b>	<b>106</b>
28	Fluoranteno	34.341	202	203	101
29	<b>1-Fluoropireno</b>	<b>34.932</b>	<b>220</b>	<b>110</b>	<b>91</b>
30	9,10-dimetilantraceno	35.534	206	207	190
31	<b>Pireno-d10</b>	<b>35.622</b>	<b>212</b>	<b>213</b>	<b>106</b>
32	Pireno	35.745	202	203	101
33	Reteno	35.778	219	234	204
34	Tripticeno	36.165	254	253	126
35	Di-n-hexil ftalato	36.213	149	43	104
36	Benzo[a]fluoreno	37.204	216	217	108
37	Butilbencil ftalato	38.11	149	91	206
38	Bis-etilhexil ftalato	38.799	149	167	57
39	Diciclohexil ftalato	40.77	149	167	104
40	<b>3-Fluorocriseno</b>	<b>41.238</b>	<b>246</b>	<b>123</b>	<b>91</b>
41	<b>Benzo[a]antraceno-d12</b>	<b>41.583</b>	<b>240</b>	<b>120</b>	<b>241</b>
42	Benzo[a]antraceno	41.706	228	229	114
43	Di-n-octil ftalato	41.854	149	43	
44	<b>Criseno-d12</b>	<b>41.878</b>	<b>240</b>	<b>120</b>	<b>241</b>
45	Trifenileno	42.198	228	229	114
46	Criseno	42.026	228	229	114
47	Ciclopenta[cd]pireno	41.931	226	227	113
48	5-Metilcriseno	43.56	242	243	215
49	Di-n-nonil ftalato	43.874	149	43	
50	<b>9-Fluorobenzo[k]fluoranteno</b>	<b>45.45</b>	<b>270</b>	<b>135</b>	
51	<b>Benzo[b]fluoranteno-d12</b>	<b>45.894</b>	<b>264</b>	<b>132</b>	<b>265</b>
52	7,12-Dimetilbenzo[a]antraceno	46.003	256	241	257
53	Benzo[b]fluoranteno	46.017	252	253	126
54	<b>Benzo[k]fluoranteno-d12</b>	<b>46.017</b>	<b>264</b>	<b>132</b>	<b>265</b>
55	Benzo[k]fluoranteno	46.091	252	253	126
56	Benzo[j]fluoranteno	46.183	252	253	126
57	Benzo[e]pireno	47.548	252	253	126
58	<b>Benzo[a]pireno-d12</b>	<b>47.643</b>	<b>264</b>	<b>132</b>	<b>265</b>
59	Benzo[a]pireno	47.766	252	253	126
60	Perileno	48.413	252	253	126

<b>61</b>	Dibenzo[a,h]antraceno-d14	53.308	292	293	146
<b>62</b>	Dibenzo[a,h]antraceno	53.532	278	279	139
<b>63</b>	Indeno[1,2,3-cd]pireno-d12	53.554	288	289	144
<b>64</b>	Dibenzo[a,c]antraceno	53.554	278	279	139
<b>65</b>	Indeno[1,2,3-cd]pireno	53.554	276	277	138
<b>66</b>	Benzo[ghi]perileno-d12	55.747	288	289	144
<b>67</b>	Benzo[ghi]perileno	55.993	276	277	138

Tabla VIII. HAP cuantificados y estimados con HAP-d.

#	HAP-d	HAP cuantificados	HAP estimados
1	Naftaleno-d8	Naftaleno	
2	Acenaftileno-d8	Acenaftileno	
3	Acenafteno-d10	Acenafteno	
4	Fluoreno-d10	Fluoreno	
5	Fenantreno-d10	Fenantreno	
6	Antraceno-d10	Antraceno	2-Metilantraceno 1-Metilantraceno 4,5-Metilenfenantreno (4H-ciclopenta[def]fenantreno) 9-Metilantraceno 3,6-Dimetilfenantreno
7	Fluoranteno-d10	Fluoranteno	9,10-dimetilantraceno
8	Pireno-d10	Pireno	Reteno Tripticeno Benzo[a]fluoreno
9	Benzo[a]antraceno-d12	Benzo[a]antraceno	
10	Criseno-d12	Criseno	Trifenileno Ciclopenta[cd]pireno 5-Metilcriseno
11	Benzo[b]fluoranteno-d12	Benzo[b]fluoranteno	7,12-Dimetilbenzo[a]antraceno
12	Benzo[k]fluoranteno-d12	Benzo[k]fluoranteno	Benzo[j]fluoranteno Benzo[e]pireno
13	Benzo[a]pireno-d12	Benzo[a]pireno	Perileno
14	Dibenzo[a,h]antraceno-d14	Dibenzo[a,h]antraceno	Dibenzo[a,c]antraceno
15	Indeno[1,2,3-cd]pireno-d12	Indeno[1,2,3-cd]pireno	
16	Benzo[ghi]perileno-d12	Benzo[ghi]perileno	

### 3.2.3.2. nitro-HAP

Se analizaron 20 nitro-HAP (tabla IX). La ecuación 4 muestra el cálculo para la determinación de la concentración de nitro-HAP en aire. Para el cálculo de las respuestas relativas, se utilizó el 1-Bromo-2-nitrobenceno (1Br2NB) como estándar interno. La concentración en el filtro se corrigió por la eficiencia (ecuación 2), calculada de acuerdo con lo descrito en la sección 3.2.2.

$$[C \text{ nitro} - HAP] = \frac{\left(\frac{A_{r m} * m_{ref}}{A_{r ref}} - \frac{A_{r bla} * m_{ref}}{A_{r ref}}\right) * 1000 * 2}{Efic * V_{aire}} \quad \text{Ecuación (4)}$$

Donde

- |                           |                                                                                                           |
|---------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $[C \text{ nitro} - HAP]$ | – Concentración de nitro-HAP en la muestra, $\text{pg m}^{-3}$ .                                          |
| $A_{r m}$                 | – Respuesta relativa del nitro-HAP/1Br2NB en la muestra por CG-EM.                                        |
| $A_{r ref}$               | – Respuesta relativa del nitro-HAP/1Br2NB en el estándar de referencia por CG-EM.                         |
| $A_{r bla}$               | – Respuesta relativa del nitro-HAP/1Br2NB en el blanco de campo por CG-EM.                                |
| $m_{ref}$                 | – Masa de nitro-HAP del estándar de referencia, ng.                                                       |
| $V_{aire}$                | – Volumen de aire muestreado, $\text{m}^3$ .                                                              |
| 2                         | – Factor de corrección debido a la mitad del filtro extraído, Adimensional.                               |
| 1000                      | – Factor de conversión ng a pg.                                                                           |
| $Efic$                    | – Eficiencia relativa de cada uno de los nitro-HAP, adimensional, calculada de acuerdo con la ecuación 2. |

Tabla IX. Nitro-HAP analizados. Tiempos de retención (tr), ion principal (Target) y secundarios (Q1-Q3). Estándar interno (EI) en azul y resaltado.

#	nitro-HAP	tr (min)	iones considerados Target, Q1, Q2
	1-Bromo-2-nitrobenceno	8.643	81, 79
1	1-nitronaftaleno	11.691	173, 174
2	2-nitronaftaleno	12.241	173, 174
3	2-nitrobifenilo	12.539	199, 200
4	3-nitrobifenilo	14.418	199, 200
5	1,3-dinitronaftaleno	17.683	218, 219
6	1,5-dinitronaftaleno	17.826	218, 219
7	5-nitroacenafteno	18.382	199, 200
8	2-nitrofluoreno	20.083	211, 212
9	9-nitroantraceno	20.513	223, 224
10	4-nitrofenantreno	20.585	223, 224
11	9-nitrofenantreno	21.856	223, 224
12	1,8-dinitronaftaleno	22.250	218, 219
13	3-nitrofenantreno	22.716	223, 224
14	2-nitrofluoranteno	28.061	247, 248
15	3-nitrofluoranteno	28.466	247, 248
16	1-nitropireno	30.207	247, 248
17	2-nitropireno	30.756	247, 248
18	7-nitrobenzo[a]antraceno	33.641	297, 298
19	6-nitrocriseno	34.834	273, 274
20	6-nitrobenzo[a]pireno	38.435	273, 274

### 3.2.3.3 Ftalatos

Se determinaron 11 ftalatos (Tabla VII). Las respuestas relativas se basaron en el n-pentilftalato-d4 (PFd4) utilizado como estándar interno. Se hicieron dos curvas de calibración. El intervalo de la primera curva (con ocho ftalatos) se encontró entre 1 y 20 ng  $\mu\text{L}^{-1}$ , mientras que el de la segunda (con tres ftalatos) entre 0.1 y 1 ng  $\mu\text{L}^{-1}$ . El intervalo de trabajo se muestra en la tabla X. La concentración de ftalatos en aire, se calculó empleando las ecuaciones de las curvas de regresión lineal ponderadas para cada compuesto (Miller y Miller 2005). El cálculo de la concentración de ftalatos se desarrolló empleando las ecuaciones 5 y 6.

$$C_{relativa} = \left( \frac{A_{r\ m} - b_w}{m_w} - \frac{A_{r\ bla} - b_w}{m_w} \right) \quad \text{Ecuación (5)}$$

Donde

- $C_{relativa}$  – Concentración relativa del ftalato, adimensional.  
 $A_{r\ m}$  – Respuesta relativa del ftalato/PFd4 en la muestra por CG-EM.  
 $A_{r\ bla}$  – Respuesta relativa del ftalato/PFd4 en el blanco de campo por CG-EM.  
 $m_w$  y  $b_w$  – Pendiente y ordenada, ponderadas, respectivamente, de la regresión lineal de la curva de calibración instrumental, adimensional.

$$[C - ftalato] = 2 * \frac{(C_{ftalato-d})(C_{relativa})(VAf)}{V_{aire} * Efic} \quad \text{Ecuación (6)}$$

Donde

- $[C - ftalato]$  – Concentración del ftalato en  $PM_{2.5}$ ,  $ng\ m^{-3}$ .  
 $C_{ftalato-d}$  – Concentración del estándar interno,  $ng\ mL^{-1}$ .  
 $C_{relativa}$  – Concentración relativa del ftalato, adimensional.  
 $VAf$  – Volumen de aforo, mL  
 $V_{aire}$  – Volumen de aire muestreado,  $m^3$ .  
 $Efic$  – Eficiencia relativa del ftalato, adimensional. Obtenida de ecuación 2.  
2 – Factor de corrección debido a la mitad de filtro extraído, adimensional.

Tabla X. Concentraciones en  $ng\ \mu L^{-1}$  de la curva de calibración de ftalatos.

Compuestos	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4	Nivel 5
Di-n-butilftalato Di-n-hexilftalato Bisetilhexilftalato	1	5	10	15	20
Dimetilftalato Dietilftalato Diisobutilftalato Diamilftalato Butilbencilftalato Diciclohexilftalato Di-n-octilftalato Dinonilftalato	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00

### 3.3 Análisis instrumental

#### 3.3.1 Análisis de HAP y ftalatos por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas

La determinación de los HAP y ftalatos se llevó a cabo en un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas (CG-EM) (Agilent Technologies 6890/5973N). Se inyectó 1  $\mu\text{L}$  del extracto orgánico sin dividir a 300°C (1 min). Se empleó una columna capilar de 60 m DB-35MS de 0.25 mm de diámetro interno y 0.25  $\mu\text{m}$  de grosor de película (J&W Scientific). El programa de temperatura comenzó en 40°C (1 min), primera rampa de 50°C  $\text{min}^{-1}$  hasta 110°C (0 min), segunda rampa a 5 °C  $\text{min}^{-1}$  hasta 303°C (0 min), tercera rampa de 20°C  $\text{min}^{-1}$  hasta 335°C (15 min). El tiempo de corrida fue 55 min. El gas acarreador fue helio (99.998 % Infra) a un flujo de 1.2 mL  $\text{min}^{-1}$ . El espectrómetro de masas se operó en ionización electrónica (IE) y monitoreo selectivo de iones (MSI). Las temperaturas de la línea de transferencia, de la fuente de iones y del cuadrupolo fueron: 300°C, 230°C y 150°C respectivamente.

#### 3.3.2 Análisis de nitro-HAP por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas

El análisis de nitro-HAP se llevó a cabo en el mismo CG-EM. En este caso, se usó el modo ionización química negativa (IQN) empleando metano (99.7 % Infra) como gas reactivo y MSI. Se inyectaron 2  $\mu\text{L}$  del extracto orgánico sin dividir, a 250°C (1 min). La columna cromatográfica fue la misma que se empleó en el análisis de HAP y ftalatos. El programa de temperatura comenzó en 40°C (1 min), primera rampa de 50°C  $\text{min}^{-1}$  hasta 110°C (0 min), segunda rampa de 20°C  $\text{min}^{-1}$  hasta 335°C (25 min). El tiempo de corrida fue 65 min, como gas acarreador se usó helio (99.98 % Infra) a flujo de 1.2 mL  $\text{min}^{-1}$ . La temperatura de la línea de transferencia se mantuvo en 300°C, la de la fuente de iones en 150°C y la del cuadrupolo en 150°C.



### 3.4 Contaminantes criterio y parámetros meteorológicos

La concentración de los contaminantes atmosféricos criterio se obtuvieron de la base de datos de la Red Automática de Monitoreo Atmosférico (RAMA) de la Ciudad de México con excepción de la concentración de partículas que se obtuvo de la Red Manual (REDMA) (Gobierno de la Ciudad de México 2017).

La concentración de las partículas atmosféricas determinadas por el personal de la REDMA se determinó manualmente. El método consiste en pesar los filtros antes y después del muestreo, la diferencia en masa representa la cantidad de partículas en el filtro, que al dividirse entre el volumen de aire filtrado, se obtiene la concentración de las partículas. Los muestreos se llevaron a cabo cada seis días. El resto de contaminantes criterio (tabla XI) se determinan cada hora de manera automática. Los datos son públicos y libres para su consulta en la siguiente liga <http://www.aire.cdmx.gob.mx>, excepto para Vallejo donde los datos no son públicos y no se lograron obtener para este estudio.

*Tabla XI. Normatividad de los contaminantes atmosféricos criterio.*

Contaminante	NOM	Publicación	descripción
<b>Dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>)</b>	NOM-022-SSA1-2010	8 de septiembre de 2010	- 0.110 ppm, máximo promedio de 24 horas - 0.025 ppm, promedio anual
<b>Monóxido de carbono (CO)</b>	NOM-021-SSA1-1993	23 de diciembre de 1994	- 11.0 ppm, máximo anual como promedio móvil de 8 horas
<b>Dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>)</b>	NOM-023-SSA1-1993	23 de diciembre de 1994	- 0.210 ppm, promedio horario
<b>Ozono (O<sub>3</sub>)</b>	NOM-020-SSA1-2014	19 de agosto de 2014	- 0.070 ppm, máximo anual del promedio móvil de 8 horas - 0.095 ppm, promedio horario
<b>Partículas menores a 10 micrómetros (PM<sub>10</sub>)</b>	NOM-025-SSA1-2014	20 de agosto de 2014	- 75 µg/m <sup>3</sup> , promedio 24 horas - 40 µg/m <sup>3</sup> , promedio anual
<b>Partículas menores a 2.5 micrómetros (PM<sub>2.5</sub>)</b>	NOM-025-SSA1-2014	20 de agosto de 2014	- 45 µg/m <sup>3</sup> , promedio 24 horas - 12 µg/m <sup>3</sup> , promedio anual
<b>Plomo (Pb)</b>	NOM-026-SSA1-1993	23 de diciembre de 1994	- 1.5 µg/m <sup>3</sup> , en un periodo de tres meses como promedio aritmético

## 3.5 Análisis de datos descriptivo e inferencial

Todas las pruebas estadísticas fueron no paramétricas. Las gráficas y las pruebas fueron realizadas empleando el Software de TIBCO Inc. (2017), Statistica (data analysis software system), version 12.5 (<http://statistica.io>.)

### 3.5.1 Variación espacial

Se elaboraron diagramas de cajas y bigotes para mostrar el comportamiento espacial de HAP, nitro-HAP y ftalatos. Se muestran medianas, primer y tercer cuartiles (cajas), mínimos y máximos (bigotes), valores atípicos (1.5 el valor de la mediana) y valores extremos (3 veces el valor de la mediana).

La variación espacial fue evaluada estadísticamente empleando la prueba U de Mann-Whitney (U M-W) al 95 % de confianza. Se compararon las medianas entre sitios. La hipótesis nula ( $H_0$ ) fue “las medianas entre los sitios no es significativamente diferente”, mientras que la hipótesis alterna ( $H_a$ ) fue, “la diferencia entre las medianas de los sitios es significativa”. El rechazo de  $H_0$  se realizó a  $p \leq 0.05$ .

### 3.5.2 Correlación con parámetros meteorológicos

Se realizó el análisis de correlación de Spearman ( $r_s$ ) para observar la dependencia de la concentración de HAP, nitro-HAP y ftalatos con los contaminantes atmosféricos criterio normados (Tabla XI).

La significancia de los valores de  $r_s$  fueron evaluados a una confianza del 95 %. La prueba evalúa si  $r_s$  es lineal. El rechazo de  $H_0$  implica correlación no lineal.

## 4. Resultados y discusión

### 4.1 Variación espacial de las PM<sub>2.5</sub> y de materia orgánica extraída

La variabilidad espacial de la concentración de las PM<sub>2.5</sub> y la materia orgánica extraída durante la campaña de muestreo en noviembre de 2016 se muestra en la figura 9. La mediana y el promedio de la concentración de PM<sub>2.5</sub> en toda el AMVM fue 21 y 20  $\mu\text{g m}^{-3}$  respectivamente. No se rebasó el límite establecido por la NOM-025-SSA1-2014 de 45  $\mu\text{g m}^{-3}$ . No hubo diferencias entre las medianas de la concentración de PM<sub>2.5</sub> entre los cinco sitios del AMVM, no siendo así para Vallejo ( $p > 0.05$ ). En el caso de la MOE, mostró un promedio de 6.1  $\mu\text{g m}^{-3}$  y mediana de 3.8  $\mu\text{g m}^{-3}$ , siendo homogénea en todo el Valle ( $p > 0.05$ ) (Figura 9), excepto las diferencias observadas con el muestreo diurno en Vallejo, cuya mediana de la concentración fue 12.4  $\mu\text{g m}^{-3}$  y el promedio fue de 12.9  $\mu\text{g m}^{-3}$ , mientras que en el nocturno la mediana y el promedio fueron de 5.8  $\mu\text{g m}^{-3}$  y 4.9  $\mu\text{g m}^{-3}$ . Se debe considerar que las concentraciones de la MOE son las mínimas observadas, es necesario ajustarlas por los porcentajes de recuperación basados en un material de referencia certificado, no abordado en el presente estudio. Vallejo es una zona principalmente industrial (Cruz y Garza 2013), con gran afluencia vehicular de motores a diésel.

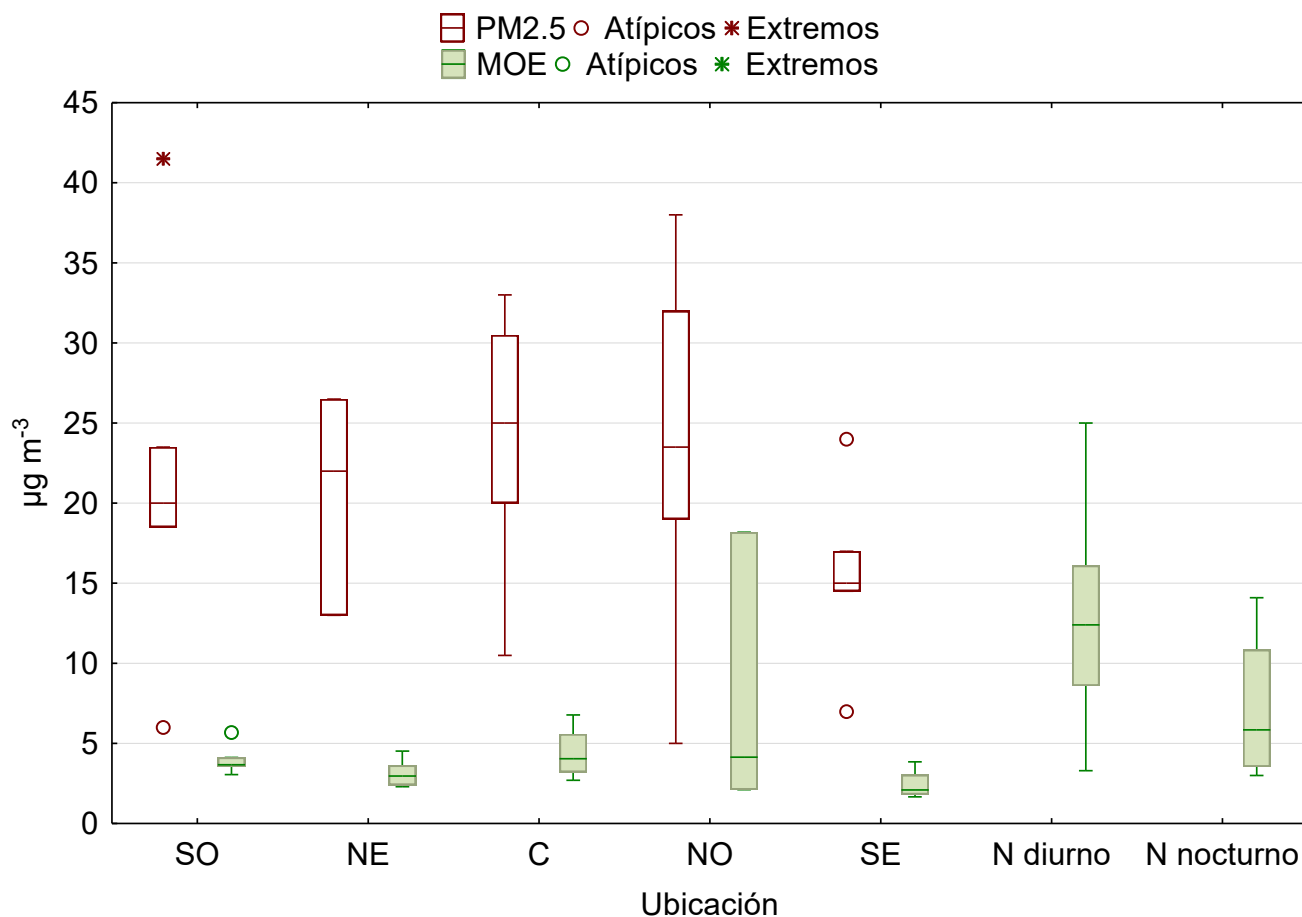


Figura 9. Variación espacial de PM<sub>2.5</sub> y MOE en seis sitios del AMVM. (N=5, por sitio).

PM<sub>2.5</sub> no disponible para Vallejo.

La figura 10 muestra la distribución estacional de PM<sub>2.5</sub> y MOE. La mediana más alta de PM<sub>2.5</sub> se observó el 14 de noviembre, y la menor, el 20 de noviembre ( $p < 0.05$ ). En cuanto a la MOE, la mediana fue la misma en los cinco días, excepto el 8 de noviembre que fue menor con respecto al 2 y 26 de noviembre ( $p < 0.05$ ).

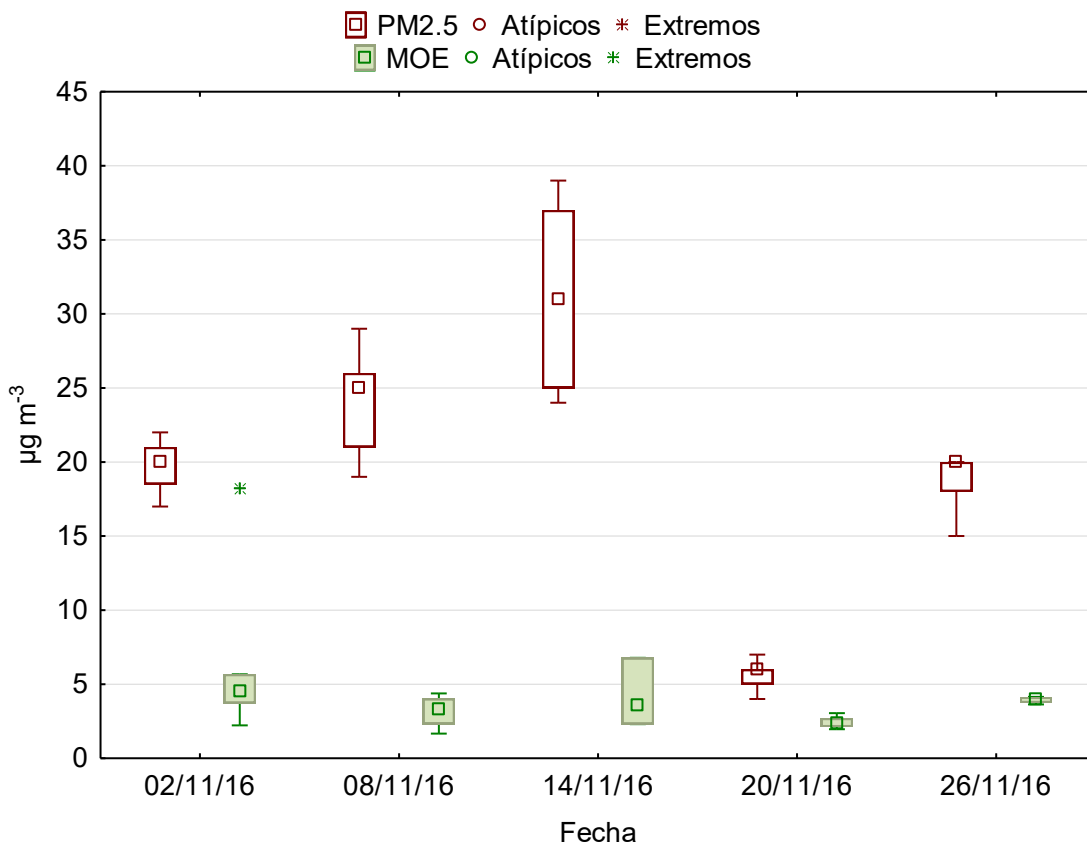
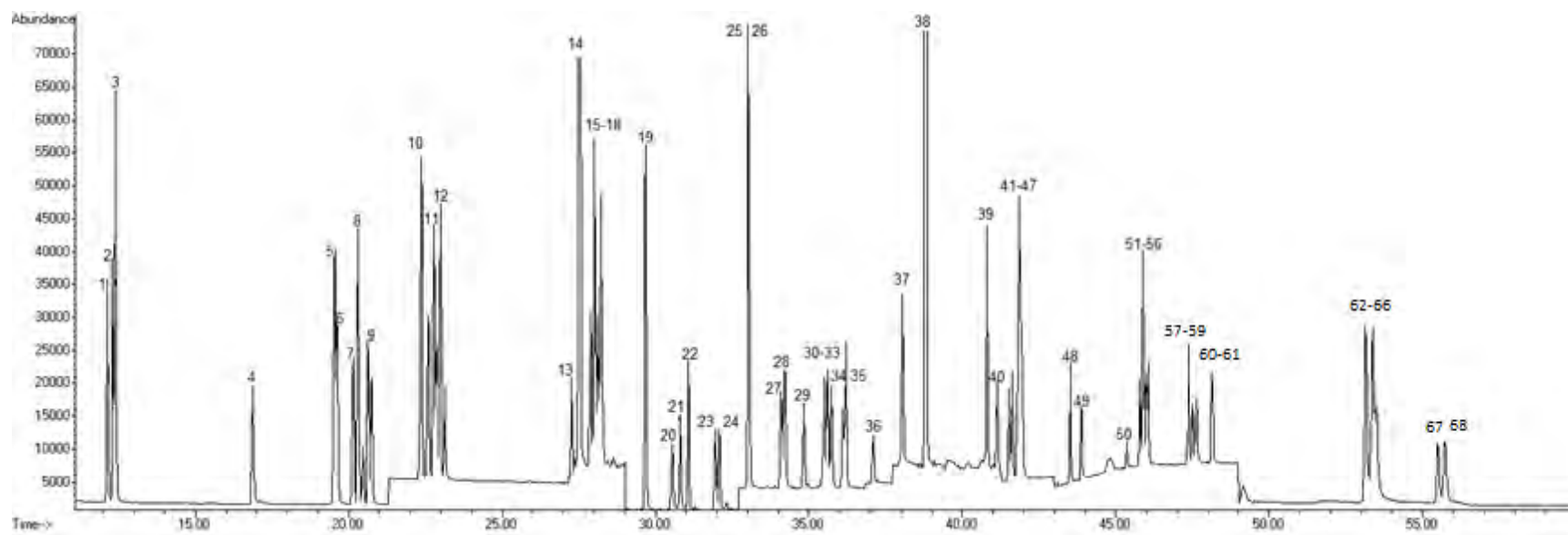


Figura 10. Distribución estacional de  $PM_{2.5}$  y MOE en el AMVM. N=5, Vallejo no está incluido en la comparación.

## 4.2 Análisis por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas

En general, las condiciones cromatográficas permitieron tener una adecuada separación entre los analitos de interés. La figura 11 ilustra un cromatograma del estándar de los HAP, sus deuterados y fluorados, así como de los ftalatos y su deuterado. Mientras que la figura 12 muestra un cromatograma del estándar de los nitro-HAP y su estándar interno.



*Figura 11. Cromatograma del estándar de 37 HAP, 16 HAP-d, 6 HAP-F, 11 ftalatos y 1 ftalato-d. Los números corresponden a los indicados en la tabla VII.*

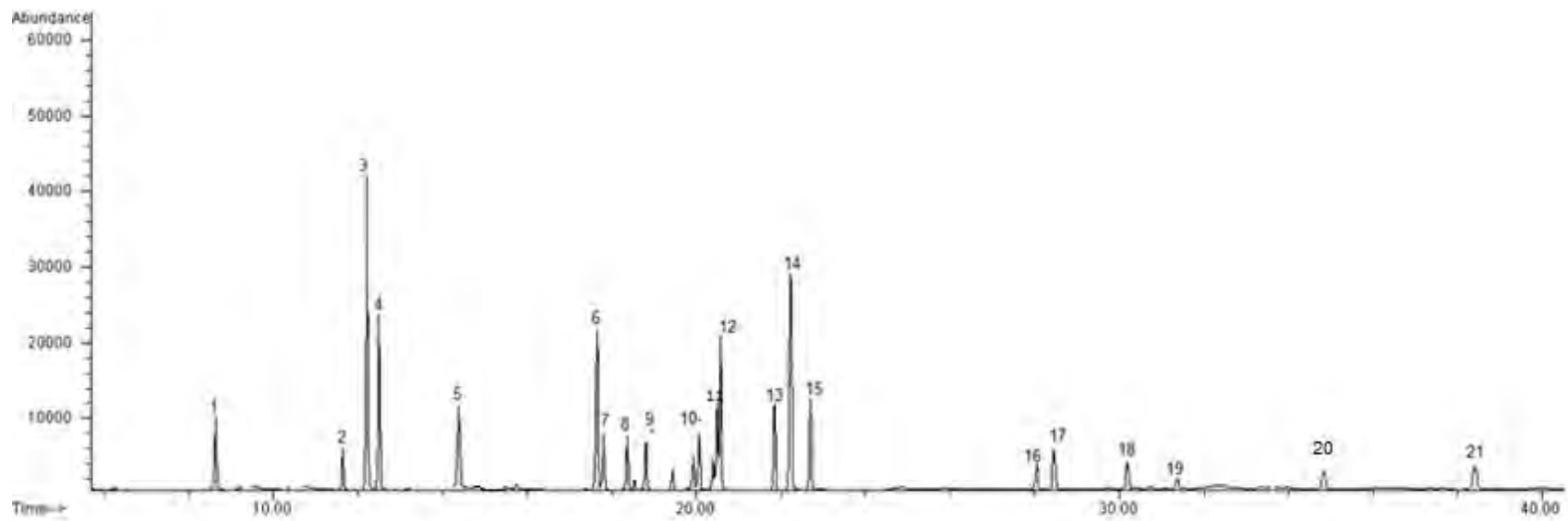


Figura 12. Cromatograma del estándar de 20 nitro-HAP y 1-Bromo-2-nitrobenceno. Los números corresponden a los indicados en la tabla IX.

## 4.3 Eficiencia del método analítico

### 4.3.1 Eficiencia de HAP

La eficiencia de los HAP no fue evaluada explícitamente para ajustar sus concentraciones en el aire, ya que se empleó el método de dilución isotópica. Sin embargo, se calculó su recuperación en función de los HAP deuterados. El cálculo se llevó a cabo empleando la ecuación 2.

La eficiencia del método se encontró entre  $56\pm 32\%$  para el naftaleno-d8 y  $94\pm 6\%$  para el benzo[a]antraceno-d12 (Figura 13).

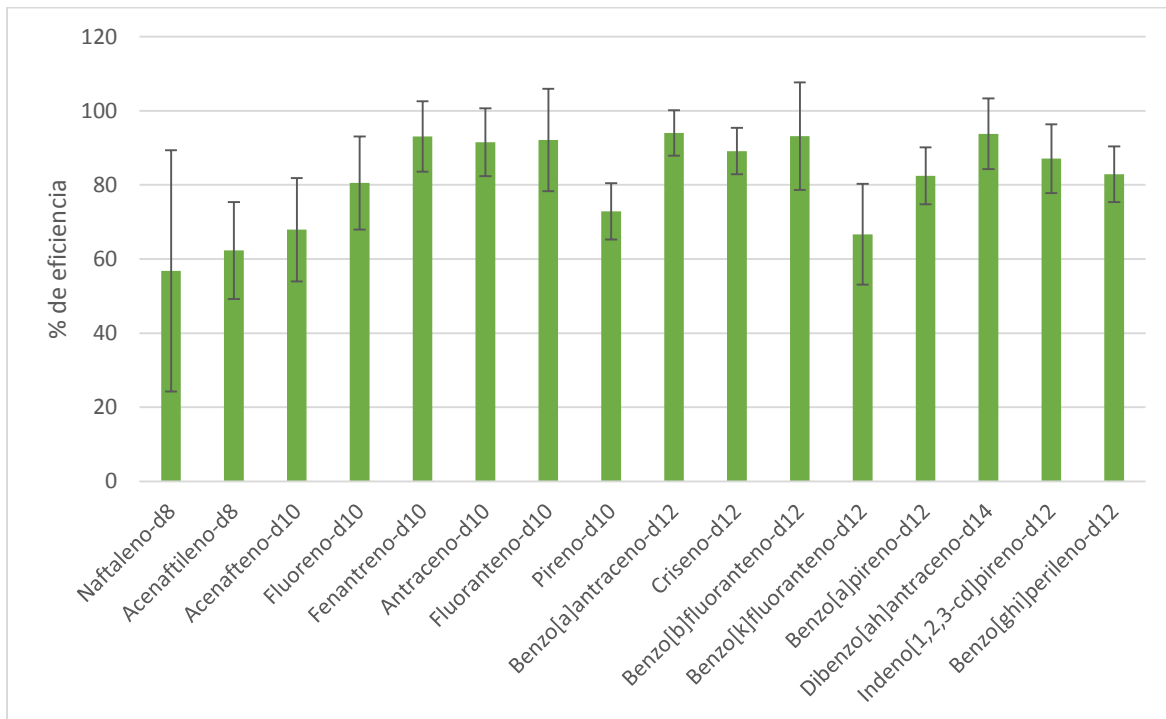


Figura 13. Eficiencia en la extracción de HAP-deuterados (500 ng) adicionados a la mitad de filtro con  $PM_{2.5}$ ,  $N=32$ .



### 4.3.2 Eficiencia de nitro-HAP

La eficiencia de esta familia se encontró entre  $65 \pm 34\%$  (6-nitrobenzo[*a*]pireno) y  $102 \pm 42\%$  (2-nitrofluoreno),  $N=5$  (Figura 14).

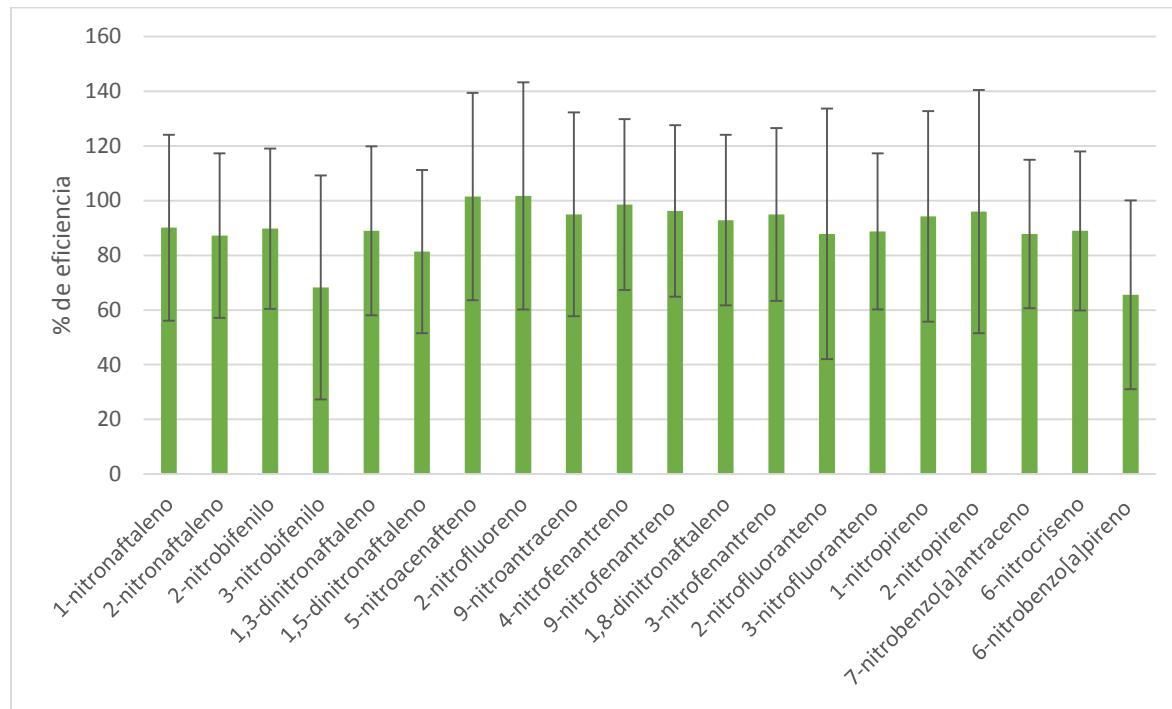


Figura 14. Eficiencia en la extracción de nitro-HAP (50 ng),  $N=5$ .

### 4.2.3 Eficiencia de ftalatos

La eficiencia de esta familia se encontró entre  $49 \pm 7\%$  (diisobutilftalato) y  $111 \pm 11\%$  (Di-n-octilftalato). El método analítico fue inespecífico para el di-n-butilftalato y el bisetilhexilftalato, cuyas recuperaciones fueron mayores a 120 %, debido a la presencia de interferencias. Esto sugiere el empleo de un procedimiento de purificación de la MOE previa al análisis instrumental. La figura 15 ilustra las eficiencias de los ftalatos determinados.

Recientemente se ha descrito que la eficiencia en el análisis de ftalatos es mejor cuando se emplea desorción térmica (86-103%) comparado con la extracción empleando disolventes orgánicos (60-115%). Algunas opciones para minimizar interferentes, es el

empleo de técnicas de limpieza apropiadas, el uso de pequeñas cantidades de muestra y el análisis instrumental inmediato (Olkowska *et al.* 2017).

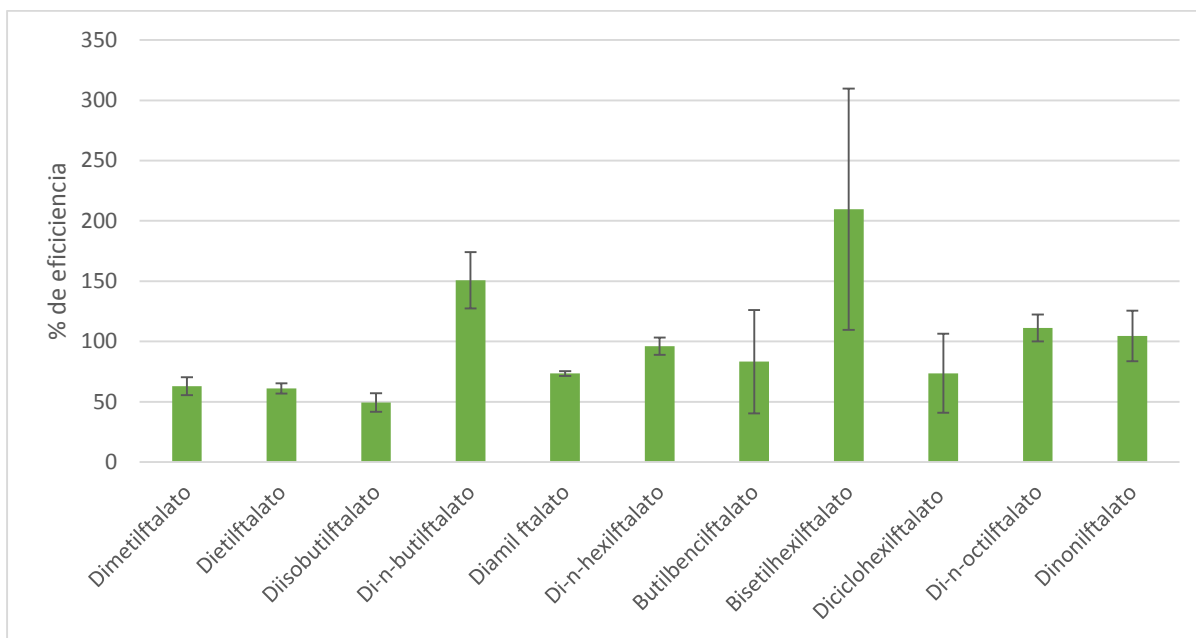


Figura 15. Eficiencia en la extracción de ftalatos (1  $\mu\text{g}$ ), N=5.

#### 4.4 Concentración de HAP en el aire

Se encontraron 21 de los 33 HAP analizados. La concentración de HAP en los cinco sitios del AMVM se encontró entre 1 (benzo [e]pireno) y 2012  $\text{pg m}^{-3}$  (benzo[ghi]perileno). Los cinco HAP con sus medianas más abundantes en el AMVM fueron benzo[b]fluoranteno, benzo[e]pireno, indeno[1,2,3-cd]pireno y benzo[ghi]perileno. El compuesto menos frecuente fue el 9-metilantraceno que sólo se encontró en una muestra y el de menor concentración fue el benzo[e]pireno (sureste). Los HAP de masa molecular mayor a  $228 \text{ g mol}^{-1}$  fueron más abundantes que los menores a  $228 \text{ g mol}^{-1}$ , esto se debe a la mayor presión de vapor de los compuestos más ligeros que aumenta su presencia en la fase gaseosa del aerosol (Hayakawa 2016), no colectada en este estudio. La tabla XII muestra la concentración de los HAP en el AMVM durante noviembre 2016. La tabla A1 del anexo I, muestra las concentraciones de HAP por sitio.

Tabla XII. Concentración de HAP ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ), en cinco sitios del AMVM durante noviembre 2016

#	HAP	N	Promedio	DE	Mediana	Mínimo	Máximo
1	Naftaleno	22	158	112	106	59	449
2	Acenaftileno	3	72	37	77	33	106
3	Fluoreno	11	162	24	157	127	220
4	Fenantreno	20	139	79	120	24	304
5	Antraceno	4	99	65	92	27	183
6	9-Metilantraceno	1	47	n.c	47	47	47
7	Fluoranteno	23	179	104	150	59	481
8	Pireno	23	229	142	192	66	614
9	Reteno	3	48	3	48	45	51
10	Benzo[a]antraceno	11	253	247	174	77	930
11	Trifenileno	18	210	192	144	65	907
12	Criseno	21	255	181	217	100	907
13	Ciclopenta[c,d]pireno	12	339	297	260	144	1213
14	Benzo[b]fluoranteno	22	510	337	434	165	1595
15	Benzo[k]fluoranteno	23	262	206	204	55	957
16	Benzo[j]fluoranteno	22	250	148	213	70	716
17	Benzo[e]pireno	23	385	252	320	1	1213
18	Benzo[a]pireno	21	355	304	250	62	1409
19	Dibenzo[a,h]antraceno	2	86	50	86	50	122
20	Indeno[1,2,3-cd]pireno	23	450	268	398	161	1300
21	Benzo[ghi]perileno	23	657	449	581	199	2012
	Suma <228 $\text{gmol}^{-1}$	23	794	237	704	217	1840
	Suma $\geq$ 228 $\text{gmol}^{-1}$	23	3645	910	2847	1044	12966
	Suma total	23	4304	940	3567	1333	14230

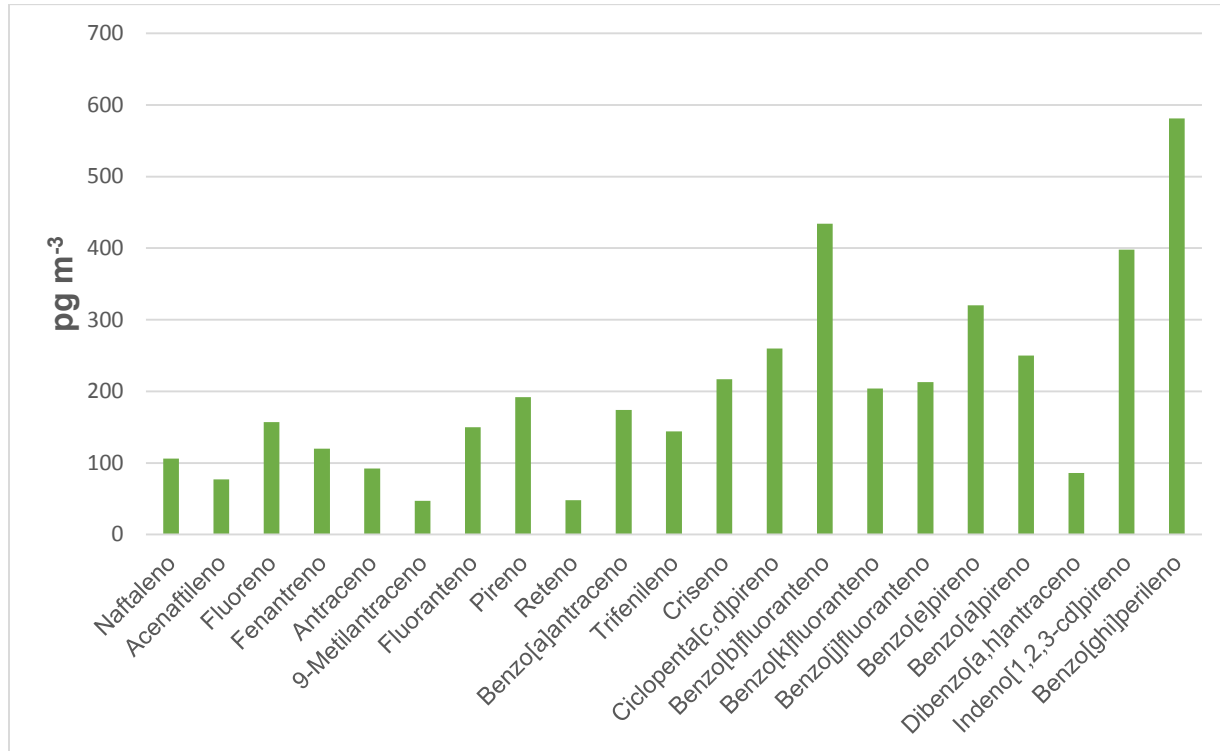


Figura 16. Medianas de HAP en cinco sitios del AMVM durante noviembre de 2016.

En vallejo (al norte de la Ciudad de México), la concentración de los HAP se encontró entre no detectado y 3014 pg m<sup>-3</sup> (fenantreno). El compuesto con menor concentración fue el reteno (165 pg m<sup>-3</sup>) durante el día. Los HAP con las medianas más abundantes fueron benzo[b]fluoranteno, benzo[e]pireno, ciclopenta[cd]pireno, benzo[j]fluoranteno y benzo[a]pireno (Figura 16). El compuesto menos frecuente fue el antraceno presente en una muestra. Los HAP mayores a 228 g mol<sup>-1</sup> fueron más abundantes que los menores a 228 g mol<sup>-1</sup>. La tabla XIII y figura 17, muestran la concentración de HAP en Vallejo.

Tabla XIII. Concentración de HAP ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) en Vallejo durante noviembre de 2016

#	HAP	N	Promedio	DE	Mediana	Mínimo	Máximo
1	Naftaleno	7	384	78	368	281	516
2	Acenaftileno	n.e.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
3	Fluoreno	n.e.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
4	Fenantreno	8	1055	998	561	419	3014
5	Antraceno	1	399	n.c.	399	n.c.	n.c.
6	9-Metilantraceno	n.e.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
7	Fluoranteno	9	649	361	498	354	1527
8	Pireno	9	596	265	564	258	1200
9	Reteno	n.e.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
10	Benzo[a]antraceno	4	436	173	402	275	665
11	Trifenileno	4	567	252	609	253	797
12	Criseno	6	584	205	564	337	960
13	Ciclopenta[c,d]pireno	3	789	261	782	531	1053
14	Benzo[b]fluoranteno	4	955	346	971	523	1356
15	Benzo[k]fluoranteno	3	590	103	552	512	707
16	Benzo[j]fluoranteno	4	694	257	742	377	916
17	Benzo[e]pireno	4	912	302	978	488	1203
18	Benzo[a]pireno	3	690	299	549	488	1035
19	Indeno[1,2,3-cd]pireno	5	733	346	689	378	1208
20	Dibenzo[a,h]antraceno	n.e.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
21	Benzo[ghi]perileno	8	881	545	636	470	2037
	Suma <228 $\text{g mol}^{-1}$	9	2579	1097	2083	897	6704
	Suma >228 $\text{g mol}^{-1}$	9	2579	999	2083	898	6704
	Suma total	9	3856	1483	2009	470	10685

N – Número de muestreos donde se encontró el HAP, DE- Desviación estándar, n.c - no calculado, n.e- no encontrado

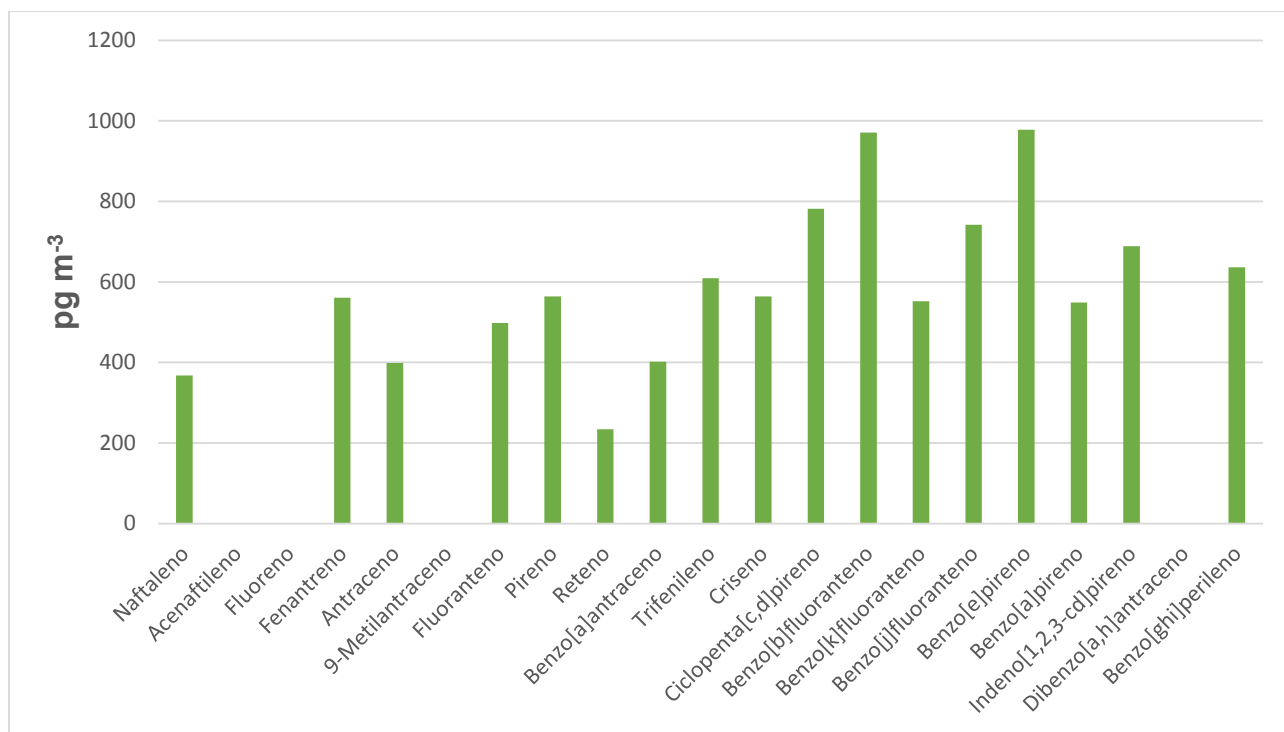


Figura 17. Medianas de HAP en Vallejo durante noviembre de 2016.

La figura 18 muestra un cromatograma del estándar de HAP considerado como “referencia” donde se muestran algunos compuestos y sus respectivos deuterados. La figura 19 muestra un cromatograma de HAP y sus respectivos deuterados en una muestra del 20 de noviembre en el centro (Merced) del AMVM.

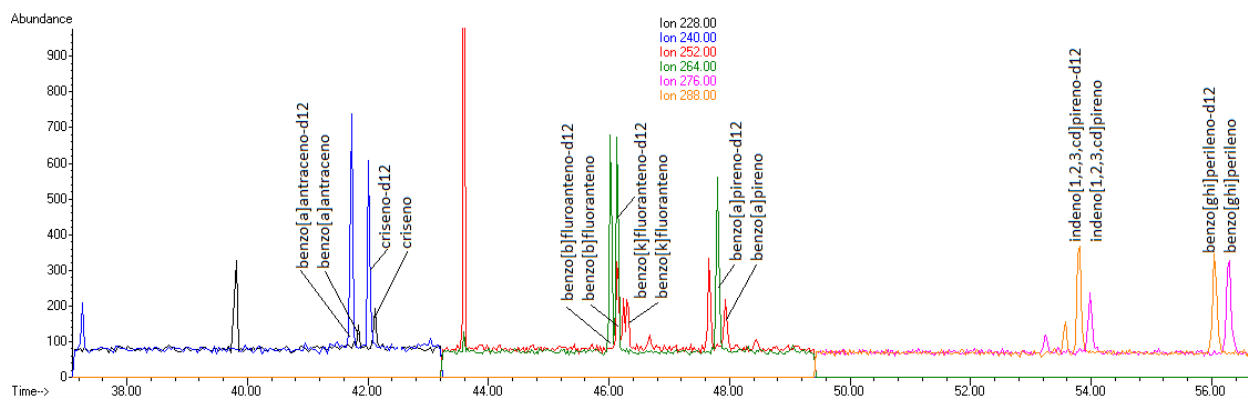


Figura 18. Cromatograma del estándar de HAP y sus correspondientes deuterados en la referencia a 500 pg μL<sup>-1</sup>.

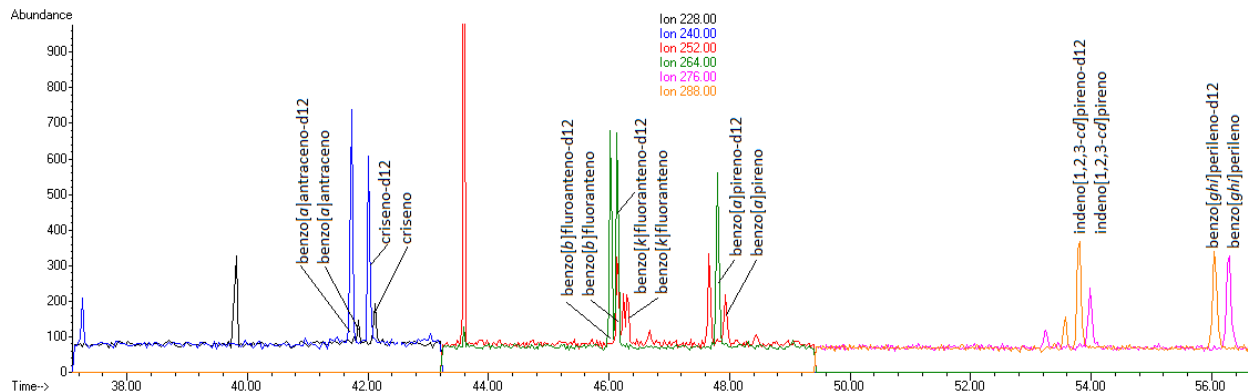


Figura 19. Cromatograma de HAP y sus respectivos deuterados en el extracto orgánico de las  $PM_{2.5}$  colectadas el 20 de noviembre de 2016 en el centro de la ciudad (Merced).

#### 4.4.1 Variación espacial de HAP

La tabla XIV describe la concentración de los HAP en cada sitio. La figura 20 muestra la mediana de cada uno de los compuestos en los cinco sitios de AMVM y la figura 21 muestra las medianas de los analitos analizados en Vallejo.

Tabla XIV. Concentración (medianas) de HAP en  $\text{pg m}^{-3}$  por sitio durante noviembre de 2016

#	HAP	SO	NE	C	NO	SE	N diu	N noc
1	Naftaleno	91	275	131	97	86.	368	339
2	Acenaftileno	n.c.	n.c.	107	78	33	n.c.	n.c.
3	Fluoreno	166	157	157	n.c	167	n.e	n.c.
4	Fenantreno	84	183	184	200	81	605	511
5	Antraceno	n.c.	184	109	76	28	n.c.	n.c.
6	9-Metilantraceno	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
7	Fluoranteno	136	237	195	192	113	549	456
8	Pireno	161	314	231	225	143	611	436
9	Reteno	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
10	Benzo[a]antraceno	94	234	235	304	127	402	470
11	Trifenileno	283	155	115	166	119	610	526
12	Criseno	142	232	194	183	157	526	578
13	Ciclopenta[c,d]pireno	146	313	267	549	214	657	1053
14	Benzo[b]fluoranteno	327	422	522	307	579	892	1356
15	Benzo[k]fluoranteno	204	236	234	376	192	630	512
16	Benzo[j]fluoranteno	218	286	231	161	188	593	891
17	Benzo[e]pireno	303	398	398	240	299	963	1203
18	Benzo[a]pireno	203	410	344	216	278	519	1035
19	Dibenzo[a,h]antraceno	n.c.	n.c.	n.c.	122	51	n.c.	n.c.
20	Indeno[1,2,3-cd]pireno	341	455	454	329	450	690	793
21	Benzo[ghi]perileno	456	612	637	526	477	667	536
	Suma <228 $\text{gmol}^{-1}$	574	1145	742	716	436	2172	1357
	Suma >228 $\text{gmol}^{-1}$	2537	3809	3581	2082	3300	3176	1337
	Suma total	3236	5151	4422	2798	2798	5092	2627

n.c - no calculado, n.e- no encontrado



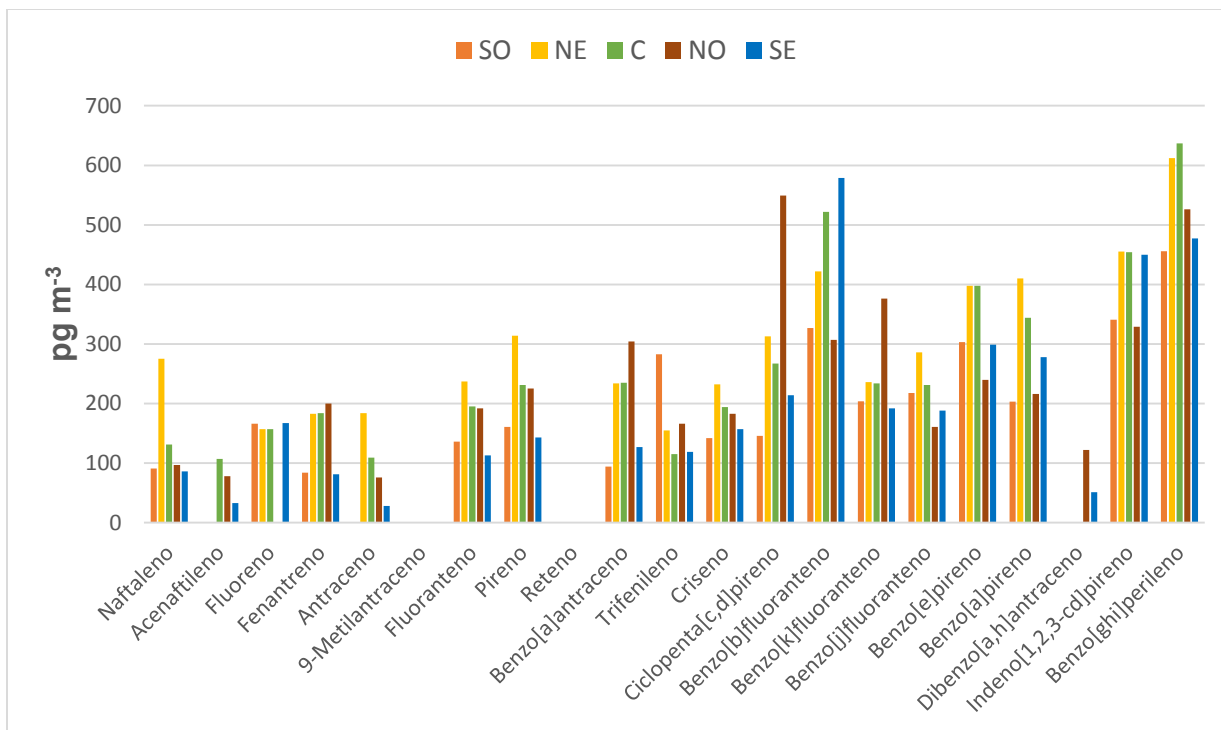


Figura 20. Medianas de los HAP encontrados en los cinco sitios del AMVM en noviembre de 2016

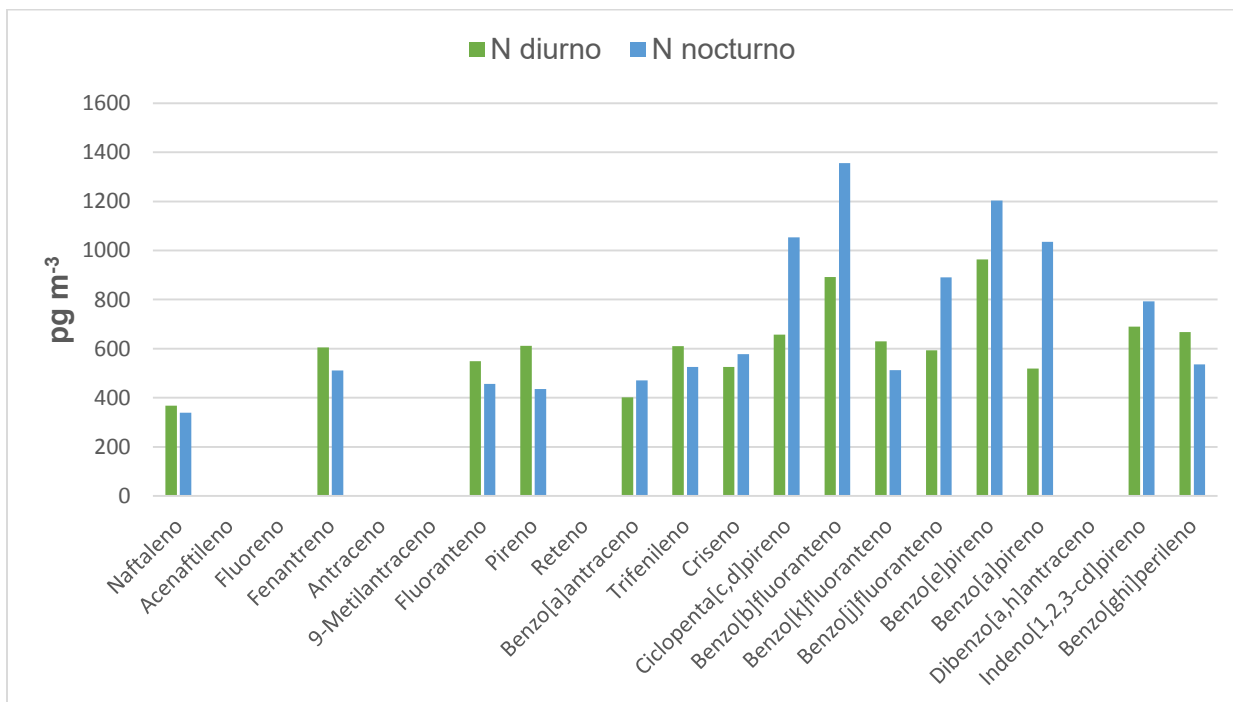


Figura 21. Medianas de los HAP encontrados en Vallejo del AMVM en noviembre de 2016

La comparación de las medianas de la concentración de HAP, sólo mostraron diferencias entre algunos sitios para naftaleno, fenantreno, fluoranteno y pireno. En general, las concentraciones más abundantes se encontraron en Vallejo (N diurno) durante el día ( $p < 0.05$ ). La figura 22 muestra la variación espacial de los HAP en el AMVM, donde los máximos se encontraron en la zona norte.

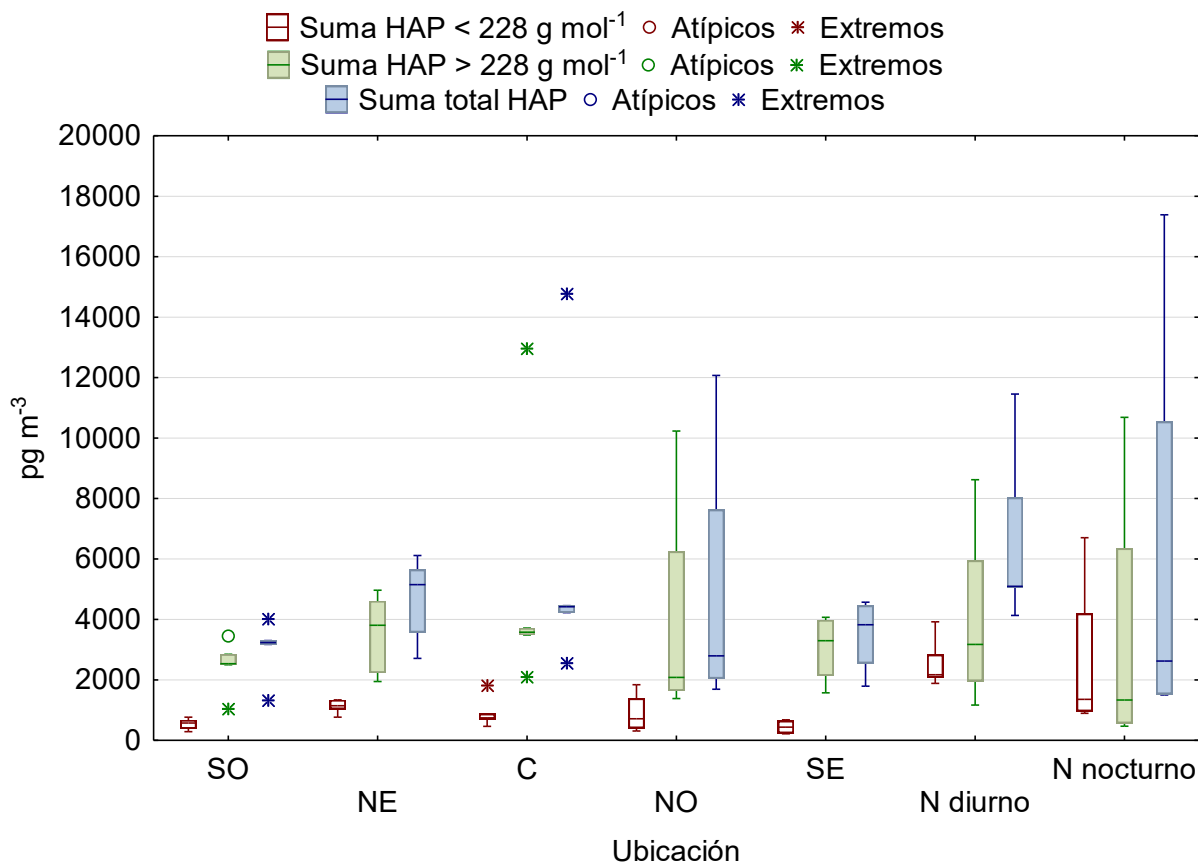


Figura 22. Variación espacial de la suma de HAP en el AMVM. N=5 por sitio.

La tabla XV muestra la comparación de las medianas de la suma de HAP  $\leq 228$  g mol<sup>-1</sup>, entre los diferentes sitios de muestreo, mientras que la tabla XVI, muestra la comparación de la suma de HAP  $\geq 228$  g mol<sup>-1</sup>. La suma de los HAP  $\geq 228$  g mol<sup>-1</sup> que se encuentran en la fase particulada del aerosol no mostraron diferencias estadísticas en el AMVM. Es decir, su distribución espacial fue homogénea. Sin embargo, la suma de HAP  $\leq 228$  g

mol<sup>-1</sup> presentó heterogeneidad en el Valle, con concentraciones más altas en el norte, principalmente en Vallejo y en el noreste (Ecatepec). Esto probablemente esté vinculado con el mayor número de motores a diesel que circulan en esa zona, ya que la combustión del diesel emite principalmente HAP ≤ 228 g mol<sup>-1</sup> (Valle-Hernández *et al.* 2013).

*Tabla XV. Comparación de las medianas de la suma de HAP ≤ 228 g mol<sup>-1</sup> (excluido naftaleno) entre los diferentes sitios de muestreo. Mayor concentración indicada entre paréntesis. Se muestran los “p level”*

	SO	NE	C	NO	SE	N diurno	N nocturno
<b>SO</b>	n.c.						
<b>NE</b>	0.012 (NE)	n.c.					
<b>C</b>	>0.05	>0.05	n.c.				
<b>NO</b>	>0.05	>0.05	>0.05	n.c.			
<b>SE</b>	>0.05	0.020 (NE)	>0.05	>0.05	n.c.		
<b>N diurno</b>	0.012 (N diu)	0.012 (N diu)	0.012 (N diu)	0.020 (N diu)	0.020 (N diu)	n.c.	
<b>N nocturno</b>	0.020 (N noc)	>0.05	>0.05	>0.05	0.030 (N noc)	>0.05	n.c.

n.c. – no calculado

*Tabla XVI. Comparación de las medianas de la suma de HAP ≥ 228 g mol<sup>-1</sup>, entre los diferentes sitios de muestreo. Mayor concentración indicada entre paréntesis. Se muestran los “p level”.*

	SO	NE	C	NO	SE	N diurno	N nocturno
<b>SO</b>	n.c.						
<b>NE</b>	>0.05	n.c.					
<b>C</b>	>0.05	>0.05	n.c.				
<b>NO</b>	>0.05	>0.05	>0.05	n.c.			
<b>SE</b>	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	n.c.		
<b>N diurno</b>	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	n.c.	
<b>N nocturno</b>	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	n.c.

n.c. – no calculado

La suma de HAP en noviembre del 2016 osciló entre 2.6 y 5.1 ng m<sup>-3</sup>. Valores ligeramente inferiores a lo reportado previamente en la Ciudad de México, 4.1 y 7.6 ng m<sup>-3</sup> (Amador-Muñoz *et al.* 2011), pero similares a las observadas en otras partes del mundo como en Oporto, Portugal, entre 5.6 y 16.3 ng m<sup>-3</sup> (Alves *et al.* 2017) y en Florencia, Italia, entre 3.02 y 7.75 ng m<sup>-3</sup> (Alves *et al.* 2017).

#### 4.4.2 Variación temporal de HAP

Por otra parte, el 20 de noviembre de 2016 mostró la menor concentración de HAP  $\leq 228$  g mol<sup>-1</sup> con respecto al resto de los días de muestreo ( $p < 0.05$ ). Es posible que la baja flota vehicular durante el 20 de noviembre haya provocado la disminución en la emisión de HAP por tratarse de un día feriado nacional (Amador-Muñoz *et al.* 2011). La figura 23 muestra la variación temporal de los HAP durante noviembre de 2016 en el AMVM. En el caso de los HAP  $\geq 228$  g mol<sup>-1</sup> se observa que el 2 de noviembre fue el día más contaminado, debido probablemente a la gran actividad durante el día de muertos.

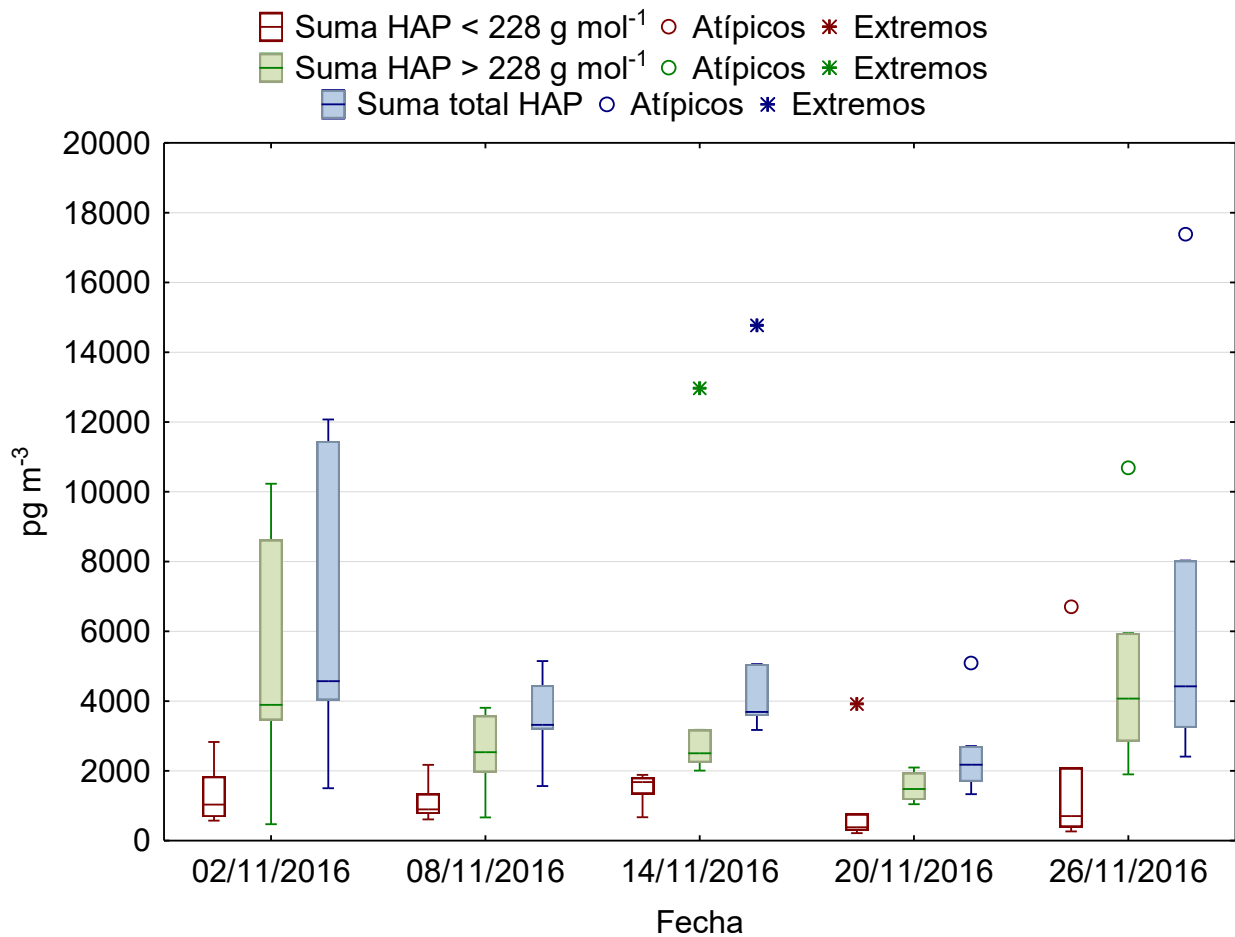


Figura 23. Variación temporal de la suma de HAP en el AMVM durante noviembre 2016, N=5.

## 4.5 Concentración de nitro-HAP en el aire

Se encontró la presencia de 15 de los 20 nitro-HAP analizados en el AMVM. La concentración de nitro-HAP osciló entre no detectado y 579  $\text{pg m}^{-3}$  (3-nitrobifenilo). El 3-nitrobifenilo, 1,3-dinitronaftaleno, 1,5-dinitronaftaleno, 4-nitrofenantreno, 3-nitrofenantreno, 2-nitrofluoranteno y 6-nitrobenzo[a]pireno fueron los más frecuentes de los 15 identificados, mientras que el menos frecuente fue el 3-nitrofluoranteno ya que solo se observó en una muestra. El 1-nitronaftaleno, 2-nitronaftaleno, 2-nitrobifenilo, el 5-nitroacenafteno y el 7-nitrobenzo[a]antraceno no se encontraron en ninguna muestra. La tabla XVII muestra la concentración de nitro-HAP en cinco sitios del AMVM durante noviembre 2016 (figura 24). La tabla XVIII muestra las concentraciones de nitro-HAP en Vallejo, mientras que la tabla XIX muestra los valores de las medianas de concentración por sitio y por periodo (diurno y nocturno). El NO (Tlalnepantla) fue el sitio que presentó la mayor concentración de nitro-HAP, mientras que el NE (Ecatepec) mostró la menor concentración (Tabla XIX) ( $p < 0.05$ ).

Tabla XVII. Concentración de nitro-HAP ( $\text{pg m}^{-3}$ ) en cinco sitios del AMVM durante noviembre de 2016

#	nitro-HAP	N	Promedio	DE	Mediana	Mínimo	Máximo
1	1-nitronaftaleno	n.e	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c
2	2-nitronaftaleno	n.e	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c
3	3-nitrobifenilo	23	170	143	102	1	579
4	1,3-dinitronaftaleno	22	4	2	4	1	9
5	1,5-dinitronaftaleno	21	6	4	6	1	15
6	2-nitrofluoreno	12	2	3	1	1	11
7	9-nitroantraceno	4	1	1	1	1	1
8	4-nitrofenantreno	22	3	2	3	1	8
9	9-nitrofenantreno	2	1	1	1	1	1
10	1,8-dinitronaftaleno	8	1	1	1	1	2
11	3-nitrofenantreno	20	2	2	2	1	12
12	2-nitrofluoranteno	22	6	6	5	1	29
13	3-nitrofluoranteno	1	7	n.c.	n.c.	8	8
14	1-nitropireno	14	2	3	1	1	12
15	2-nitropireno	12	4	7	3	1	31
16	7-nitrobenzo[a]antraceno	15	2	2	1	1	6
17	6-nitrobenzo[a]pireno	22	11	16	6	1	70
	Suma nito-HAP	23	214	144	139	2	620

N – Número de muestreos donde se encontró el nitro-HAP, DE-Desviación estándar, n.c. – No calculado, n.e-No encontrado

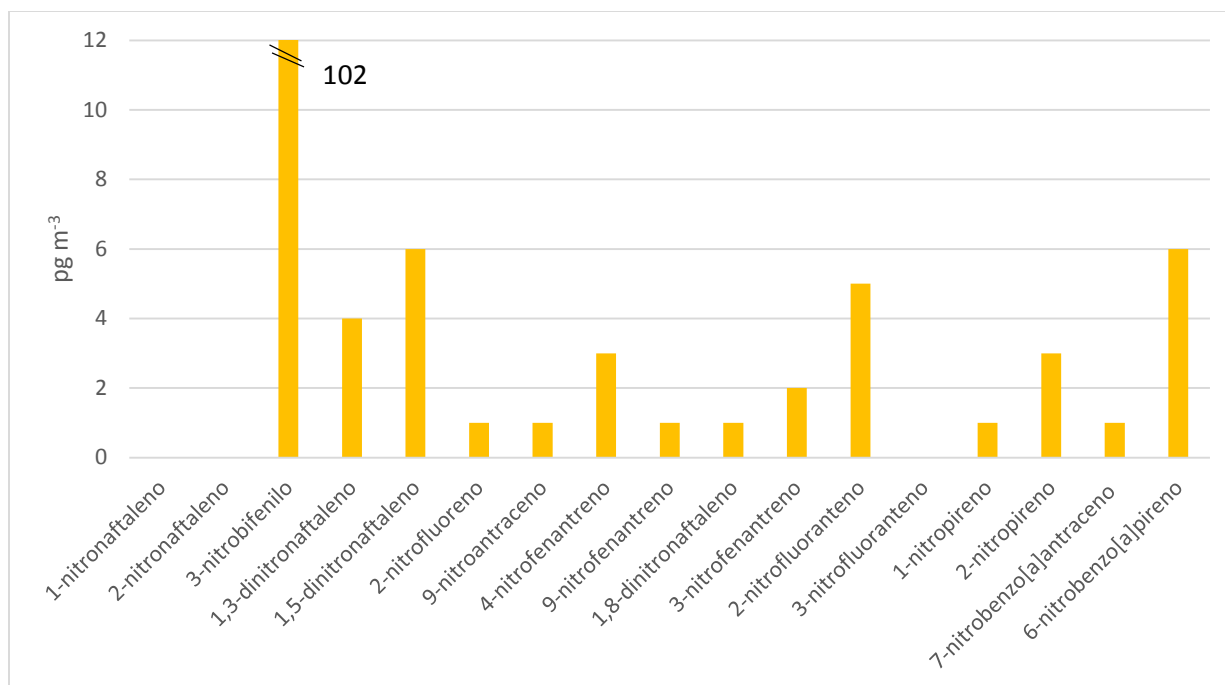


Figura 24. Medianas de nitro-HAP en cinco sitios del AMVM durante noviembre de 2016.

La concentración de los nitro-HAP en Vallejo osciló entre 1 y 4117 pg m<sup>-3</sup> (3-nitrobifenilo) (Tabla XVIII, figura 25). Los compuestos más frecuentes fueron el 3-nitrobifenilo y el 4-nitrofenantreno hallados en las 9 muestras analizadas de este sitio, mientras que el menos frecuente fue el 7-nitrobenzo[a]antraceno que solo se encontró en una muestra. El 2-nitrobifenilo, 5-nitroacenafteno, 9-nitrofenantreno, 3-nitrofluoranteno, 1-nitropireno, 2-nitropireno, y 6-nitrocriseno no se encontraron en ninguna muestra. La concentración de nitro-HAP en Vallejo fue mayor a la estimada en el resto de los sitios de muestreo ( $p=0.025$ ).

Tabla XVIII. Concentración de nitro-HAP ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) en Vallejo durante noviembre de 2016

#	nitro-HAP	N	Promedio	DE	Mediana	Mínimo	Máximo
1	1-nitronaftaleno	4	62	44	48	29	123
2	2-nitronaftaleno	2	10	1	10	9	10
3	3-nitrobifenilo	9	662	1309	185	24	4117
4	1,3-dinitronaftaleno	8	8	7	6	1	22
5	1,5-dinitronaftaleno	7	11	11	7	2	36
6	2-nitrofluoreno	3	4	2	4	2	6
7	9-nitroantraceno	5	1	1	2	1	2
8	4-nitrofenantreno	9	6	4	6	1	11
9	9-nitrofenantreno	n.e	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c
10	1,8-dinitronaftaleno	4	2	2	1	1	4
11	3-nitrofenantreno	5	3	2	3	1	5
12	2-nitrofluoranteno	7	10	6	10	3	17
13	3-nitrofluoranteno	n.e	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c
14	1-nitropireno	n.e	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c
15	2-nitropireno	n.e	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c
16	7-nitrobenzo[a]antraceno	1	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c
17	6-nitrobenzo[a]pireno	8	7	5	6	2	14
	Suma nito-HAP	9	732	1310	241	32	4235

N – Número de muestreos donde se encontró el nitro-HAP, DE-Desviación estándar, n.c. – No calculado, n.e-No encontrado

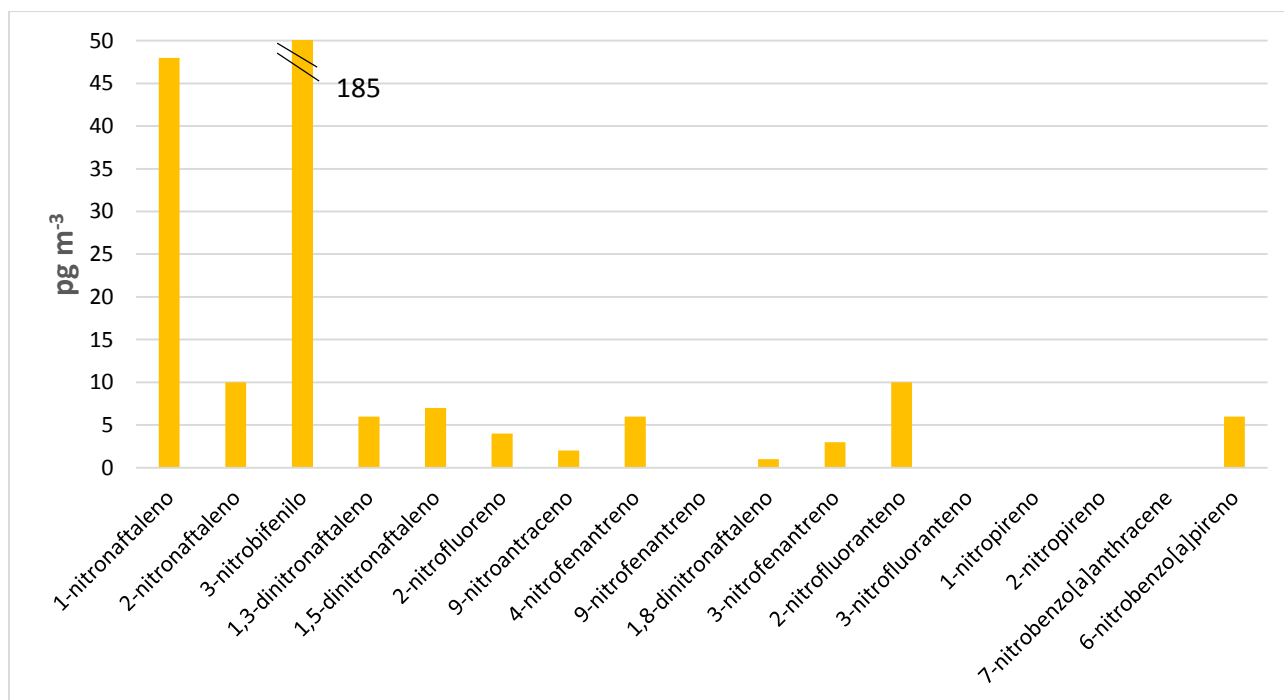


Figura 25. Medianas de nitro-HAP en Vallejo durante noviembre de 2016.

#### 4.5.1 Variación espacial de nitro-HAP

La tabla XIX y figura 26 describen la mediana de la concentración de nitro-HAP por sitio. La tabla A2 del anexo I muestra las concentraciones de nitro-HAP por sitio. El 3-nitrobifenilo fue el nitro-HAP más frecuente y abundante en el todo el Valle.

*Tabla XIX. Concentración (medianas) de nitro-HAP en pg m<sup>-3</sup> por sitio durante noviembre de 2016*

#	nitro-HAP	SO	NE	C	NO	SE	N diu	N noc
1	1-nitronaftaleno	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c	64	33
2	2-nitronaftaleno	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c	9	10
3	3-nitrobifenilo	83	100	125	255	88	185	233
4	1,3-dinitronaftaleno	4	3	4	5	4	8	4
5	1,5-dinitronaftaleno	8	8	3	6	5	9	7
6	2-nitrofluoreno	n.c	4	n.c	n.c	n.c	4	4
7	9-nitroantraceno	n.c	n.c	n.e	n.c	n.e	1	2
8	4-nitrofenantreno	2	4	4	4	4	6	4
9	9-nitrofenantreno	n.c	nc	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c
10	1,8-dinitronaftaleno	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c	1	1
11	3-nitrofenantreno	2	2	2	4	2	4	2
12	2-nitrofluoranteno	6	5	8	3	6	10	8
13	3-nitrofluoranteno	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c
14	1-nitropireno	1	n.c	1	n.c	n.c	n.c	n.c
15	2-nitropireno	n.c	3	5	n.c	4.5	n.c	n.c
16	7-nitrobenzo[a]antraceno	1	1	1	n.c	2		4
17	6-nitrobenzo[a]pireno	5	7	6	5	9	9	4
	Suma nito-HAP	127	137	142	337	114	241	251

N – Número de muestreos donde se encontró el nitro-HAP, Med- Mediana de la concentración



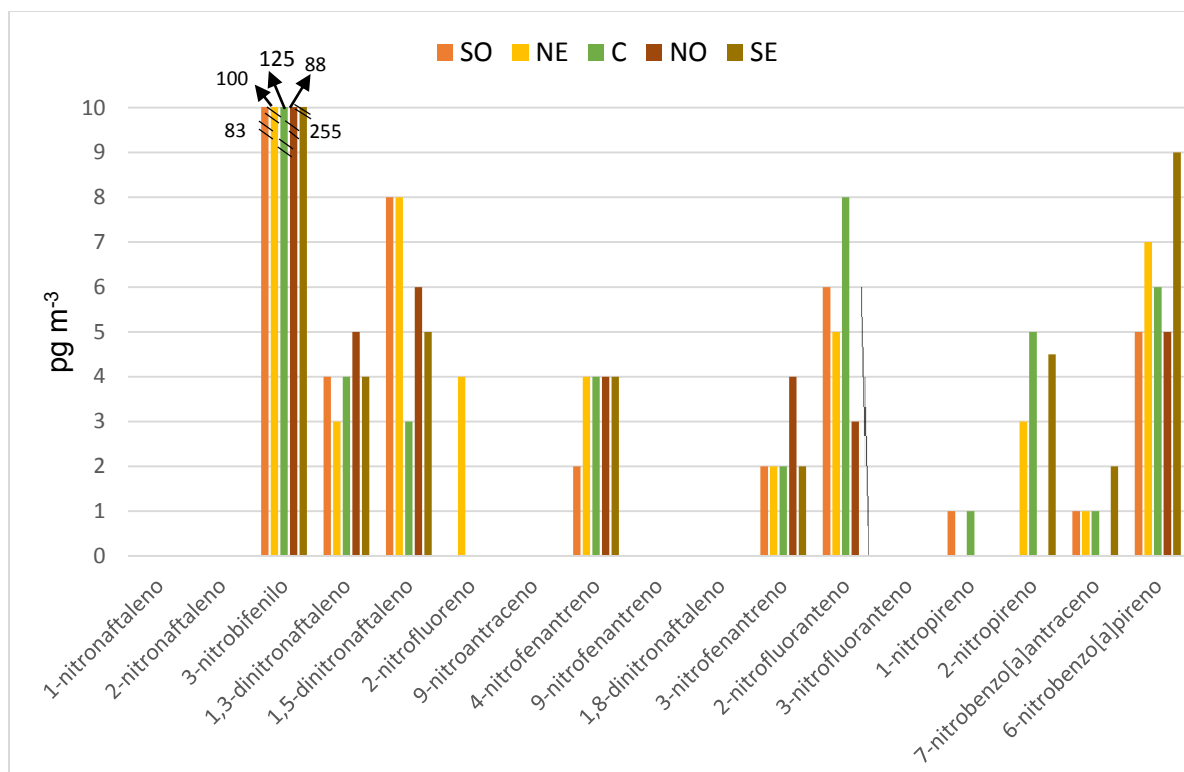


Figura 26. Medianas de nitro-HAP encontrados en los cinco sitios del AMVM en noviembre de 2016.

La tabla XIX también muestra las concentraciones de Vallejo en los periodos diurno y nocturno, siendo mayor durante el día ( $p < 0.05$ ). La figura 27, muestra que el 1-nitronaftaleno fue mayor en el día ( $p < 0.05$ ), lo que sugiere su formación vía radicales libres por OH (Vione *et al.* 2004). Sin embargo, también hay posible formación/emisión en la noche, donde su formación sería vía radicales libres nitrato ( $\text{NO}_3$ ) (Souza *et al.* 2014).

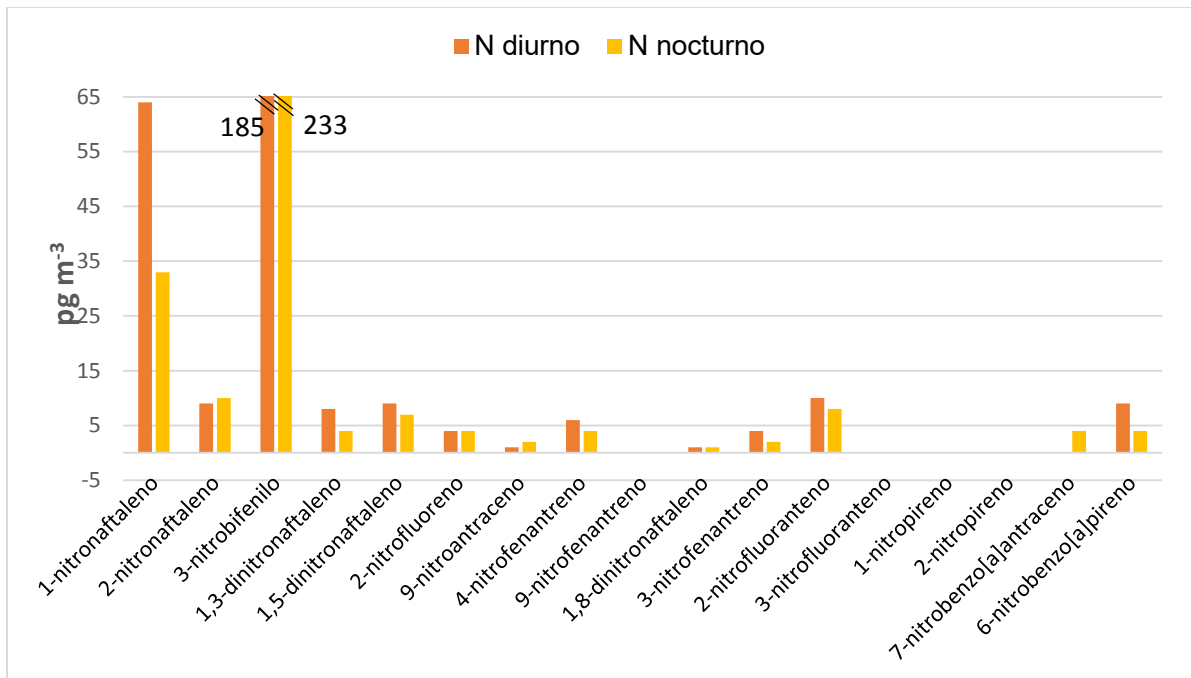


Figura 27. Medianas de los HAP encontrados en los sitios del AMVM en noviembre de 2016

La tabla XX y la figura 28, muestran la comparación de medianas de nitro-HAP entre los seis sitios de muestreo en el AMVM. La mayor concentración de nitro-HAP se encontró en Vallejo durante el periodo nocturno ( $p < 0.05$ ). En el resto de los sitios, la concentración fue similar. La figura 28 también muestra que en Vallejo nocturno (N nocturno) la mediana fue mayor que en el resto de los sitios ( $p < 0.05$ ). Lo anterior puede atribuirse a los contaminantes que se emiten en esta zona (Amador-Muñoz *et al.* 2011), con 13 fraccionamientos industriales, 1 centro industrial, 1 parque industrial y 1 zona industrial (INEGI 2017).

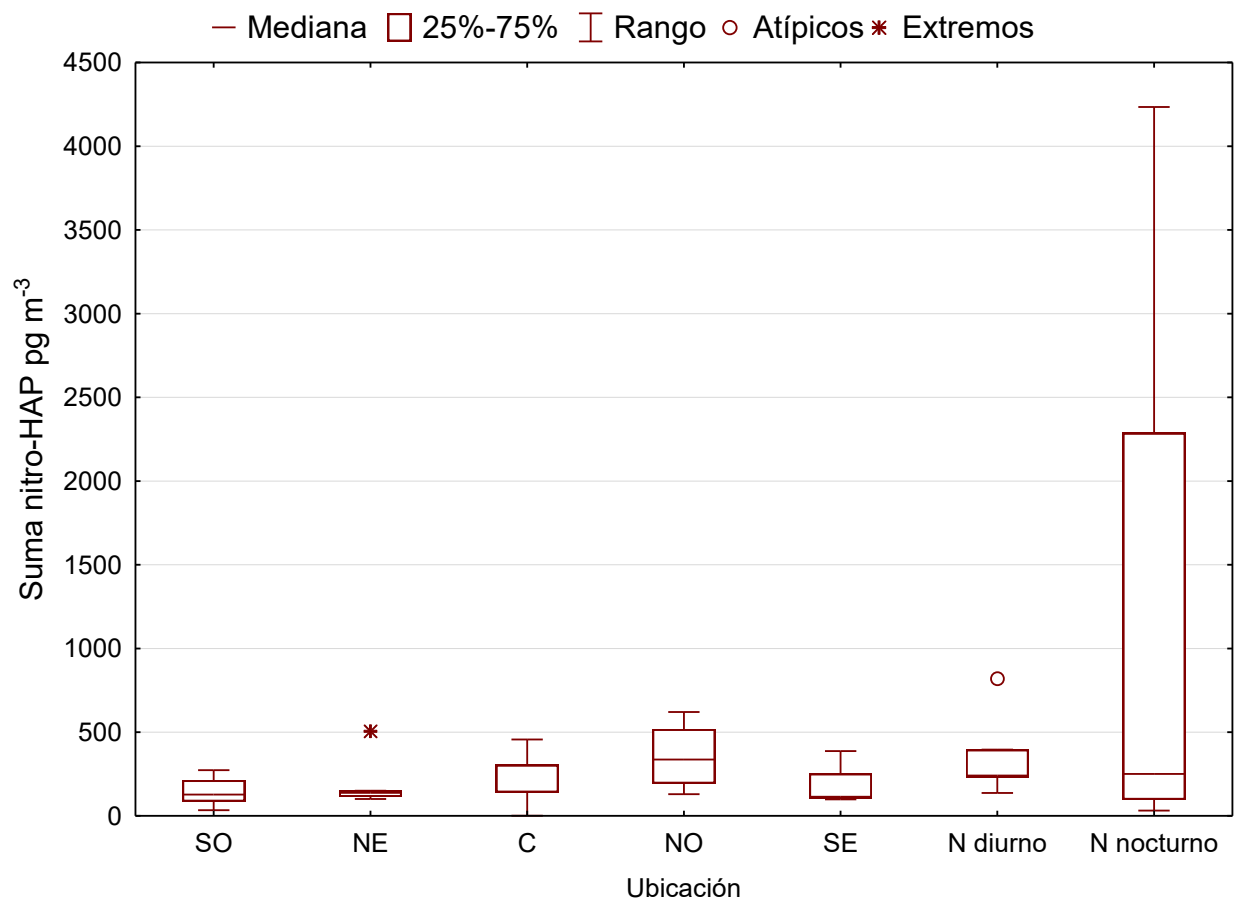


Figura 28. Variación espacial de la suma de nitro-HAP en el AMVM, N=5.

Tabla XX. Comparación de las medianas de la suma de nitro-HAP, entre los diferentes sitios de muestreo. Mayor concentración indicada entre paréntesis. Se muestran los “p level”

	SO	NE	C	NO	SE	N diurno	N nocturno
SO	n.c.						
NE	>0.05	n.c.					
C	>0.05	>0.05	n.c.				
NO	>0.05	>0.05	>0.05	n.c.			
SE	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	n.c.		
N diurno	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	n.c.	
N nocturno	>0.05	0.036 (N noc)	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	n.c.

La concentración de nitro-HAP totales en nuestro estudio osciló entre 0.11 y 0.34 ng m<sup>-3</sup>, siendo similar a la encontrada en Ciudad de México, 0.10-1.12 ng m<sup>-3</sup> (Amador-Muñoz *et al* 2011) y 0.150-0.503 ng m<sup>-3</sup> (Valle-Hernández *et al.* 2010). Con respecto a otros países, la concentración de nitro-HAP totales se ha encontrado entre 0.078 y 11.7 ng m<sup>-3</sup> en Birmingham,UK (Alam *et al.* 2015); 1.96-5.16 ng m<sup>-3</sup> en Xi'an, China (Bandowe *et al.* 2014); 0.187-1.57 ng m<sup>-3</sup> en Shanghai, China (Wang *et al.* 2014b); 0.068-1.72 ng m<sup>-3</sup> en Beijing, China (Wang *et al.* 2011); 0.223-0.665 ng m<sup>-3</sup> al sur de China (Wei *et al.* 2012); 0-0.001 ng m<sup>-3</sup> en Oregon, USA (Lafontaine *et al.* 2015); 0.650-4.58, en Porto Alegre, Brasil (Teixeira *et al.* 2011b) y entre 9.15-15.8 ng m<sup>-3</sup> (Alves *et al* 2017) en Oporto, Portugal.

#### 4.5.2. Variación temporal de nitro-HAP

La figura 29 muestra la variación temporal de nitro-HAP. El 26 de noviembre presentó diferencia significativa con respecto a las otras fechas donde la concentración de la suma de nitro-HAP fue significativamente mayor ( $p < 0.05$ ). Por el contrario, el 20 de noviembre presentó la menor concentración, probablemente por ser un día feriado.

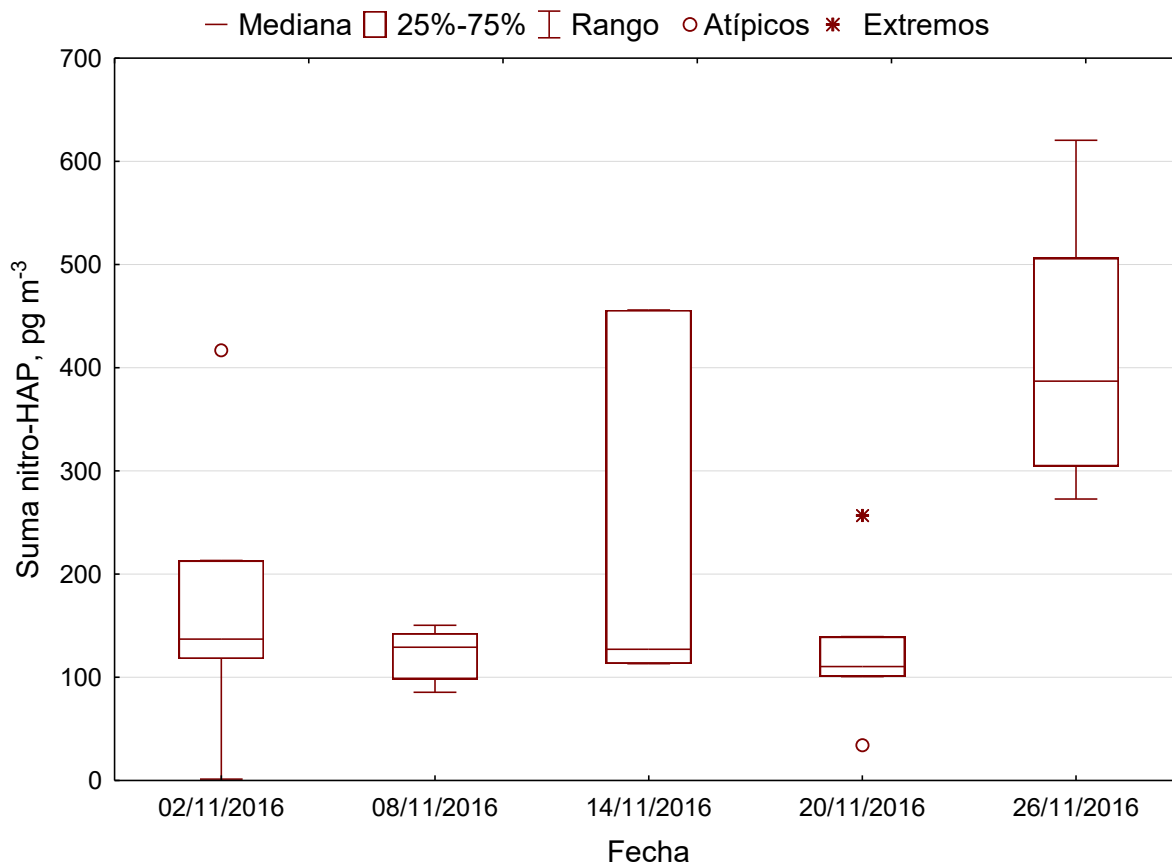


Figura 29. Variación temporal de la suma de nitro-HAP en el AMVM durante noviembre 2016. No se incluyó vallejo

#### 4.6 Concentración de ftalatos en el aire

En el caso de los ftalatos, el análisis cuantitativo se basó en la curva de calibración instrumental ponderada. La tabla XXI muestra los parámetros calculados. La figura 30 muestra la gráfica de dispersión de cuatro ftalatos, tomados como ejemplo.

Tabla XXI. Parámetros de las curvas de calibración instrumental de ftalatos. Pendiente ponderada (sensibilidad), ordenada al origen ponderada, coeficientes de determinación ( $r^2$ ) y límites instrumentales de detección (LDI) y de cuantificación (LCI)

#	Nombre	Abreviatura	Pendiente ponderada	Ordenada ponderada	$r^2$	LDI pg/ $\mu$ L	LCI pg/ $\mu$ L
			mw	bw			
1	Dimetilftalato	DMF	0.75	0.01	0.99	35	117
2	Dietilftalato	DEF	0.53	0.15	0.97	47	142
3	Diisobutilftalato	DiBF	0.74	0.01	0.99	34	114
4	Di-n-butilftalato	DBF	0.98	0.59	0.99	638	2126
5	Diamil ftalato	DAF	0.88	0.01	0.99	14	46
6	Di-n-hexilftalato*	DHF	0.11	1.16	0.99	3245	5924
7	Butilbencilftalato*	BBcF	0.45	0.06	0.99	166	303
8	Bisetilhexilftalato	BEHF	0.46	0.53	0.99	682	2273
9	Diciclohexilftalato	DCHF	0.40	0.03	1.00	28	94
10	Di-n-octilftalato	DOF	0.45	-0.04	1.00	3	12
11	Dinonilftalato*	DNF	0.65	0.03	0.99	142	260

\* Pendiente y ordenada obtenida del cuadrado de las concentraciones originales.

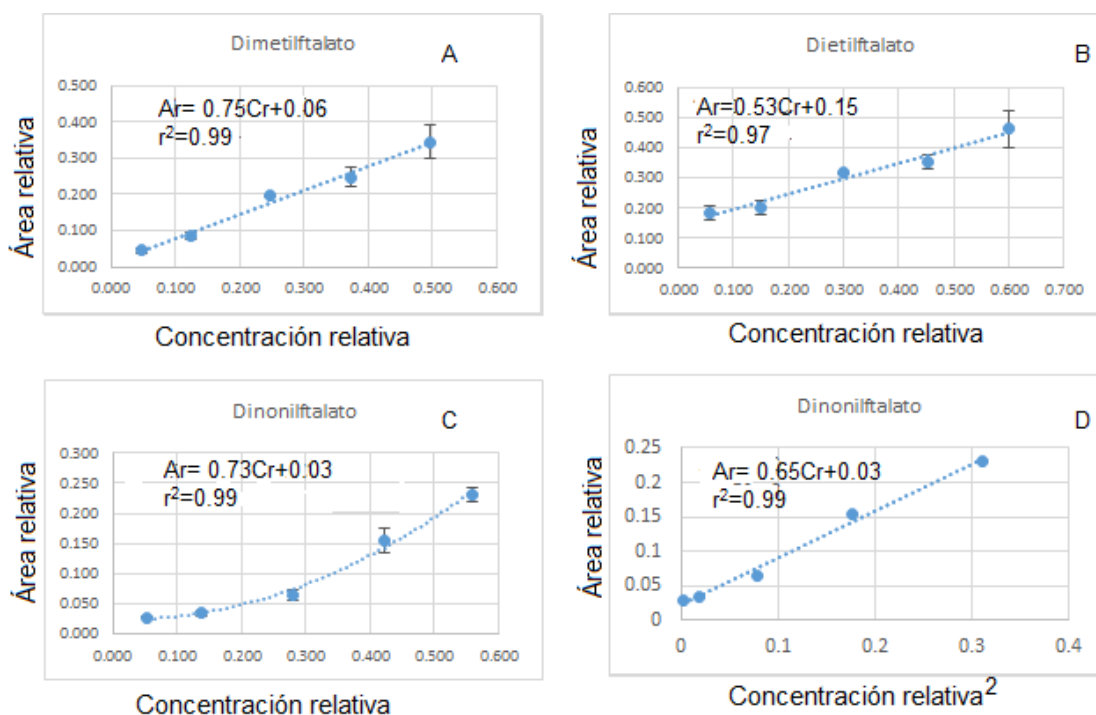


Figura 30. Curvas de calibración de algunos ftalatos tomados como ejemplo. A. Dimetilftalato, B. Dietilftalato, C. Dinonilftalato y D. cuadrado de la concentración relativa del eje de las abscisas del dinonilftalato. Ar – Área relativa, Cr – Concentración relativa.

Para el di-n-hexilftalato, el butilbencilftalato y el dinonilftalato se transformaron las respuestas relativas del eje de las abscisas, obteniendo el cuadrado de la concentración relativa, como se muestra en las figuras 30 C y 30 D.

La tabla XXII muestra la concentración de los 11 ftalatos analizados, en cinco sitios del AMVM. El DBF y el BEHF mostraron recobros mayores al 120 %. Su análisis cuantitativo, aunque fue corregido por los recobros, sólo se consideran concentraciones estimadas. En este caso, el método analítico debe considerar un paso de purificación previo al análisis instrumental. El BBcF se encontró inferior al límite de detección en la mayoría de las muestras. La concentración de ftalatos se encontró desde no detectado hasta 1.992  $\mu\text{g m}^{-3}$  (dibutilftalato) en el centro de la Ciudad, el 8 de noviembre de 2016.

Los compuestos más frecuentes y abundantes fueron bisetil-hexilftalato, di-n-butilftalato y di-iso-butilftalato (Tabla XXII, figura 31). La concentración de estos compuestos fue superior al límite máximo de la curva de calibración, lo que sugiere modificar el intervalo lineal de trabajo, o bien, diluir los extractos orgánicos. Sin embargo, se debe tomar en cuenta que la naturaleza de las muestras atmosféricas es muy variable y es difícil contemplar un intervalo de trabajo para la concentración de los ftalatos.

*Tabla XXII. Concentración ( $\text{ng m}^{-3}$ ) de ftalatos en cinco sitios del AMVM en noviembre de 2016*

#	Ftalato	N	Promedio	DE	Mediana	Mínimo	Máximo
1	Dimetilftalato	n.e	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
2	Dietilftalato	23	1.5	3.8	0.6	0.1	18.9
3	Diisobutilftalato	23	28.7	83.5	3.8	0.3	402.3
4	Di-n-butilftalato	23	140.8	413.7	10.6	1.4	1992.5
5	Diamil ftalato	2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.3
6	Di-n-hexilftalato	7	0.2	0.1	0.2	0.1	0.3
7	Butilbencilftalato	n.e	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
8	Bisetilhexilftalato	23	99.0	188.3	19.9	1.1	642.9
9	Diciclohexilftalato	19	1.9	1.9	1.3	0.1	7.8
10	Di-n-octilftalato	2	1.0	1.3	1.0	0.0	1.9
11	Dinonilftalato	2	2.0	1.0	2.0	1.3	2.7
	Suma ftalatos	23	271.8	462.2	44.7	9.3	3056.6

n.c. – No calculado, n.e-No encontrado

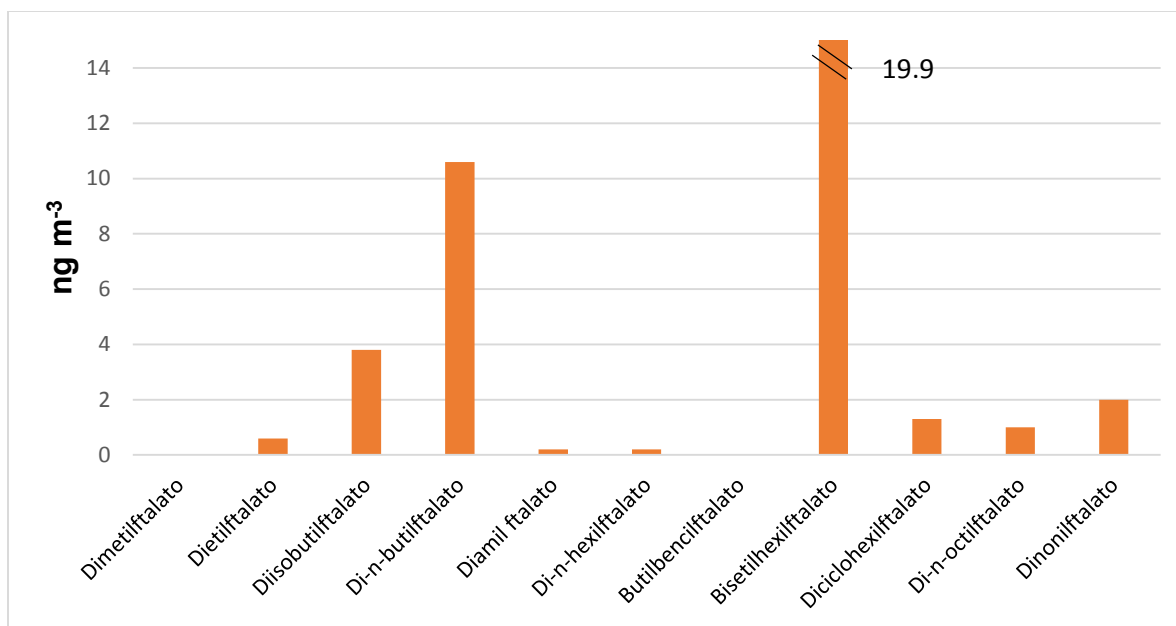


Figura 31. Medianas de ftalatos en cinco sitios del AMVM durante noviembre de 2016

La tabla XXIII y la figura 32 muestran la concentración de los 11 ftalatos analizados en Vallejo, en este sitio también se observa que el bisetil-hexilftalato y el di-n-butilftalato, fueron los más abundantes, seguido de dietil ftalato y di-iso-butilftalato, así como los más frecuentes. El compuesto menos frecuente fue el DHF pues se observó en una muestra.

La concentración de ftalatos se encontró desde no detectado hasta 210.1 ng m<sup>-3</sup> (BEHF).

Tabla XXIII. Concentración (ng m<sup>-3</sup>) de ftalatos en Vallejo en noviembre de 2016

#	Ftalato	N	Promedio	DE	Mediana	Mínimo	Máximo
1	Dimetilftalato	4	1.2	0.5	1.3	0.6	1.7
2	Dietilftalato	9	59.7	58.0	40.9	5.9	191.0
3	Diisobutilftalato	9	35.3	32.8	26.8	5.7	112.7
4	Di-n-butilftalato	9	58.8	55.7	62.2	1.0	182.9
5	Diamil ftalato	n.e	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c
6	Di-n-hexilftalato	1	0.5	n.c	0.5	0.5	0.5
7	Butilbencilftalato	n.e	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c
8	Bisetilhexilftalato	9	87.2	67.8	91.1	12.6	210.1
9	Diciclohexilftalato	2	5.0	2.7	5.0	3.1	6.9
10	Di-n-octilftalato	n.e	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c
11	Dinonilftalato	n.e	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c
	Suma ftalatos	9	242.7	110.2	232.8	33.1	618.3

n.c. – No calculado, n.e-No encontrado



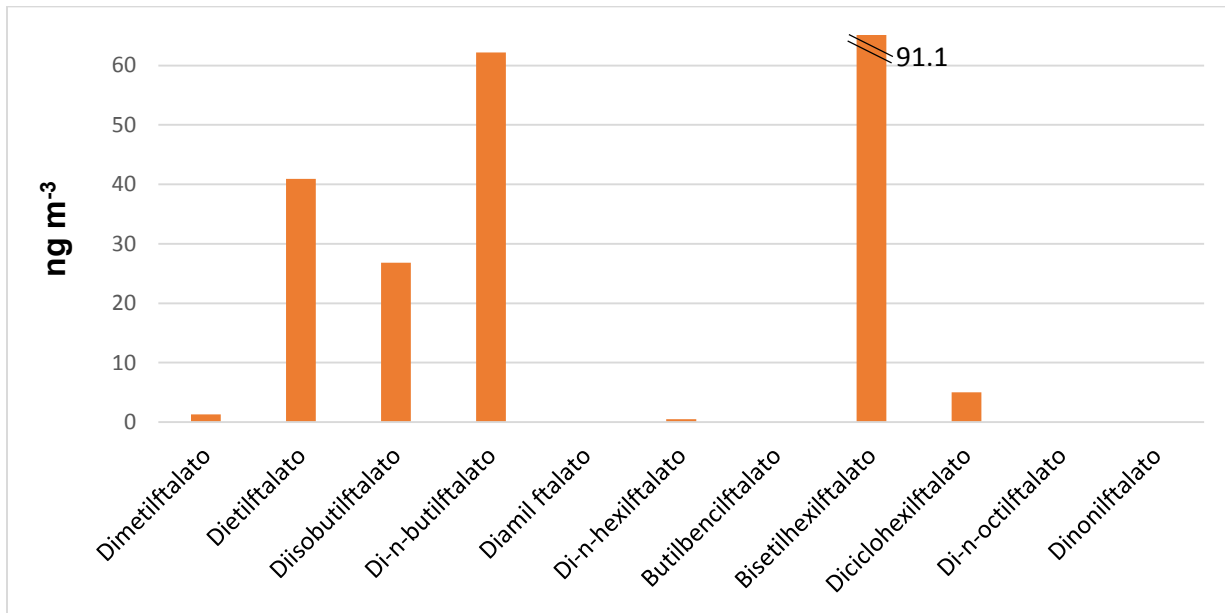


Figura 32. Medianas de ftalatos en Vallejo durante noviembre de 2016.

#### 4.6.1 Variación espacial de ftalatos

La tabla XXIV y la figura 33, describen la concentración de los ftalatos en cada uno de los cinco sitios del AMVM, mientras que la figura 34, las ilustra para Vallejo, tanto en el periodo diurno como en el nocturno. En el caso de Vallejo las concentraciones de todos los ftalatos fueron siempre mayores en el muestreo diurno que en el nocturno ( $p=0.043$ ).

Tabla XXIV. Concentración (medianas) en  $\text{ng m}^{-3}$ , de ftalatos por sitio durante noviembre de 2016

#	Ftalato	SO	NE	C	NO	SE	N diu	N noc
1	Dimetilftalato	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c	1.0	1.2
2	Dietilftalato	0.6	0.9	0.7	0.5	0.6	50.7	26.6
3	Diisobutilftalato	3.2	3.8	4.1	0.8	13.1	35.2	15.8
4	Di-n-butilftalato	10.4	15.3	10.6	3.9	100.5	67.5	25.6
5	Diamil ftalato	n.c	n.c	n.c	0.2	n.c	n.c	n.c
6	Di-n-hexilftalato	0.1	0.2	0.2	0.1	0.3	n.c	0.5
7	Butilbencilftalato	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c
8	Bisetilhexilftalato	12.2	28.8	19.9	230.9	9.4	101.3	31.5
9	Diciclohexilftalato	1.6	1.2	2.6	n.c	n.c	n.c	5.0
10	Di-n-octilftalato	n.c	n.c	n.c	1.9	n.c	n.c	n.c
11	Dinonilftalato	n.e	n.c	n.c	2.7	1.3	n.c	n.c
	Suma ftalatos	28.6	46.9	26.7	239.5	124.1	266.2	100.0

Med- Mediana de la concentración. – No calculado, n.e-No encontrado

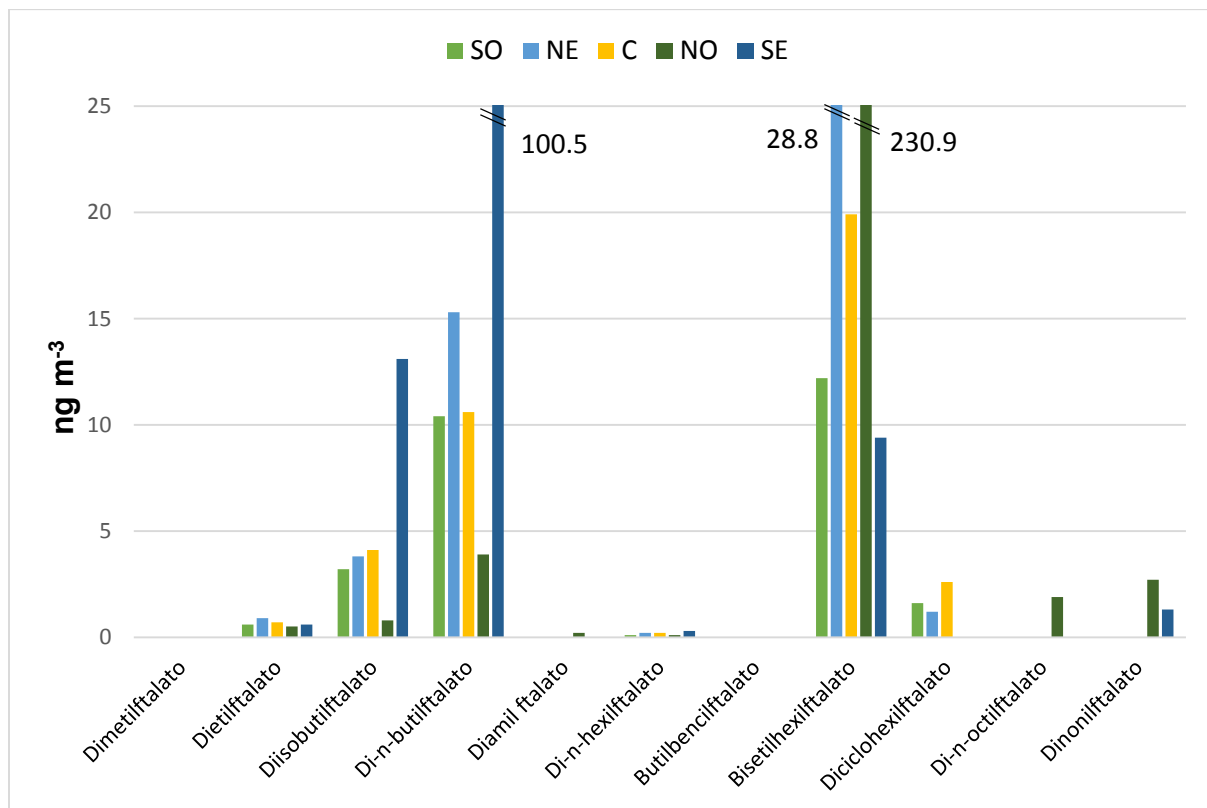


Figura 33. Medianas de ftalatos en cinco sitios del AMVM durante de 2016

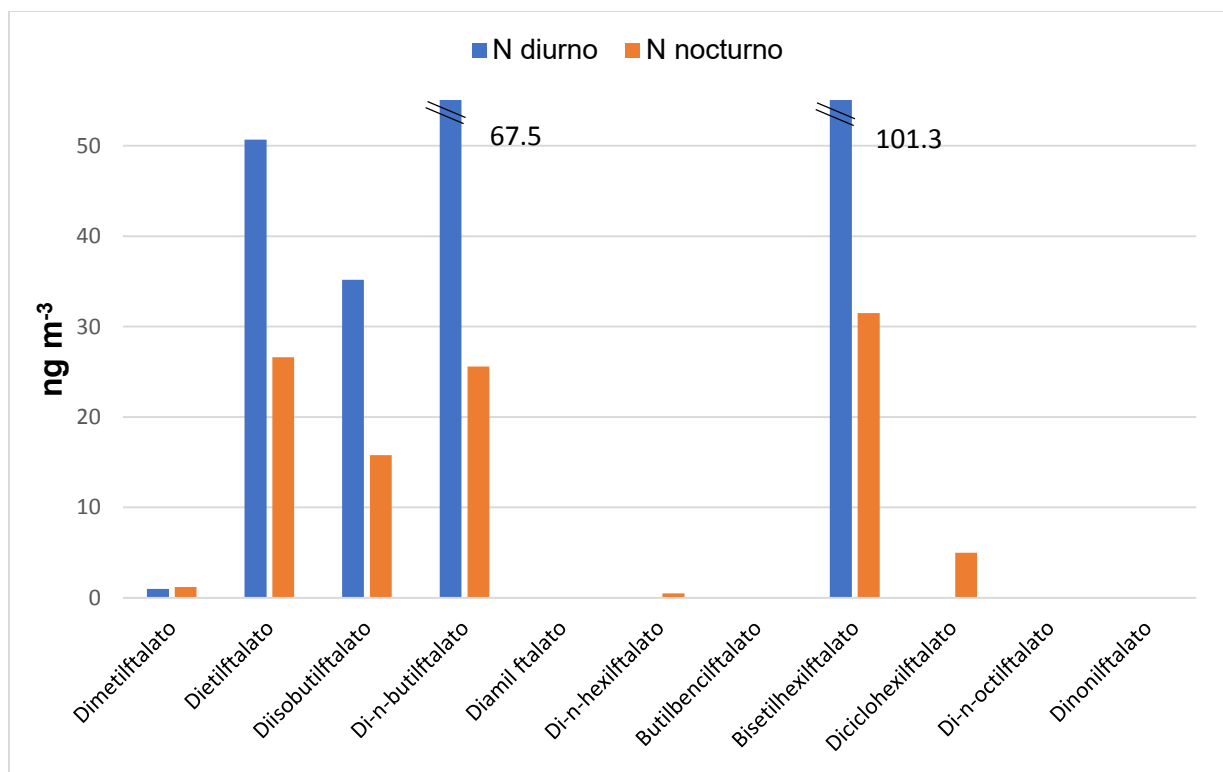


Figura 34. Medianas de ftalatos en Vallejo durante noviembre de 2016

La figura 35 muestra la variación espacial de las medianas de la concentración de ftalatos. La mayoría de los compuestos y la suma no presentaron diferencias significativas excepto para DEF, DiBF, DBF y DEHF donde el DiBF y el DBF fueron mayores en el NO ( $p < 0.05$ ), el DEF ( $p < 0.05$ ) en el NE y el DEHF en el SE ( $p < 0.05$ ).

La tabla XXV muestra la comparación de las medianas de la suma de ftalatos entre sitios. A diferencia de los ftalatos individuales, la suma de ftalatos en el Valle fue bastante homogénea, lo que indica un enmascaramiento y sugiere estudiar al ftalato de manera individual. A pesar de ello, Vallejo mostró mayores concentraciones que el SO (figura 35), probablemente resultado de la gran actividad industrial del lugar (Ponce de León *et al.* 2014).

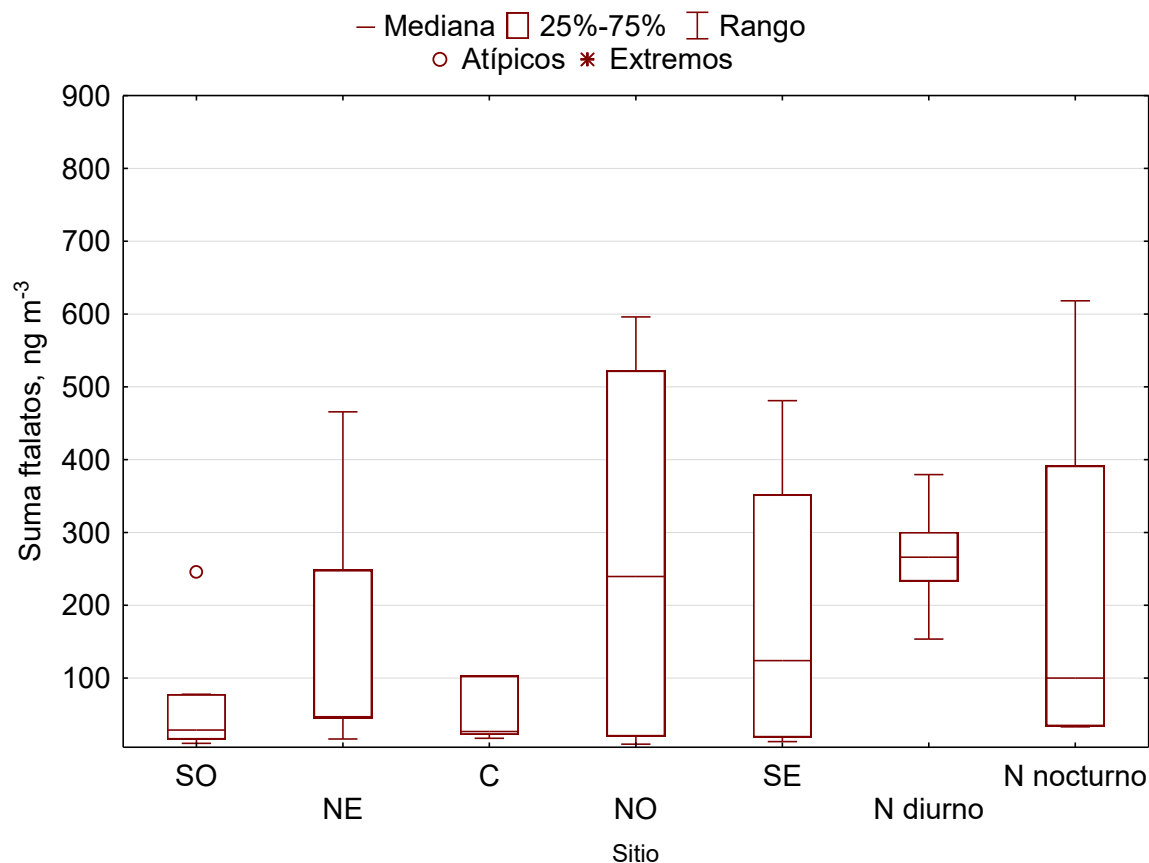


Figura 35. Variación espacial de la suma de ftalatos en el AMVM en noviembre 2016, N=5.

Tabla XXV. Comparación de las medianas de la suma de ftalatos, entre los diferentes sitios de muestreo. Mayor concentración indicada entre paréntesis. Se muestran los “*p levels*”

	SO	NE	C	NO	SE	N diurno	N nocturno
SO	n.c.						
NE	>0.05	n.c.					
C	>0.05	>0.05	n.c.				
NO	>0.05	>0.05	>0.05	n.c.			
SE	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	n.c.		
N diurno	<b>0.03 (N diurno)</b>	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	n.c.	
N nocturno	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	n.c.

En este estudio, la concentración de ftalatos totales osciló entre 28.6 y 266.2 ng m<sup>-3</sup>. Jing *et al.* (2014) encontraron en Shanghai, China que la concentración promedio de ftalatos en la temporada de secas frías fue 50.4 ng m<sup>-3</sup>, siendo los más abundantes DiBF, DBF

y DEHF. Salapasidou *et al.* (2011) hallaron en Grecia la presencia de BBcF, DBF, DEHF y DNF, siendo 0.04-0.98, 0.43-2.4, 4.63-45 y 1.6-16.5 ng m<sup>-3</sup>, respectivamente. Xie *et al.* (2006) en Alemania observaron concentraciones de BBcF, DiBF, DBF, DEF, BEHF, DMF y DNF de 0.7-1.37, 0.32-6.87, <LD-3.75, <LD-0.23, 0.02-0.06, <LD-0.01 y de 0.005-0.12 ng m<sup>-3</sup>, respectivamente. La presencia de ftalatos en PM<sub>2.5</sub> implica un riesgo a la población, sobre todo al sistema endócrino, por lo que será necesario tomar las medidas de control correspondientes.

#### 4.6.2 Variación temporal de ftalatos

Se observó mayor variabilidad temporal para esta familia de compuestos (figura 36) que para HAP y nitro-HAP. Donde de manera consistente, el 20 de noviembre fue la fecha menos contaminada, probablemente por la suspensión de labores.

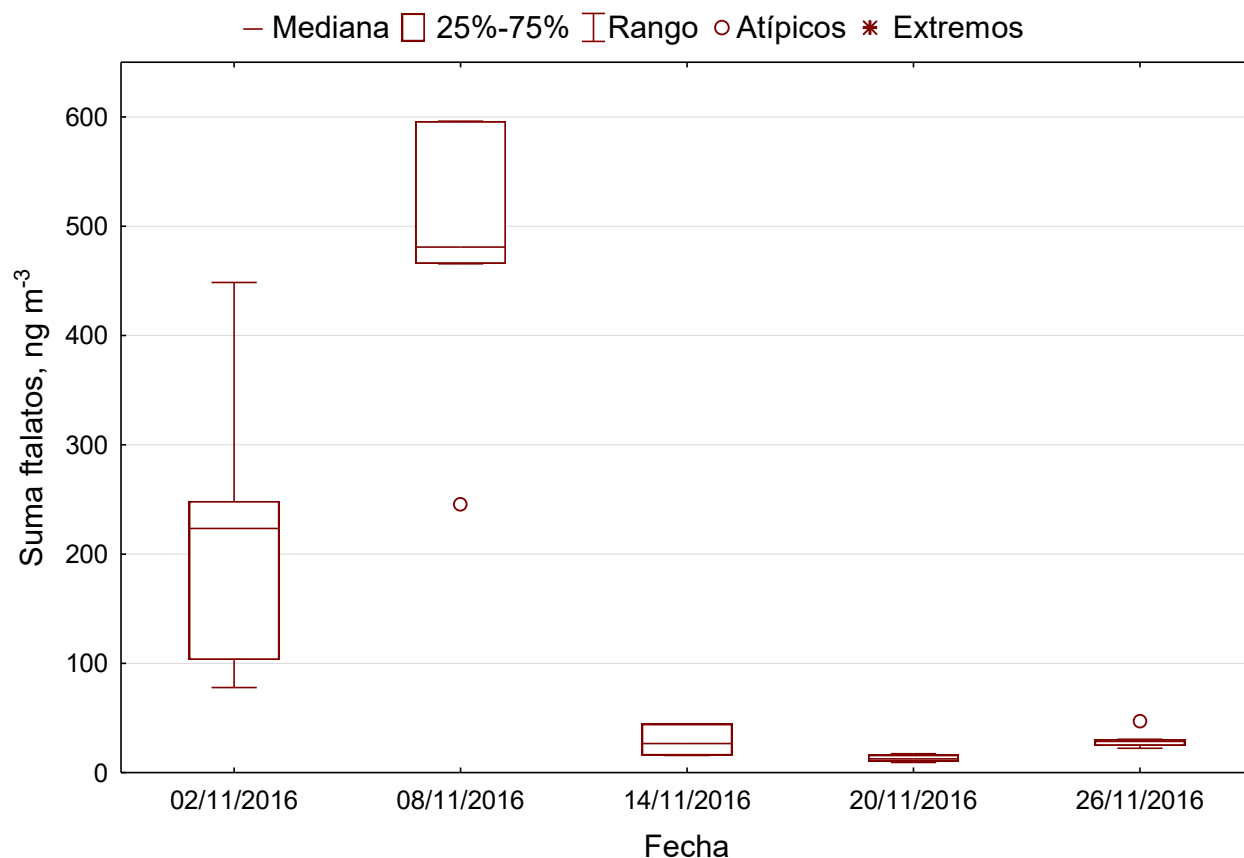


Figura 36. Variación temporal de la concentración de ftalatos en el AMVM durante noviembre de 2016.

#### 4.7 Correlaciones de HAP, nitro-HAP y ftalatos con contaminantes criterio

Se realizaron las correlaciones únicamente para cinco sitios del AMVM ya que no se cuenta con los datos de Vallejo. Se calcularon las asociaciones entre los HAP, nitro-HAP, ftalatos, MOE y PM<sub>2.5</sub> con los contaminantes criterio mostrados en la tabla XI.

La tabla XXVI muestra los valores de correlación de Spearman entre las PM<sub>2.5</sub>, la suma de las tres familias y los contaminantes criterio, en rojo aparecen aquellas correlaciones significativas ( $p < 0.05$ ).

Tabla XXVI. Valores de correlación de Spearman entre HAP, nitro-HAP, ftalatos y contaminantes criterio. Se consideró toda el AMVM. N=23

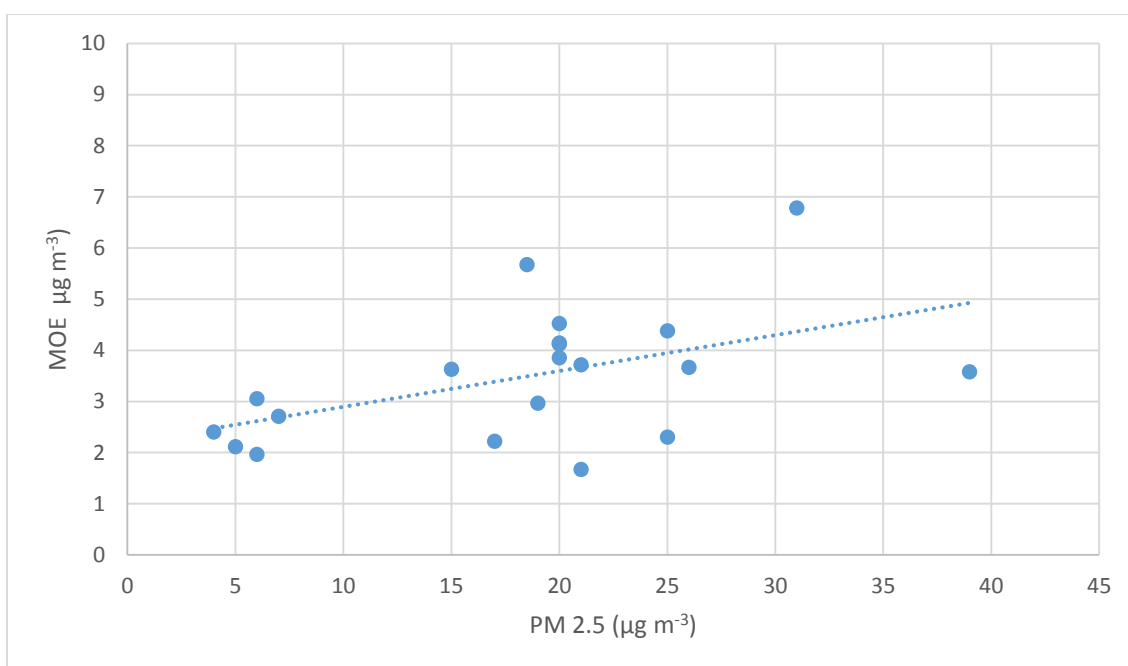
	PM <sub>2.5</sub>	MOE	NO 5%	NO 95%	NO med	NO prom	NO <sub>2</sub> 5%	NO <sub>2</sub> 95%	NO <sub>2</sub> med	NO <sub>2</sub> prom	NOx 5%	NOx 95%	NOx med	NOx prom
PM <sub>2.5</sub>	1.00	0.46	0.19	0.43	0.28	0.27	0.29	0.71	0.57	0.39	0.11	0.45	0.48	0.40
MOE	0.46	1.00	0.51	0.33	0.63	0.39	-0.25	0.20	0.34	-0.14	-0.07	0.24	0.65	0.24
Suma <228 gmol <sup>-1</sup>	0.48	0.55	0.14	0.46	0.19	0.33	-0.22	0.24	-0.10	0.07	-0.11	0.49	0.06	0.32
Suma >228 gmol <sup>-1</sup>	0.35	0.47	0.19	0.45	0.33	0.31	-0.33	0.15	0.19	0.04	-0.16	0.47	0.38	0.24
Suma total HAP	0.40	0.66	0.22	0.51	0.33	0.37	-0.32	0.21	0.12	0.07	-0.16	0.54	0.34	0.32
Suma nitro-HAP	0.02	0.64	0.55	0.28	0.39	0.35	0.13	0.17	0.25	0.13	0.38	0.28	0.41	0.31
Suma ftalatos	0.52	0.40	0.24	0.67	0.33	0.60	-0.07	0.23	0.01	0.12	-0.02	0.62	0.17	0.46

En rojo aparecen las correlaciones significativas a p<0.05, med-mediana, prom-promedio

	O <sub>3</sub> 5%	O <sub>3</sub> 95%	O <sub>3</sub> med	O <sub>3</sub> prom	CO 5%	CO 95%	CO med	CO prom	SO <sub>2</sub> 5%	SO <sub>2</sub> 95%	SO <sub>2</sub> med	SO <sub>2</sub> prom
PM <sub>2.5</sub>	-0.41	0.42	-0.38	-0.30	0.08	0.85	0.61	0.83	-0.24	0.78	0.61	0.74
MOE	-0.48	0.28	-0.52	-0.15	0.65	0.43	0.40	0.58	0.02	0.40	-0.07	0.25
Suma <228 gmol <sup>-1</sup>	-0.53	0.09	-0.43	-0.55	0.20	0.37	0.17	0.40	0.41	0.48	0.05	0.59
Suma >228 gmol <sup>-1</sup>	-0.58	0.41	-0.65	-0.29	0.31	0.22	0.06	0.20	0.37	0.16	0.02	0.27
Suma total HAP	-0.68	0.33	-0.63	-0.41	0.30	0.27	0.09	0.26	0.45	0.25	-0.09	0.36
Suma nitro-HAP	-0.35	-0.08	-0.30	-0.28	0.44	0.16	0.08	0.05	0.17	0.11	-0.14	-0.11
Suma ftalatos	-0.32	0.68	-0.45	-0.15	0.20	0.43	0.34	0.46	0.11	0.75	0.66	0.90

En rojo aparecen las correlaciones significativas a p<0.05, med-mediana, prom-promedio

La correlación de Spearman entre  $PM_{2.5}$  y MOE fue 0.46 ( $p < 0.05$ ) en toda el AMVM (Figura 37). Los HAP correlacionaron con la MOE y el NO ( $p < 0.05$ ) (figura 38), sugiriendo origen por combustión incompleta de fuentes móviles. Los ftalatos correlacionaron con el  $SO_2$  (figura 39), sugiriendo emisión por fuentes industriales. Los HAP  $\geq 228 \text{ g mol}^{-1}$  correlacionaron de manera negativa con la mediana del  $O_3$  ( $p < 0.05$ ), este comportamiento se debe a que el ozono es capaz de oxidar a los compuestos orgánicos (figura 40). Las correlaciones significativas contemplan la variación espacial del AMVM. Mayor número de observaciones son necesarias para observar la influencia de la micrometeorología de cada sitio.



*Figura 37. Correlación entre  $PM_{2.5}$  ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) y MOE ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) ( $p < 0.05$ )*



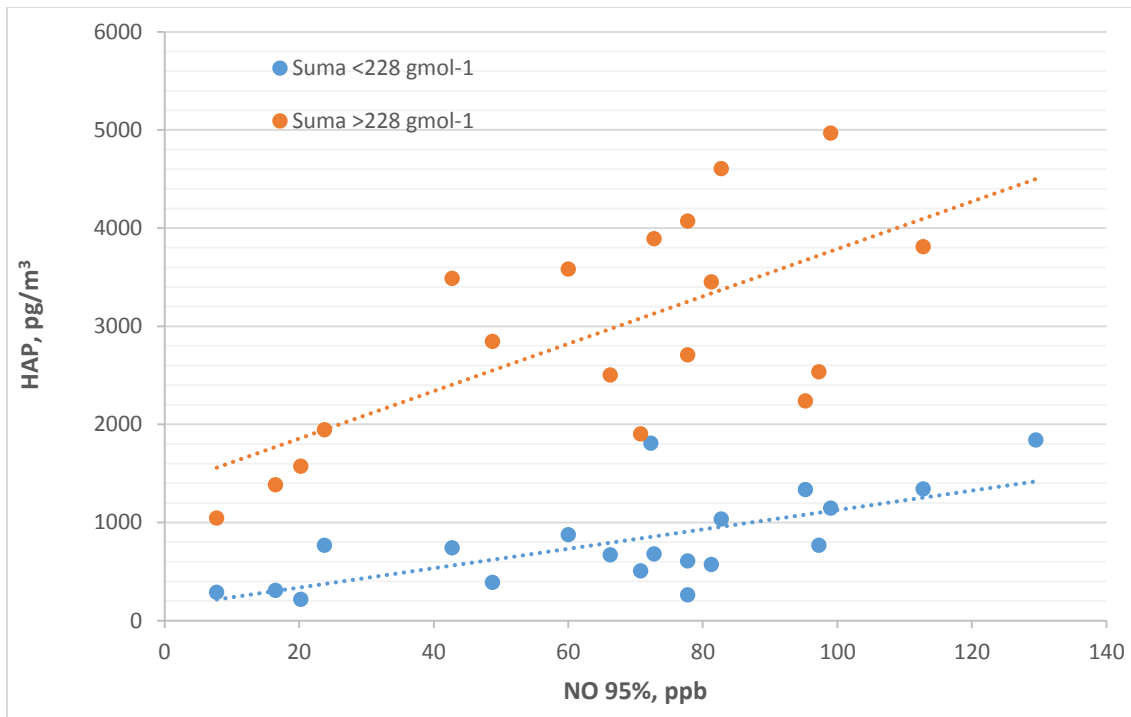


Figura 38. Correlación entre NO (95 %) en ppb vs. suma HAP <math> <228 \text{ g mol}^{-1}</math> y vs. suma HAP  $\geq 228 \text{ g mol}^{-1}</math> en  $\text{pg m}^{-3}</math> ( $p < 0.05$ ).$$

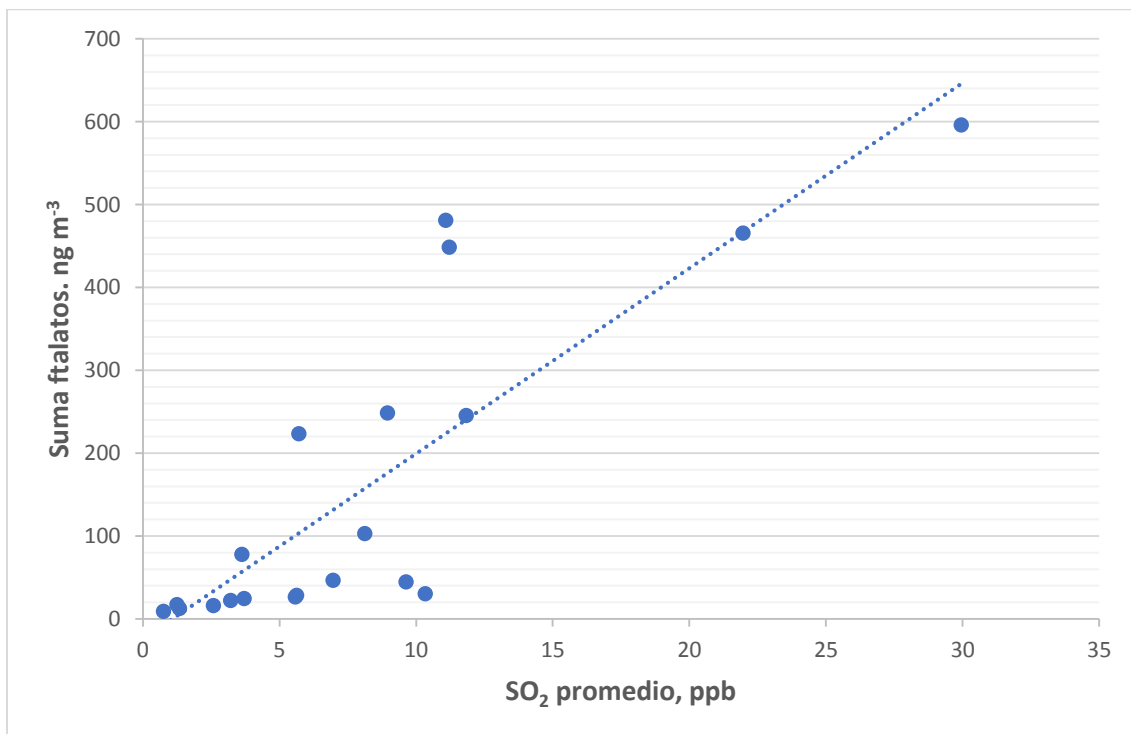


Figura 39. Correlación entre SO₂ (promedio) en ppb vs. suma ftalatos en  $\text{ng m}^{-3}</math> ( $p < 0.05$ ).$

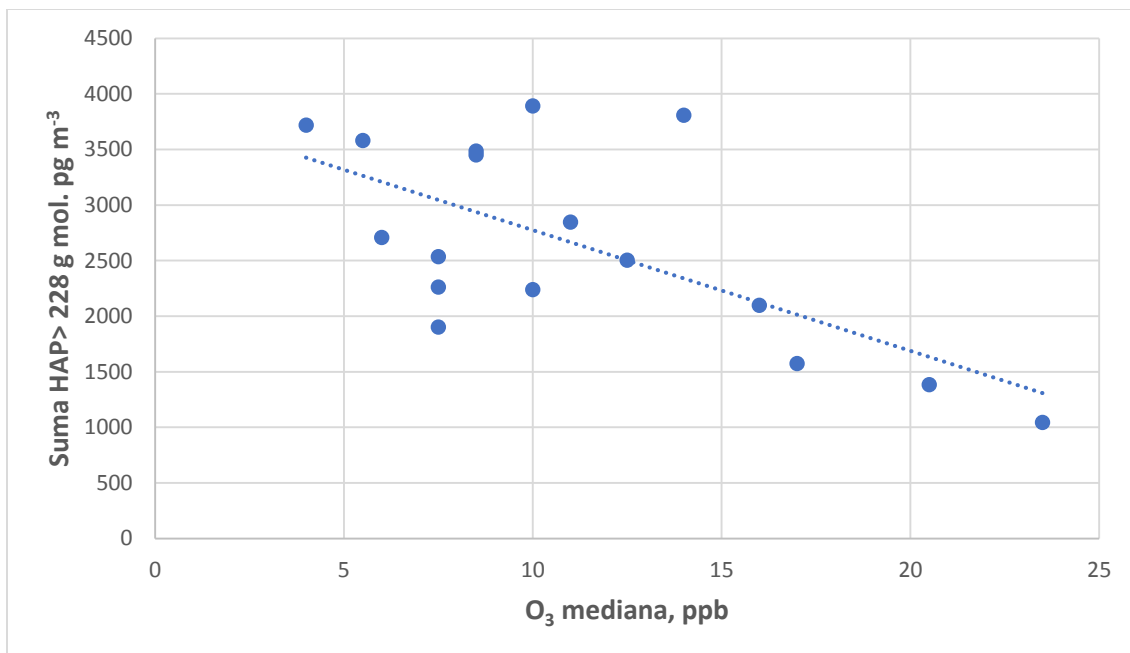


Figura 40. Correlación entre O<sub>3</sub> (mediana) en ppb vs suma HAP  $\geq 228 \text{ g mol}^{-1}$  en  $\text{pg m}^{-3}$  ( $p < 0.05$ ).

#### 4.8 Correlaciones de HAP, nitro-HAP y ftalatos con parámetros meteorológicos

Se realizaron las correlaciones entre HAP, nitro-HAP, ftalatos y parámetros meteorológicos (velocidad del viento, humedad relativa y temperatura ambiente) de cinco sitios del AMVM, no incluido Vallejo ya que no se cuenta con los datos. La tabla XXVI muestra los valores de correlación de Spearman entre las variables de estudio y los parámetros meteorológicos.

Se observaron correlaciones negativas entre humedad relativa y viento con algunas familias de orgánicos (figuras 41 y 42). Estas dos variables meteorológicas son depuradores naturales de contaminantes atmosféricos bien conocidos

Tabla XXVI. Valores de correlación de Spearman entre HAP, nitro-HAP, ftalatos y parámetros meteorológicos

	HR 5%	HR 95%	HR med	HR prom	T5%	T95%	T med	T prom	VV
<b>PM<sub>2.5</sub></b>	-0.33	0.53	0.45	0.08	0.33	0.42	0.49	0.37	-0.33
<b>MOE</b>	-0.30	-0.04	-0.03	-0.52	-0.12	0.28	0.14	0.15	-0.30
<b>Suma &lt;228 gmol-1</b>	-0.68	0.41	-0.01	0.09	0.19	0.63	0.56	0.55	-0.68
<b>Suma &gt;228 gmol-1</b>	-0.47	0.30	-0.02	-0.21	0.16	0.61	0.41	0.47	-0.47
<b>Suma total HAP</b>	-0.59	0.32	-0.05	-0.20	0.10	0.64	0.46	0.50	-0.59
<b>Suma nitro-HAP</b>	0.09	-0.32	-0.40	-0.50	-0.56	-0.20	-0.36	-0.36	0.09
<b>Suma ftalatos</b>	-0.58	0.57	0.33	0.15	0.60	0.75	0.46	0.61	-0.58

HR-Humedad relativa (%); T-Temperatura (°C), VV-Velocidad del viento (m s<sup>-1</sup>), med-mediana, prom-promedio, en rojo aparecen aquellas correlaciones significativas a p<0.05.

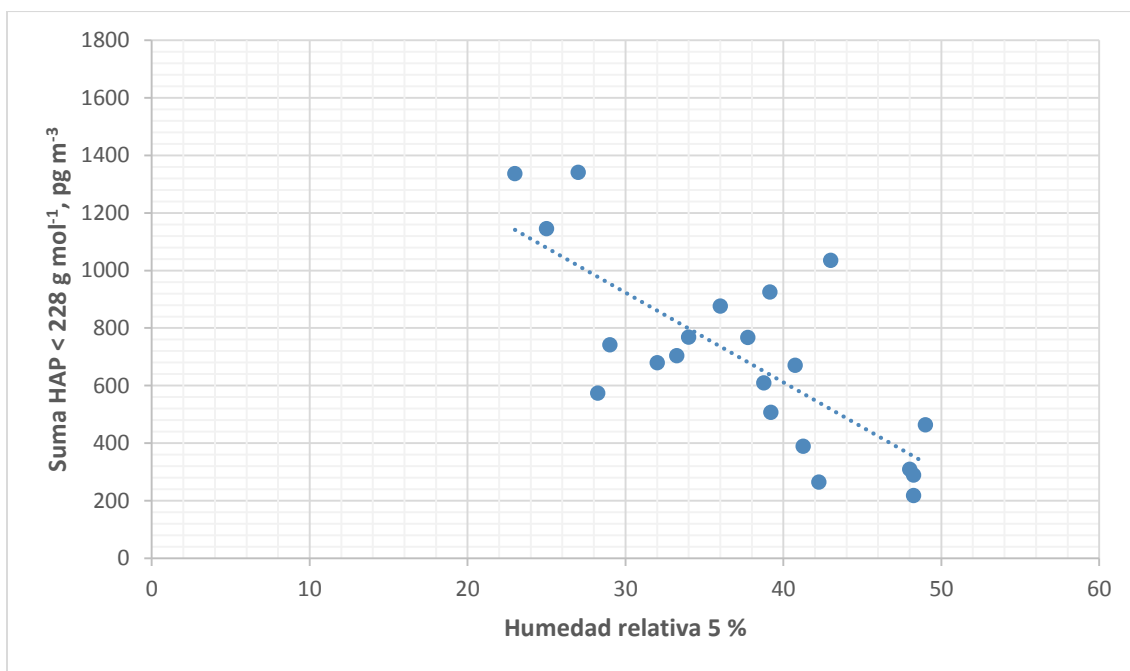


Figura 41. Correlación suma de HAP > 228 gmol<sup>-1</sup> (pg m<sup>-3</sup>) y humedad relativa 5% (p<0.05)

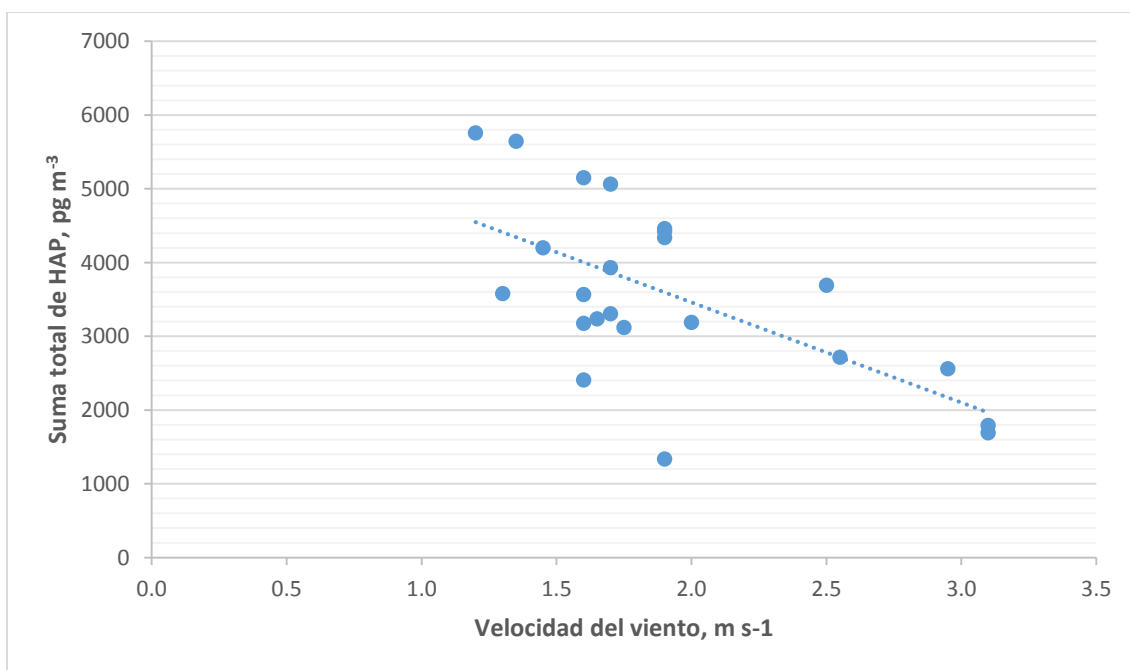


Figura 42. Correlación suma total de HAP en pg m<sup>-3</sup> y la velocidad del viento m s<sup>-1</sup> (p<0.05)

## 5. Conclusiones

En este estudio se determinaron simultáneamente tres familias de contaminantes atmosféricos: hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), nitro-HAP y ftalatos, presentes en material particulado  $\leq 2.5 \mu\text{m}$  de diámetro ( $\text{PM}_{2.5}$ ), colectado en seis sitios alrededor del Área Metropolitana del Valle de México (AMVM). La extracción de los compuestos se llevó a cabo en una celda de extracción a microescala asistida por ultrasonido con reflujo (CEMAUF), considerada como una tecnología verde de extracción. El método analítico ofreció recuperaciones de HAP entre  $56\pm 32\%$  y  $94\pm 6\%$ ; para nitro-HAP entre  $65\pm 34\%$  y  $102\pm 42\%$ , y para ftalatos entre  $49\pm 7\%$  y  $111\pm 11\%$ . En el caso de DBF y BEHF, el método no fue específico y se debe optimizar.

La mediana de la concentración de los HAP en los cinco sitios del AMVM osciló entre 1 y  $2012 \text{ pg m}^{-3}$ . Los cinco HAP con sus medianas más abundantes en el AMVM fueron benzo[*ghi*]perileno, benzo[*b*]fluoranteno, indeno[*1,2,3-cd*]pireno, benzo[*e*]pireno y ciclopenta[*cd*]pireno. El compuesto menos frecuente fue el 9-metilantraceno que sólo se encontró en una muestra y el de menor concentración fue el benzo[*e*]pireno (sureste).

En Vallejo (al norte de la Ciudad de México), la concentración de los HAP se encontró entre no detectado y  $3014 \text{ pg m}^{-3}$  (fenantreno). El compuesto con menor concentración fue el pireno ( $258 \text{ pg m}^{-3}$ ) durante el día. Los HAP con las medianas más abundantes fueron benzo[*b*]fluoranteno, benzo[*e*]pireno, ciclopenta[*cd*]pireno, benzo[*j*]fluoranteno y benzo[*a*]pireno.

Existe homogeneidad de HAP en los cinco sitios del AMVM, sin embargo, los HAP  $< 228 \text{ g mol}^{-1}$  fueron más abundantes en Vallejo cuando se incluyó en el análisis espacial. El 20 de noviembre de 2016 fue el día menos contaminado, probablemente por tratarse de un día de asueto mientras que la fecha más contaminada fue el 2 de noviembre, posiblemente por el incremento de las diferentes actividades debido al día de muertos.

La concentración estimada de nitro-HAP en cinco sitios del AMVM osciló entre no detectado y  $579 \text{ pg m}^{-3}$ . Los nitro-HAP con sus medianas más abundantes en el AMVM

fueron el 3-nitrobifenilo, 1,3-dinitronaftaleno, 1,5-dinitronaftaleno, 4-nitrofenantreno, 3-nitrofenantreno, 2-nitrofluoranteno y 6-nitrobenzo[a]pireno.

En el caso de Vallejo, la concentración de nitro-HAP fue entre menor al límite de detección hasta 4117  $\mu\text{g m}^{-3}$ , el compuesto más abundante fue 3-nitrobifenilo (4117  $\mu\text{g m}^{-3}$ ).

El noroeste fue el sitio con la mayor concentración de nitro-HAP considerando las cinco zonas de muestreo del AMVM. En el resto de los sitios, la distribución fue homogénea. Sin embargo, al considerar Vallejo, mayores concentraciones se observaron en el periodo nocturno. El análisis temporal indicó que el 26 de noviembre de 2016 fue la fecha más contaminada, mientras que nuevamente el 20 de noviembre la menos contaminada.

La distribución de la suma de ftalatos indica homogeneidad en el AMVM, no así los ftalatos individuales, quienes observaron distribución espacial, siendo generalmente mayor en el norte. Lo que sugiere un enmascaramiento debido a la suma. La concentración de ftalatos osciló desde no detectado y 1.992  $\mu\text{g m}^{-3}$  (DBF) en el centro de la Ciudad, el 8 de noviembre de 2016.

En el norte de la ciudad (Vallejo), la concentración osciló entre no detectado y 210  $\text{ng m}^{-3}$  (BEHF). Los compuestos más frecuentes en toda el AMVM y Vallejo fueron el bisetilhexilftalato, el di-n-butilftalato y el di-iso-butilftalato. El análisis temporal muestra que el 8 de noviembre fue la fecha con mayor presencia de ftalatos, mientras que nuevamente el 20 de noviembre la de menor concentración.

Se realizaron las correlaciones de las tres familias con contaminantes criterio únicamente para cinco sitios del AMVM, la correlación entre  $\text{PM}_{2.5}$  y MOE fue 0.46 ( $p < 0.05$ ). Los HAP correlacionaron con la MOE y el NO ( $p < 0.05$ ), sugiriendo origen por combustión incompleta de fuentes móviles. Los HAP  $\geq 228 \text{ g mol}^{-1}$  correlacionaron de manera negativa con la mediana del  $\text{O}_3$  ( $p < 0.05$ ), este comportamiento se debe a que el ozono es capaz de oxidar a los compuestos orgánicos. En el caso de nitro-HAP se observaron correlaciones con el NO 5% y la MOE, lo que sugiere fuentes de emisión a diesel, o bien de formación secundaria. Los ftalatos correlacionaron con el  $\text{SO}_2$ , sugiriendo emisión por fuentes industriales.

Las correlaciones entre algunas familias con los parámetros meteorológicos fueron significativamente negativas con la humedad relativa y el viento. Estas dos variables meteorológicas son depuradores naturales de contaminantes atmosféricos

## 6. Recomendaciones

- El análisis de un mayor número de muestras con el fin de conocer el comportamiento de estas familias en diferentes épocas del año.
- Realizar una curva de calibración para corroborar el análisis cuantitativo de los nitro-HAP.
- Realizar procedimientos de limpieza de las muestras para eliminar interferencias en el análisis de ftalatos.
- Ajustar las curvas de calibración para ftalatos.
- Usar material libre de cualquier tipo de plástico para evitar contaminación por ftalatos.
- Analizar varios blancos por lote de muestras para evitar errores en la cuantificación de ftalato.

## 6. Anexos

Tabla A1. Concentración de HAP por sitio del AMVM en  $\text{pg m}^{-3}$  durante noviembre de 2016

#	Sitio HAP	Sureste						Noreste					
		<i>N</i>	<i>Prom</i>	<i>DE</i>	<i>Med</i>	<i>P25</i>	<i>P75</i>	<i>N</i>	<i>Prom</i>	<i>DE</i>	<i>Med</i>	<i>P25</i>	<i>P75</i>
1	Naftaleno	5	90	12	91	87	100	5	307	121	275	247	412
2	Acenaftileno	n.e.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.e.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
3	Fluoreno	3	n.c.	n.c.	166	n.c.	n.c.	3	n.c.	n.c.	157	n.c.	n.c.
4	Fenantreno	4	76	18	84	66	87	5	164	37	183	144	192
5	Antraceno	n.e.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	1	n.c.	n.c.	184	183	183
6	9-Metilantraceno	1	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.e.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
7	Fluoranteno	5	115	40	136	89	136	5	228	44	237	208	250
8	Pireno	5	154	50	161	136	192	5	288	44	314	284	314
9	Reteno	n.e.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	1	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
10	Benzo[a]antraceno	2	n.c.	n.c.	94	n.c.	n.c.	2	n.c.	n.c.	234	n.c.	n.c.
11	Trifenileno	3	n.c.	n.c.	283	n.c.	n.c.	5	171	55	155	155	217
12	Criseno	5	195	82	142	133	266	5	268	95	232	219	233
13	Ciclopenta[c,d]pireno	2	n.c.	n.c.	146	n.c.	n.c.	3	n.c.	n.c.	313	n.c.	n.c.
14	Benzo[b]fluoranteno	5	337	110	327	326	420	5	456	188	422	293	612
15	Benzo[k]fluoranteno	5	167	70	204	138	212	5	236	111	236	146	318
16	Benzo[j]fluoranteno	5	201	87	218	162	278	5	261	114	286	168	293
17	Benzo[e]pireno	5	296	102	303	296	366	5	387	121	398	290	467
18	Benzo[a]pireno	4	206	22	203	188	224	5	341	187	410	246	450
19	Dibenzo[a,h]antraceno	n.e.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.e.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
20	Indeno[1,2,3-cd]pireno	5	322	94	341	326	379	5	427	154	455	292	562
21	Benzo[ghi]perileno	5	461	181	456	426	519	5	617	229	612	416	812
	Suma <228 $\text{gmol}^{-1}$	5	537	68	574	388	670	5	1125	141	1145	1035	1336
	Suma >228 $\text{gmol}^{-1}$	5	2017	289	2537	2503	2847	5	3158	446	3809	2239	4607
	Suma total	5	2923	297	3236	1333	3567	5	4568	467	5151	3576	5643

N – Número de muestreos donde se encontró el HAP, Prom – Promedio, DE- Desviación estándar, Med – Mediana, P25- percentil 25, P75 percentil 75, n.e. – no encontrado, n.c. – no calculado.



#	Sitio	Centro						Noroeste					
		HAP	N	Prom	DE	Med	P25	P75	N	Prom	DE	Med	P25
1	Naftaleno	5	135	110	131	59	216	4	140	112	97	70	211
2	Acenaftileno	1	n.c.	n.c.	107	n.c.	n.c.	1	n.c.	n.c.	78	n.c.	n.c.
3	Fluoreno	3	n.c.	n.c.	157	n.c.	n.c.	n.e.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
4	Fenantreno	5	146	111	184	24	283	4	190	118	200	91	288
5	Antraceno	1	n.c.	n.c.	109	n.c.	n.c.	1	n.c.	n.c.	76	n.c.	n.c.
6	9-Metilantraceno	n.e.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.e.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
7	Fluoranteno	5	220	139	195	76	481	4	220	139	192	119	322
8	Pireno	5	280	172	231	132	613	4	292	231	225	126	457
9	Reteno	n.e.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	1	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
10	Benzo[a]antraceno	3	n.c.	n.c.	235	n.c.	n.c.	2	n.c.	n.c.	304	n.c.	n.c.
11	Trifenileno	5	266	114	115	68	908	2	n.c.	n.c.	166	n.c.	n.c.
12	Criseno	5	323	163	194	130	908	3	n.c.	n.c.	183	n.c.	n.c.
13	Ciclopenta[c,d]pireno	4	472	176	267	144	1213	1	n.c.	n.c.	549	n.c.	n.c.
14	Benzo[b]fluoranteno	5	610	477	522	244	1188	3	n.c.	n.c.	307	n.c.	n.c.
15	Benzo[k]fluoranteno	5	288	183	234	121	622	4	451	399	376	132	769
16	Benzo[j]fluoranteno	5	319	209	231	161	717	3	n.c.	n.c.	161	n.c.	n.c.
17	Benzo[e]pireno	5	541	325	398	308	1214	4	343	395	240	110	577
18	Benzo[a]pireno	5	536	253	344	188	1410	3	n.c.	n.c.	216	n.c.	n.c.
19	Dibenzo[a,h]antraceno	n.e.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	1	n.c.	n.c.	122	n.c.	n.c.
20	Indeno[1,2,3-cd]pireno	5	589	392	454	279	1300	4	495	427	329	217	772
21	Benzo[ghi]perileno	5	894	597	637	537	2012	4	814	768	526	312	1316
	Suma <228 g mol <sup>-1</sup>	5	918	271	742	463	1809	4	895	315	716	407	1382
	Suma >228 g mol <sup>-1</sup>	5	4747	1027	3581	2096	12966	4	3086	1043	2082	1642	6247
	Suma total	5	5920	1062	4422	3930	4457	4	4625	1089	2798	2229	5194

N – Número de muestreos donde se encontró el HAP, Prom – Promedio, DE- Desviación estándar, Med – Mediana, P25- percentil 25, P75 percentil 75, n.e. – no encontrado, n.c. – no calculado

#	Sitio	Suroeste						N diurno					
		HAP	N	Prom	DE	Med	P25	P75	N	Prom	DE	Med	P25
1	Naftaleno	3	n.c.	86.	n.c.	n.c.	n.c.	5	402	77	368	347	447
2	Acenaftileno	1	n.c.	33	n.c.	n.c.	n.c.	n.e.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
3	Fluoreno	2	n.c.	167	n.c.	n.c.	n.c.	n.e	n.e	n.e	n.e	n.e	n.e
4	Fenantreno	2	n.c.	81	n.c.	n.c.	n.c.	5	899	761	605	516	631
5	Antraceno	1	n.c.	28	n.c.	n.c.	n.c.	n.e.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
6	9-Metilantraceno	n.e.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.e.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
7	Fluoranteno	4	104	113	113	85	124	5	610	162	549	498	696
8	Pireno	4	126	143	143	104	147	5	606	85	611	564	683
9	Reteno	1	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	1	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
10	Benzo[a]antraceno	2	n.c.	127	n.c.	n.c.	n.c.	2	n.c.	n.c.	402	n.c.	n.c.
11	Trifenileno	3	n.c.	119	n.c.	n.c.	n.c.	2	n.c.	n.c.	610	n.c.	n.c.
12	Criseno	3	n.c.	157	n.c.	n.c.	n.c.	4	588	265	526	414	761
13	Ciclopenta[c,d]pireno	2	n.c.	214	n.c.	n.c.	n.c.	2	n.c.	n.c.	657	n.c.	n.c.
14	Benzo[b]fluoranteno	4	531	579	579	353	709	3	n.c.	n.c.	892	n.c.	n.c.
15	Benzo[k]fluoranteno	4	191	192	192	136	246	2	n.c.	n.c.	630	n.c.	n.c.
16	Benzo[j]fluoranteno	4	199	188	188	136	262	3	n.c.	n.c.	593	n.c.	n.c.
17	Benzo[e]pireno	4	338	299	299	233	444	3	n.c.	n.c.	963	n.c.	n.c.
18	Benzo[a]pireno	4	267	278	278	194	340	2	n.c.	n.c.	519	n.c.	n.c.
19	Dibenzo[a,h]antraceno	1	n.c.	51	n.c.	n.c.	n.c.	n.e.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
20	Indeno[1,2,3-cd]pireno	4	421	450	450	324	518	3	n.c.	n.c.	690	n.c.	n.c.
21	Benzo[ghi]perileno	4	498	477	476	367	629	5	802	326	667	605	989
	Suma <228 gmol <sup>-1</sup>	4	442	277	436	241	644	5	2579	786	2172	2083	2831
	Suma >228 gmol <sup>-1</sup>	4	2775	1052	3013	2141	3981	5	4175	420	3176	1963	5946
	Suma total	4	3361	1088	3658	2786	4233	5	6755	892	5092	5061	8030

N – Número de muestreos donde se encontró el HAP, Prom – Promedio, DE- Desviación estándar, Med – Mediana, P25- percentil 25, P75 percentil 75, n.e. – no encontrado, n.c. – no calculado

#	Sitio	N nocturno					
		<i>N</i>	<i>Prom</i>	<i>DE</i>	<i>Med</i>	<i>P25</i>	<i>P75</i>
	HAP						
1	Naftaleno	2	n.c.	n.c.	339	n.c.	n.c.
2	Acenaftileno	n.e.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
3	Fluoreno	n.e.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
4	Fenantreno	3	n.c.	n.c.	511	n.c.	n.c.
5	Antraceno	1	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
6	9-Metilantraceno	n.e.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
7	Fluoranteno	4	698	555	456	389	1008
8	Pireno	4	582	420	436	333	832
9	Reteno	1	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
10	Benzo[a]antraceno	2	n.c.	n.c.	470	n.c.	n.c.
11	Trifenileno	2	n.c.	n.c.	526	n.c.	n.c.
12	Criseno	2	n.c.	n.c.	578	n.c.	n.c.
13	Ciclopenta[c,d]pireno	1	n.c.	n.c.	1053	n.c.	n.c.
14	Benzo[b]fluoranteno	1	n.c.	n.c.	1356	n.c.	n.c.
15	Benzo[k]fluoranteno	1	n.c.	n.c.	512	n.c.	n.c.
16	Benzo[j]fluoranteno	1	n.c.	n.c.	891	n.c.	n.c.
17	Benzo[e]pireno	1	n.c.	n.c.	1203	n.c.	n.c.
18	Benzo[a]pireno	1	n.c.	n.c.	1035	n.c.	n.c.
19	Indeno[1,2,3-cd]pireno	2	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
20	Dibenzo[a,h]antraceno	n.e.	n.c.	n.c.	793	n.c.	n.c.
21	Benzo[ghi]perileno	3	n.c.	n.c.	536	n.c.	n.c.
	Suma <228 gmol <sup>-1</sup>	4	2579	696	1357	965	4192
	Suma >228 gmol <sup>-1</sup>	4	3457	0	1337	567	6347
	Suma total	4	6036	696	2627	1548	7115

N – Número de muestreos donde se encontró el HAP, Prom – Promedio, DE- Desviación estándar, Med – Mediana, P25- percentil 25, P75 percentil 75, n.e. – no encontrado, n.c. – no calculado

Tabla A2. Concentración de nitro-HAP por sitio del AMVM en pg m<sup>-3</sup> durante noviembre de 2016

#	Sitio	Suroeste						Noreste						Centro					
		N	Prom	DE	Med	P25	P75	N	Prom	DE	Med	P25	P75	N	Prom	DE	Med	P25	P75
	nitro-HAP																		
1	1-nitronaftaleno	n.e	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c	n.e	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c	n.e	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c
2	2-nitronaftaleno	n.e	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c	n.e	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c	n.e	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c
3	3-nitrobifenilo	5	113	86	83	52	174	5	163	163	100	88	104	5	156	123	125	94	261
4	1,3-dinitronaftaleno	5	4	2	4	4	5	5	3	1	3	3	4	4	3	2	4	2	4
5	1,5-dinitronaftaleno	5	7	3	8	8	8	5	8	4	8	7	11	4	3	3	3	n.c	n.c
6	2-nitrofluoreno	2	2	2	n.c	n.c	n.c	4	3	2	4	2	5	3	3	5	n.c	n.c	n.c
7	9-nitroantraceno	2	n.c	1	n.c	n.c	n.c	1	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c	n.e	n.c	n.c	n.e	n.c	n.c
8	4-nitrofenantreno	5	3	2	2	2	3	5	4	2	4	3	4	4	3	2	4	2	5
9	9-nitrofenantreno	ne	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c	nc	n.c	n.c	nc	n.c	n.c	1	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c
10	1,8-dinitronaftaleno	2	1	1	n.c	n.c	n.c	1	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c	3	1	1	n.c	0	1
11	3-nitrofenantreno	4	1	1	2	1	2	5	2	1	2	2	3	4	1	1	2	1	2
12	2-nitrofluoranteno	5	5	2	6	5	7	5	5	2	5	4	5	5	9	11	8	2	8
13	3-nitrofluoranteno	n.e	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c	n.e	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c	n.e	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c
14	1-nitropireno	4	1	1	1	1	1	3	1	1	n.c	n.c	n.c	3	3	6	1	0	2
15	2-nitropireno	2	2	3	n.c	n.c	n.c	3	3	3	3	n.c	n.c	3	9	13	5	0	7
16	6-nitrocriseno	3	1	1	1	n.c	n.c	3	1	2	1	n.c	n.c	4	2	2	1	1	3
17	7-nitrobenzo[a]antraceno	5	7	4	5	4	8	5	6	3	7	5	8	4	14	21	6	3	8
	Suma nito-HAP	5	147	86	127	86	213	5	202	163	137	113	150	5	209	126	142	139	304

N – Número de muestreos donde se encontró el nitro-HAP, Prom- Promedio DE-Desviación estándar, Med- Mediana, P25-Percentil 25, P75-Percentil 75 n.c. – No calculado, n.e-No encontrado

#	Sitio:	Noroeste						Sureste						Norte diurno					
		N	Prom	DE	Med	P25	P75	N	Prom	DE	Med	P25	P75	N	Prom	DE	Med	P25	P75
	nitro-HAP																		
1	1-nitronaftaleno	n.e	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c	n.e	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c	3	72	48	64	n.c	n.c
2	2-nitronaftaleno	n.e	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c	n.e	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c	1	9	n.c	9	n.c	n.c
3	3-nitrobifenilo	4	295	204	255	206	344	4	141	124	88	71	158	5	270	237	185	167	227
4	1,3-dinitronaftaleno	4	5	3	5	3	7	4	4	2	4	3	5	5	10	8	8	3	13
5	1,5-dinitronaftaleno	3	7	7	6	3	11	4	5	2	5	4	6	4	15	15	9	6	18
6	2-nitrofluoreno	2	3	5	n.c	n.c	n.c	1	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c	1	4	n.c	4	n.c	n.c
7	9-nitroantraceno	1	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c	n.e	n.c	n.c	n.e	n.c	n.c	1	1	n.c	1	n.c	n.c
8	4-nitrofenantreno	4	4	2	4	3	5	4	4	2	4	3	4	5	7	4	6	4	11
9	9-nitrofenantreno	n.e	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c	1	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c	n.e			n.c		
10	1,8-dinitronaftaleno	1	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c	1	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c	3	2	2	1	n.c	n.c
11	3-nitrofenantreno	4	5	5	4	2	7	3	2	1	2	n.c	n.c	3	3	2	4	n.c	n.c
12	2-nitrofluoranteno	3	6	8	3	n.c	n.c	4	7	5	6	5	8	5	10	6	10	5	14
13	3-nitrofluoranteno	1	2	4	n.c	n.c	n.c	n.e	0	0	n.c	0	0	n.e	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c
14	1-nitropireno	2	3	4	n.c	n.c	n.c	2	1	1	n.c	n.c	n.c	n.e	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c
15	2-nitropireno	1	1	2	n.c	n.c	n.c	3	5	4	4.5	n.c	n.c	n.e	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c
16	7-nitrobenzo[a]antraceno	2	2	3	n.c	n.c	n.c	3	2	2	2	n.c	n.c	n.e	n.c	n.c		n.c	n.c
17	6-nitrobenzo[a]pireno	4	21	33	5	4	23	4	8	5	9	5	12	4	9	5	9	6	12
	Suma nito-HAP	4	356	207	337	225	468	4	178	124	114	107	185	5	364	243	241	228	396

N – Número de muestreos donde se encontró el nitro-HAP, Prom- Promedio DE-Desviación estándar, Med- Mediana, P25-Percentil 25, P75-Percentil 75 n.c. – No calculado, n.e-No encontrado

#	Sitio:	Norte nocturno					
		<i>N</i>	<i>Prom</i>	<i>DE</i>	<i>Med</i>	<i>P25</i>	<i>P75</i>
	nitro-HAP						
1	1-nitronaftaleno	1	33	n.c	33	n.c	n.c
2	2-nitronaftaleno	1	10	n.c	10	n.c	n.c
3	3-nitrobifenilo	4	1152	1981	233	122	1263
4	1,3-dinitronaftaleno	3	5	4	4	n.c	n.c
5	1,5-dinitronaftaleno	3	7	5	7	n.c	n.c
6	2-nitrofluoreno	2	4	3	4	n.c	n.c
7	9-nitroantraceno	3	2	1	2	n.c	n.c
8	4-nitrofenantreno	4	5	4	4	2	7
9	9-nitrofenantreno	n.e	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c
10	1,8-dinitronaftaleno	1	1		1	n.c	n.c
11	3-nitrofenantreno	2	2	1	2	n.c	n.c
12	2-nitrofluoranteno	2	8	7	8	n.c	n.c
13	3-nitrofluoranteno	n.e	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c
14	1-nitropireno	n.e	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c
15	2-nitropireno	n.e	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c
16	7-nitrobenzo[a]antraceno	1	4	n.c	4	n.c	n.c
17	6-nitrobenzo[a]pireno	4	6	6	4	3	6
	Suma nito-HAP	4	1192	1981	251	130	1313

N – Número de muestreos donde se encontró el nitro-HAP, Prom- Promedio DE-Desviación estándar, Med- Mediana, P25-Percentil 25, P75-Percentil 75 n.c. – No calculado, n.e-No encontrado

Tabla A3. Concentración de ftalatos por sitio del AMVM en ng m<sup>-3</sup> durante noviembre de 2016

#	Sitio	Suroeste						Noreste					
		Ftalato	<i>N</i>	<i>Prom</i>	<i>DE</i>	<i>Med</i>	<i>P 25</i>	<i>P 75</i>	<i>N</i>	<i>Prom</i>	<i>DE</i>	<i>Med</i>	<i>P 25</i>
1	Dimetilftalato	n.e	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c	n.e	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c
2	Dietilftalato	5	0.6	0.4	0.6	0.4	0.6	5	1.0	0.7	0.9	0.7	1.3
3	Diisobutilftalato	5	8.2	10.6	3.2	1.6	8.9	5	18.6	23.5	3.8	3.7	26.0
4	Di-n-butilftalato	5	31.0	38.7	10.4	4.7	42.1	5	86.3	104.7	15.3	12.3	169.5
5	Diamil ftalato	n.e	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c	n.e	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c
6	Di-n-hexilftalato	1	n.c	n.c	0.1	n.c	n.c	2	0.2	0.0	0.2	0.2	0.2
7	Butilbencilftalato	2	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c	1	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c
8	Bisetilhexilftalato	5	34.6	50.7	12.2	8.3	25.9	5	57.2	68.4	28.8	25.2	50.8
9	Diciclohexilftalato	4	1.6	1.1	1.6	0.7	2.4	5	1.2	1.1	1.2	0.4	1.3
10	Di-n-octilftalato	3	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c	2	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c
11	Dinonilftalato	n.e	n.c	n.c	n.e	n.c	n.c	n.e	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c
	Suma ftalatos	5	75.6	94.7	28.6	15.7	77.9	5	164.4	127.3	46.9	44.7	248.5

N – Número de muestreos donde se encontró el nitro-HAP, Prom- Promedio DE-Desviación estándar, Med- Mediana, P25-Percentil 25, P75-Percentil 75 n.c. – No calculado, n.e-No encontrado

#	Sitio	Centro						Noroeste					
		Ftalato	<i>N</i>	<i>Prom</i>	<i>DE</i>	<i>Med</i>	<i>P 25</i>	<i>P 75</i>	<i>N</i>	<i>Prom</i>	<i>DE</i>	<i>Med</i>	<i>P 25</i>
1	Dimetilftalato	n.e	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c	n.e	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c
2	Dietilftalato	5	4.1	8.3	0.7	0.3	0.7	4	0.4	0.2	0.5	0.3	0.6
3	Diisobutilftalato	5	83.9	178.0	4.1	3.8	9.0	4	1.0	0.8	0.8	0.5	1.4
4	Di-n-butilftalato	5	415.8	881.8	10.6	10.4	64.0	4	5.2	3.4	3.9	3.1	6.0
5	Diamil ftalato	n.e	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c	2	0.2	0.2	0.2	n.c	n.c
6	Di-n-hexilftalato	1	0.2	n.c	0.2	n.c	n.c	2	0.1	0.1	0.1	n.c	n.c
7	Butilbencilftalato	3	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c	3	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c
8	Bisetilhexilftalato	5	139.3	281.7	19.9	5.5	26.1	4	262.2	295.3	230.9	14.7	478.4
9	Diciclohexilftalato	4	2.6	1.9	2.6	1.4	3.8	3	1.4	1.5	n.c	0.5	1.9
10	Di-n-octilftalato	1	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c	1	1.9	n.c	1.9	n.c	n.c
11	Dinonilftalato	n.e	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c	1	2.7	n.c	2.7	n.c	n.c
	Suma ftalatos	5	645.2	942.7	26.7	22.3	103.2	4	271.1	295.3	239.5	25.2	485.4

N – Número de muestreos donde se encontró el nitro-HAP, Prom- Promedio DE-Desviación estándar, Med- Mediana, P25-Percentil 25, P75-Percentil 75 n.c. – No calculado, n.e-No encontrado



Concentración de ftalatos por sitio del AMVM en ng m<sup>-3</sup> durante noviembre de 2016

#	Sitio	Sureste						N diurno					
		<i>N</i>	<i>Prom</i>	<i>DE</i>	<i>Med</i>	<i>P 25</i>	<i>P 75</i>	<i>N</i>	<i>Prom</i>	<i>DE</i>	<i>Med</i>	<i>P 25</i>	<i>P 75</i>
1	Dimetilftalato	n.e	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c	2	1.3	0.1	1.0	n.c	n.c
2	Dietilftalato	4	0.9	0.7	0.6	0.5	0.9	5	57.4	32.2	50.7	28.8	87.1
3	Diisobutilftalato	4	25.5	32.4	13.1	6.0	32.6	5	33.5	14.3	35.2	26.8	45.1
4	Di-n-butilftalato	4	138.2	161.2	100.5	10.7	227.9	5	59.3	27.9	67.5	46.2	77.4
5	Diamil ftalato	n.e	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c	n.e	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c
6	Di-n-hexilftalato	1	0.3	n.c	0.3	0.3	0.3	n.e	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c
7	Butilbencilftalato	2	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c	n.e	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c
8	Bisetilhexilftalato	4	18.2	23.8	9.4	3.5	24.1	5	115.9	67.7	101.3	91.1	148.1
9	Diciclohexilftalato	3	3.2	4.1	n.c	0.8	4.6	n.e	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c
10	Di-n-octilftalato	1	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c	n.e	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c
11	Dinonilftalato	1	1.3	n.c	1.3	n.c	n.c	n.e	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c
	Suma ftalatos	4	185.4	166.2	124.1	21.7	287.8	5	266.6	81.3	266.2	232.8	300.7

N – Número de muestreos donde se encontró el nitro-HAP, Prom- Promedio DE-Desviación estándar, Med- Mediana, P25-Percentil 25, P75-Percentil 75 n.c. – No calculado, n.e-No encontrado

Concentración de ftalatos por sitio del AMVM en ng m<sup>-3</sup> durante noviembre de 2016

#	Sitio	N nocturno					
		<i>N</i>	<i>Prom</i>	<i>DE</i>	<i>Med</i>	<i>P 25</i>	<i>P 75</i>
	Ftalato						
<b>1</b>	Dimetilftalato	2	1.2	0.8	1.2	0.9	1.4
<b>2</b>	Dietilftalato	4	62.5	87.0	26.6	9.1	116.0
<b>3</b>	Diisobutilftalato	4	37.5	50.8	15.8	6.5	68.5
<b>4</b>	Di-n-butilftalato	4	58.3	85.0	25.6	4.2	112.4
<b>5</b>	Diamil ftalato	n.e	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c
<b>6</b>	Di-n-hexilftalato	1	5.0	2.7	0.5	n.c	n.c
<b>7</b>	Butilbencilftalato	n.e	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c
<b>8</b>	Bisetilhexilftalato	2	51.4	55.3	31.5	n.c	n.c
<b>9</b>	Diciclohexilftalato	n.e	n.c	n.c	5.0	n.c	n.c
<b>10</b>	Di-n-octilftalato	1	0.5	n.c	n.c	n.c	n.c
<b>11</b>	Dinonilftalato	1	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c
	Suma ftalatos	4	212.9	143.0	100.0	34.4	278.5

N – Número de muestreos donde se encontró el nitro-HAP, Prom- Promedio DE-Desviación estándar, Med- Mediana, P25-Percentil 25, P75-Percentil 75 n.c. – No calculado, n.e-No encontrado

## 7. Bibliografía

- Abdel-Shafy, H.I. y Mansour, M.S.M., (2015). A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. *Egypt. J. Pet.* 25, 107–123.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry, (1999). Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons, U. S. Environmental Protection Agency.
- Ahmad, W., *et al*, (2014). Analysis of long term meteorological trends in the middle and lower Indus Basin of Pakistan-A non-parametric statistical approach. *Glob. Planet. Change* 122, 282–291.
- Alam, M.S., *et al*, (2015). Diurnal variability of polycyclic aromatic compound (PAC) concentrations: Relationship with meteorological conditions and inferred sources. *Atmos. Environ.* 122, 427–438.
- Alkurdi, F., *et al*, (2013). Characterization, concentrations and emission rates of polycyclic aromatic hydrocarbons in the exhaust emissions from in-service vehicles in Damascus. *Atmos. Res.* 120–121, 68–77.
- Alves, C.A. *et al* (2017) Polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives (nitro-PAHs, oxygenated PAHs, and azaarenes) in PM<sub>2.5</sub> from Southern European cities. *Science of the Total Environment.* 595,494–504.
- Amador-Muñoz, O. *et al*, (2011). Organic compounds of PM<sub>2.5</sub> in Mexico Valley: Spatial and temporal patterns, behavior and sources. *Sci. Total Environ.* 409, 1453–1465.
- Amador-Muñoz, O. *et al*, (2014a). Celda de extracción a microescala, asistida por ultrasonido, con y sin reflujó, acoplada a un sistema de filtración. Título de patente No. 325624. IMPI. Clasificación: Int. Cl.8: B01D3/00; B01D33/00; G01N1/00. Vigencia 20 años, Titular: UNAM.
- Amador-Muñoz, O. *et al*, (2014b). Dispositivo integrado por múltiples deflexiones para la recuperación de compuestos orgánicos debido a la evaporación de disolventes orgánicos por arrastre de vapor. Título de patente No. 325625. IMPI. Clasificación:

Int. Cl.8: B01D1/00; B01D1/14. Vigencia 20 años, Titular: UNAM.

Bandowe, B.A.M. y Meusel, H., (2017a). Nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons (nitro-PAHs) in the environment – A review. *Sci. Total Environ.* 581, 237–257.

Bandowe, B.A.M. y Meusel, H., (2017b). Nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons (nitro-PAHs) in the environment. A review. *Sci. Total Environ.*

Bandowe, B.A.M., *et al*, (2014). PM<sub>2.5</sub>-bound oxygenated PAHs, nitro-PAHs and parent-PAHs from the atmosphere of a Chinese megacity: Seasonal variation, sources and cancer risk assessment. *Sci. Total Environ.* 473–474, 77–87.

Beristain-Montiel, *et al*, (2016). An innovative ultrasound assisted extraction micro-scale cell combined with gas chromatography/mass spectrometry in negative chemical ionization to determine persistent organic pollutants in air particulate matter. *J. Chromatogr. A* 1477, 100–107.

Calvo, A.I., *et al* (2013). Research on aerosol sources and chemical composition: Past, current and emerging issues. *Atmos. Res.* 120–121, 1–28.

Cochran, R.E., *et al*, (2012). Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxy-, nitro-, and hydroxy-oxidation products. *Anal. Chim. Acta* 740, 93–103.

Crimmins, B.S. y Baker, J.E., (2006). Improved GC/MS methods for measuring hourly PAH and nitro-PAH concentrations in urban particulate matter. *Atmos. Environ.* 40, 6764–6779.

Cruz, F. y Garza, G., (2013). Configuración microespacial de la industria en la Ciudad de México a inicios del siglo XXI. *Estud. Demogr. Urbanos Col. Mex.* 29, 9–52.

Delgado-Saborit, *et al*, (2013). Analysis of atmospheric concentrations of quinones and polycyclic aromatic hydrocarbons in vapour and particulate phases. *Atmos. Environ.* 77, 974–982.

Garcia, K.O., *et al*, (2014). Assessment of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in PM<sub>10</sub> near an area of heavy-duty traffic. *Sci. Total Environ.* 479, 57–65.

Gobierno de la Ciudad de México, (2017). Base de datos de la Red Automática de

- “Monitoreo” Atmosférico del Gobierno de la Ciudad de México [WWW Document]. Ciudad México. URL <http://www.aire.cdmx.gob.mx/default.php?opc='aKBhnmM='>
- Hayakawa, K., (2016). Environmental Behaviors and Toxicities of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Nitropolycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Chem. Pharm. Bull.* 64, 83–94.
- Heudorf, U., *et al*, (2007). Phthalates: Toxicology and exposure. *Int. J. Hyg. Environ. Health* 210, 623–634.
- Instituto Nacional de Estadística y Geografía, INEGI, (2016), Ciudad de México. URL <http://www.inegi.org.mx/>
- Instituto Nacional de Estadística y Geografía, INEGI, (2016), Ciudad de México. URL <http://www.inegi.org.mx/>
- International Agency of research on Cancer, (2010). Some non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons and some related exposures, World Health Organization. Lyon, France.
- International Agency of Research on Cancer, (2000). Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, World Health Organization.
- Jing, M., *et al*, (2014). Phthalate diesters in Airborne PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> in a suburban area of Shanghai: Seasonal distribution and risk assessment. *Sci. Total Environ.* 497–498, 467–474.
- Karthikeyan, S., *et al*, (2006). Optimization and validation of a low temperature microwave-assisted extraction method for analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulate matter. *Talanta* 69, 79–86.
- Kashiwakura, K., *et al*, (2009). Emissions of regulated and non-regulated air pollutants emitted from gasoline vehicles and their emission tendencies. *J. Japan Soc. Atmos. Environ.* 44, 102–116.
- Katsikantami, I., *et al*, (2016). A global assessment of phthalates burden and related links to health effects. *Environ. Int.* 97, 212–236.

- Kelly, F.J. y Fussell, J.C., (2012). Size, source and chemical composition as determinants of toxicity attributable to ambient particulate matter. *Atmos. Environ.* 60, 504–526.
- Kielhorn, J., *et al*, (2003). Environmental Health Criteria 229: Selected nitro- and nitro-oxy-polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Heal. Criteria*.
- Lafontaine, S., *et al*, (2015). Relative Influence of Trans-Pacific and Regional Atmospheric Transport of PAHs in the Pacific Northwest, U.S. *Environ. Sci. Technol.* 49, 13807–13816.
- Liu, L., *et al*, (2007). Development of analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in airborne particulates: a review. *J. Environ. Sci. (China)* 19, 1–11.
- Miller, J.N. y Miller, J.C., (2005). *Statistics and chemometrics for analytical chemistry*, 4th ed. Pearson/Prentice Hall.
- Net, S., *et al*, (2015). Reliable quantification of phthalates in environmental matrices (air, water, sludge, sediment and soil): A review. *Sci. Total Environ.*
- Nyiri, Z., *et al*, (2016). Determination of particulate phase polycyclic aromatic hydrocarbons and their nitrated and oxygenated derivatives using gas chromatography–mass spectrometry and liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1472, 88–98.
- Olkowska, E., *et al*, (2017). Determination of phthalate esters in air with thermal desorption technique – Advantages and disadvantages. *TrAC Trends Anal. Chem.* 91, 77–90.
- Ponce de León, *et al*, (2014). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Rainwater Collected in a Tropical Polluted Urban Area. *Polycycl. Aromat. Compd.* 34, 69–88.
- Pope, C.A., (2014). Particulate air pollution and lung function. *Am. J. Respir. Crit. Care Med.* 190, 485–486.
- Portet-Koltalo, *et al*, (2009). Optimisation of supercritical fluid extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons and their nitrated derivatives adsorbed on highly sorptive

- diesel particulate matter. *Anal. Chim. Acta* 651, 48–56.
- Pöschl, U., (2005). Atmospheric aerosols: Composition, transformation, climate and health effects. *Angew. Chemie - Int. Ed.* 44, 7520–7540.
- Ravindra, K., *et al.* (2008). Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. *Atmos. Environ.* 42, 2895–2921.
- Ringuet, J., *et al.* (2012). Reactivity of polycyclic aromatic compounds (PAHs, NPAHs and OPAHs) adsorbed on natural aerosol particles exposed to atmospheric oxidants. *Atmos. Environ.* 61, 15–22.
- Saillenfait, A.M. y Laudet-Hesbert, A., (2005a). Phthalates | Phtalates. *EMC - Toxicol.* 2, 1–13.
- Saillenfait, A.M. y Laudet-Hesbert, A., (2005b). Phtalates (II). *EMC - Toxicol.* 2, 137–150.
- Salapasidou, *et al.* (2011). Endocrine disrupting compounds in the atmosphere of the urban area of Thessaloniki, Greece. *Atmos. Environ.* 45, 3720–3729.
- Santos-Medina, G., (2012). Tesis. Estandarización de un nuevo método de extracción a microescala empleando una celda asistida por ultrasonido para la determinación de PAH en PM emitidas por la combustión de diésel y biodiesel. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Santos, A.G., *et al.* (2016). A simple, comprehensive, and miniaturized solvent extraction method for determination of particulate-phase polycyclic aromatic compounds in air. *J. Chromatogr. A* 1435, 6–17.
- Secretaría de Salud de México, (2014). NOM-025-SSA1-2014. Valores límite permisibles para la concentración de partículas suspendidas PM10 y PM2.5 en el aire ambiente y criterios para su evaluación, *Diario Oficial de la Federación de México*.
- Souza, K.F., *et al.* (2014). Diurnal and nocturnal measurements of PAH, nitro-PAH, and oxy-PAH compounds in atmospheric particulate matter of a sugar cane burning region. *Atmos. Environ.* 83, 193–201.
- Szulejko, J.E., *et al.* (2014). Review of progress in solvent-extraction techniques for the

determination of polyaromatic hydrocarbons as airborne pollutants. *TrAC - Trends Anal. Chem.*

Teixeira, E.C., *et al.*, (2011a). Study of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in fine and coarse atmospheric particles. *Atmos. Res.* 101, 631–639.

Teixeira, E.C., *et al.* (2011b). Study of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in fine and coarse atmospheric particles. *Atmos. Res.* 101, 631–639.

Tobiszewski, M. y Namieśnik, J., (2012). PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environ. Pollut.*

U. S. Environmental Protection Agency, (1970). Criteria air pollutants [WWW Document]. Clean Air Act. URL <https://www.epa.gov/criteria-air-pollutants>

U. S. Environmental Protection Agency, (1999). Compendium method TO-13A Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air using gas chromatography/mass spectrometry, Center for Environmental Research Information.

U. S. Environmental Protection Agency, (2009). Terminology service [WWW Document]. Gen. Environ. URL [https://ofmpub.epa.gov/sor\\_internet/registry/termreg/searchandretrieve/glossariesandkeywordlists/search.do](https://ofmpub.epa.gov/sor_internet/registry/termreg/searchandretrieve/glossariesandkeywordlists/search.do)

Valle-Hernández, B.L., *et al.*, (2010). Temporal variation of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> collected in Northern Mexico City. *Sci. Total Environ.* 408, 5429–5438.

Vallero, D., (2014). 3 The Science of Air Pollution, Fundamentals of Air Pollution.

Vione, D., (2004). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Atmosphere: Monitoring, Sources, Sinks and Fate. II: Sinks and Fate. *Ann. Chim.*94, . 257-268.

Wang, W., *et al.*, (2011). Concentration and Photochemistry of PAHs, NPAHs, and OPAHs and Toxicity of PM<sub>2.5</sub> during the Beijing Olympic Games. *Environ. Sci. Technol.* 45, 6887–6895.



- Wang, W., *et al*, (2014a). Nitrated polycyclic aromatic hydrocarbon pollution during the Shanghai World Expo 2010. *Atmos. Environ.* 89, 242–248.
- Wang, W., *et al*. (2014b). Nitrated polycyclic aromatic hydrocarbon pollution during the Shanghai World Expo 2010. *Atmos. Environ.* 89, 242–248.
- Wei, S., *et al* (2012). Characterization of PM<sub>2</sub>-bound nitrated and oxygenated PAHs in two industrial sites of South China. *Atmos. Res.* 109–110, 76–83.
- World Health Organization, (2003). Selected nitro and nitro oxy - polycyclic aromatic hydrocarbons, United Nations Environment Programme. Geneva, Switzerland.
- Xie, Z., *et al*, (2006). Development and validation of a method for the determination of trace alkylphenols and phthalates in the atmosphere. *Anal. Chim. Acta* 565, 198–207.