



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**VARIACIÓN ESTACIONAL DE HIDROCARBUROS AROMATICOS
POLICÍCLICOS: MEDICIONES DE BAJA vs. ALTA RESOLUCIÓN
TEMPORAL**

TESIS

**PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO**

PRESENTA

YADIRA MARGARITA MARTÍNEZ DOMÍNGUEZ



MÉXICO, 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: **Profesor:** Irma Cruz Gavilán García

VOCAL: **Profesor:** Luis Alejandro Díaz Flores

SECRETARIO: **Profesor:** Omar Amador Muñoz

1^{er}. SUPLENTE: **Profesor:** Claudia Inés Rivera Cárdenas

2^o. SUPLENTE: **Profesor:** Juan Rolando Vázquez Miranda

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

**Laboratorio de Especiación Química de Aerosoles Orgánicos Atmosféricos y
Desarrollo de Tecnologías Verdes, Centro de Ciencias de la Atmósfera de la
Universidad Nacional Autónoma de México**

ASESOR DEL TEMA: Omar Amador Muñoz

SUSTENTANTE: Yadira Margarita Martínez Domínguez

AGRADECIMIENTOS

Académicos

- Al Dr. Omar Amador Muñoz por la dirección de la tesis, por compartir sus conocimientos y permitir el desarrollo del trabajo en el Laboratorio de Especiación Química de Aerosoles Orgánicos Atmosféricos del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM.
- A la Dra. Graciela Raga y Dr. Luis Ladino del Grupo de Interacción Micro y Mesoescala del CCA de la UNAM por proporcionar los datos del sensor fotoeléctrico de aerosoles EcoChem Analytcs PAS 2000.
- A la Dra. Sandra Gómez Arroyo por gestionar la beca ante la Secretaria de Ciencia, Tecnología e Innovación de la Ciudad de México
- A Abraham Lara, Ing. Wilfrido Gutiérrez, Ing. Manuel García e Ing. Alfredo Rodríguez, por su apoyo técnico en el mantenimiento, servicio y reparación de la instrumentación analítica requerida para llevar a cabo este trabajo.
- Al M en B. Saúl Armendáriz por las facilidades otorgadas para la consulta del material bibliográfico utilizado en este trabajo.
- Al L. Higicel Domínguez por el apoyo técnico en el mantenimiento y actualización de la infraestructura de cómputo y de la red utilizada en este trabajo.

Institucionales

Este proyecto se llevó a cabo en las instalaciones del Centro de Ciencias de la Atmósfera, UNAM. Se desarrolló gracias al financiamiento otorgado por la Secretaria de Ciencia, Tecnología e Innovación (PAPIIT) de la Ciudad de México a través del proyecto SECITI/057/2016 y a los recursos otorgados por la Dra. Graciela Binimelis de Raga, responsable del Grupo de Interacciones Micro y Mesoescala del CCA-UNAM.

Agradezco a la Secretaria de Ciencia, Tecnología e Innovación de la Ciudad de México a través del proyecto SECITI/057/2016 la beca otorgada para desarrollar este proyecto y al Programa de Becas del Centro de Ciencias de la Atmósfera (CCA) de la UNAM para llevar a cabo el proceso de titulación.

ÍNDICE

1	RESUMEN	1
2	INTRODUCCION	3
3	ANTECEDENTES	4
3.1	Contaminación Atmosférica	4
3.1.1	Contaminantes primarios y secundarios	4
3.1.2	Normas de calidad del aire ambiental	4
3.2	Aerosoles Atmosféricos	6
3.3	Partículas suspendidas en el aire	6
3.3.1	Clasificación del tamaño de partículas	7
3.3.2	Composición química del material particulado	7
3.3.3	Efectos de la salud por material particulado (PM)	8
3.4	Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP)	11
3.4.1	Propiedades físicas y químicas de HAP	11
3.4.2	Efectos de HAP sobre la salud	14
3.4.3	Fuentes de HAP	15
3.5	Muestreadores activos de partículas de alto y bajo volumen	17
3.6	Medición de HAP con baja y alta resolución temporal	18
3.6.1	Medición de HAP con baja resolución temporal	18
3.6.2	Medición de HAP con alta resolución temporal	19
3.6.2.1	Principio de Medición	21
3.6.2.2	Fenómeno físico	22
3.7	Ventajas y desventajas entre los muestreos con baja resolución y alta resolución temporal	23
4	OBJETIVOS	24
4.1	General	24
4.2	Particulares	24
5	DESARROLLO EXPERIMENTAL	25
5.1	Determinación de HAP con baja resolución temporal "Método off-line"	25
5.1.1	Acondicionamiento de filtros	25
5.1.2	Colecta de PM _{2.5} en el suroeste de la Ciudad de México	25

5.1.3	Determinación de la variabilidad durante el muestreo	26
5.1.4	Fortificación de las PM _{2.5} con HAP deuterados (HAP-d)	26
5.1.5	Procedimiento de extracción	30
5.1.6	Análisis por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM)	31
5.1.7	Curvas de calibración de HAP	32
5.1.8	Determinación de la eficiencia del método para la recuperación de HAP-d en PM _{2.5}	34
5.1.9	Determinación de HAP en las PM _{2.5} por CG-EM	34
5.2	Determinación de HAP con alta resolución temporal “Método on-line”	35
5.2.1	Calibración del PAS 2000	35
5.3	Parámetros meteorológicos y contaminantes criterio	36
5.4	Análisis estadístico	36
6	RESULTADOS	37
6.1	Determinación de HAP con baja resolución temporal “Método off-line”	37
6.1.1	Identificación de HAP por dilución isotópica y CG-EM	37
6.1.2	Curvas de calibración de HAP	38
6.1.3	Eficiencia del método analítico para la recuperación de HAP-d en PM _{2.5}	40
6.1.4	Determinación de la variabilidad de HAP durante el muestreo	41
6.1.5	Determinación de HAP en las PM _{2.5} por CG-EM	43
6.1.5.1	Perfil de HAP	43
6.1.6	Variación temporal de HAP	46
6.1.7	Correlación de HAP vs contaminantes criterio	52
6.1.8	Correlación de HAP vs parámetros meteorológicos	55
6.1.9	Fuentes de emisión de HAP	56
6.2	Determinación de HAP con alta resolución temporal “Método on-line”	60
6.2.1	Correlación de HAP-PAS 2000 vs contaminantes criterio	62
6.2.2	Correlación de HAP-PAS 2000 vs parámetros meteorológicos	64
6.3	Comparación de resultados: HAP-CG-EM (off-line) vs. HAP-PAS 2000 (on-line)	65
6.4	Comparación de la concentración de HAP obtenida por CG-EM y por PAS 2000 con respecto a otros estudios	69

7	CONCLUSIONES	72
8	APENDICE A. Curva de calibración de HAP	74
9	RECOMENDACIONES	75
10	BIBLIOGRAFIA	76

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla I.	Contaminantes criterio y límites máximos establecidos en normas nacionales e internacionales.	5
Tabla II.	Propiedades fisicoquímicas de algunos hidrocarburos aromáticos policíclicos	13
Tabla III.	Clasificación de HAP de acuerdo con potencial carcinogénico (IARC 2010).	14
Tabla IV.	Estructura de 16 Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP)	15
Tabla V.	Marcadores de HAP de algunas fuentes de emisión	16
Tabla VI.	Tasas de diagnóstico entre HAP para asignación de fuentes de emisión	16
Tabla VII.	Ventajas y desventajas del método de medición continua (PAS 2000).	23
Tabla VIII.	HAP, HAP-deuterados (HAP-d) y HAP fluorados (estándares internos, EI). Masa molecular (g mol^{-1}), ión principal (subrayado) y secundarios (m/z), tiempos de retención (min).	27
Tabla IX.	HAP cuantificados y estimados con los HAP-d	29
Tabla X.	Condiciones de operación en el CG-EM para el análisis de HAP, HAP-d y HAP-f	32
Tabla XI.	Pendiente y ordenada al origen ponderados. Coeficientes de correlación y determinación, límites de detección y cuantificación instrumental para 16 HAP	39
Tabla XII.	Concentración de HAP (pg m^{-3}) de los días de muestreo pareado. N=14	42
Tabla XIII.	HAP (pg m^{-3}) en $\text{PM}_{2.5}$ al suroeste de la Ciudad de México. Noviembre 2016-Marzo 2017, N=27.	45
Tabla XIV.	Coeficientes de correlación de Spearman (N=27) entre HAP determinados por CG-EM vs contaminantes criterio: CO, NO _x , NO, $\text{PM}_{2.5}$, O ₃ y SO ₂ .	53
Tabla XV.	Coeficientes de correlación de Spearman (N=27) entre HAP determinados por CG-EM vs parámetros meteorológicos.	55
Tabla XVI.	Tasas de diagnóstico de marcadores de HAP para la identificación de fuentes	58
Tabla XVII.	Valores de HAP total en (ng m^{-3}) obtenidos por PAS 2000, N=26.	60
Tabla XVIII.	Coeficientes de correlación de Spearman (N=26) entre la mediana de HAP obtenida por PAS 2000 vs. las medianas de los contaminantes criterio, CO, NO _x , NO, $\text{PM}_{2.5}$, O ₃ y SO ₂ .	63
Tabla XIX.	Coeficientes de correlación de Spearman (N=26) entre la mediana de HAP obtenida por PAS 2000 vs. las medianas de parámetros meteorológicos.	64
Tabla XX.	Comparación de HAP (ng m^{-3}) determinados por CG-EM (off-line) y por PAS-2000 (on-line)	65

Tabla XXI.	Correlación de HAP por CG-EM vs mediana de HAP por PAS 2000.	66
Tabla XXII.	Comparación de HAP por CG-EM y por PAS obtenidos en este estudio con respecto a otros estudios.	70

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Composición química de las partículas de acuerdo con su diámetro.	7
Figura 2.	Depositación de partículas en el sistema respiratorio.	8
Figura 3.	Efectos de exposición al material particulado suspendido en la atmósfera.	10
Figura 4.	Muestreador activo de grandes volúmenes (izquierda) y filtros para la colecta de las partículas (derecha).	17
Figura 5.	Esquema del sensor fotoeléctrico de aerosoles.	21
Figura 6.	Principio del sensor fotoeléctrico de aerosol.	22
Figura 7.	Lugar de muestreo de PM _{2.5} . a. Mapa de ubicación del sitio, b. colectores minivol de PM _{2.5} .	25
Figura 8.	Filtros antes (izquierda) y después (derecha) del muestreo.	26
Figura 9.	Extracción de los HAP aplicando la CEMAUF.	30
Figura 10.	Filtración de los extractos orgánicos.	30
Figura 11.	Evaporación del disolvente.	31
Figura 12.	Análisis por CG-EM.	31
Figura 13.	Cromatograma de los iones seleccionados del estándar de HAP-d a 10 pg/μL.	37
Figura 14.	Superior: cromatograma de los iones seleccionados del extracto orgánico de PM _{2.5} , colectada el 19 de enero 2017. Inferior: Aumento de la región entre 40 y 58 min.	38
Figura 15.	Modelo de regresión lineal para Fenantreno, Benzo[a]pireno y pireno, obtenidos de las curva de calibración instrumentales.	40
Figura 16.	Porcentajes de recuperación de HAP-d (10 ng) adicionados sobre PM _{2.5} . N=34.	41
Figura 17.	Coefficientes de variación de la concentración de HAP debido a los muestreos pareados de PM _{2.5} . No se graficaron los HAP metilados, por presentar CV > 40%, N=14.	43
Figura 18.	Perfil de las medianas de HAP (excepto naftaleno) en pg m ⁻³ , en el suroeste de la Ciudad de México, en el periodo noviembre 2016 a marzo 2017, analizados por CG-EM. N=27.	44
Figura 19.	Concentración de HAP durante noviembre y diciembre 2016.	46
Figura 20.	Concentración de HAP durante enero 2017.	47
Figura 21.	Concentración de HAP durante febrero 2017.	47
Figura 22.	Concentración de HAP durante marzo 2017.	48
Figura 23.	Comparación de las concentraciones de HAP entre meses: noviembre 2016 a marzo 2017. Todos los HAP: KW, p<0.01. Reteno p<0.05. N=27.	50
Figura 24.	Variación temporal de la suma de HAP (excepto naftaleno) en pg m ⁻³ , en el suroeste de la Ciudad de México, analizada con CG-EM.	51
Figura 25.	Variación temporal de las medianas de la suma de HAP (excepto naftaleno) en pg m ⁻³ , en el suroeste de la Ciudad de México,	52

	analizados por CG-EM (KW, $p=0.0014$), $N=27$.	
Figura 26.	Correlaciones entre algunos HAP vs contaminantes criterio $N=27$. Los coeficientes de correlación mostrados en las gráficas de dispersión son de Pearson y fueron calculados por el "software" Statistica. Pueden diferir de los coeficientes de Spearman de la tabla XIV.	54
Figura 27.	Correlaciones entre $HAP \geq 228 \text{ g mol}^{-1}$ vs velocidad del viento $N=27$.	56
Figura 28.	Variación temporal de la suma de HAP en ng m^{-3} , en el suroeste de la Ciudad de México, analizada con PAS 2000. $N=26$.	61
Figura 29.	Comparación de las concentraciones de HAP entre meses: noviembre 2016 a marzo 2017. KW, $p<0.01$, $N=26$.	62
Figura 30.	Correlaciones entre algunos HAP-PAS-2000 vs contaminantes criterio. $N=26$.	63
Figura 31.	Correlaciones entre HAP-PAS-2000 vs velocidad del viento, $N=26$.	64
Figura 32.	Correlación entre las medianas de los HAP obtenidos del PAS-2000 vs. HAP individuales específicos, con diferente número de anillos aromáticos. Se indican los modelos de regresión para cada HAP, excepto para el fenantreno. Se debe considerar que en las gráficas, se muestran los coeficientes de correlación de Pearson, que puede diferir a los de Spearman de la tabla XXI. $N=26$.	68

1 RESUMEN

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) son una de las familias de compuestos orgánicos presentes en el aerosol atmosférico. Su determinación es importante debido a sus efectos mutagénicos y carcinogénicos.

El objetivo de este trabajo fue determinar HAP en partículas, utilizando dos técnicas de medición: una de baja resolución temporal (off-line) y otra de alta resolución temporal (on-line). La primera, considerada como la técnica de referencia, se desarrolló en tres etapas: colecta, tratamiento de muestra y análisis por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM). La segunda técnica utilizó un sensor fotoeléctrico de aerosoles (PAS 2000). Las mediciones se llevaron a cabo simultáneamente cada tres días, de noviembre 2016 a marzo 2017. El sitio de muestreo fue al suroeste de la Ciudad de México.

Se cuantificaron 24 de 32 HAP analizados por CG-EM. La técnica off-line fue selectiva y eficiente, con recuperaciones entre $74.6 \pm 14.3\%$ y $98.5 \pm 26.3\%$ (excepto naftaleno). La concentración de HAP más abundante determinada por CG-EM se observó para el benzo[ghi]perileno ($474 \pm 177 \text{ pg m}^{-3}$), seguido del pireno ($457 \pm 248 \text{ pg m}^{-3}$). Estos HAP son marcadores de la combustión llevada a cabo por los vehículos. La suma de HAP $< 228 \text{ g mol}^{-1}$ osciló entre 329 y 7484 pg m^{-3} ; mientras que los HAP $\geq 228 \text{ g mol}^{-1}$, se encontraron entre 1086 y 4816 pg m^{-3} . La concentración total de HAP varió entre 1571 y 11666 pg m^{-3} .

Por otra parte, las medianas de las concentraciones de HAP obtenidas con el PAS 2000 oscilaron entre 16.2 y 62.4 ng m^{-3} . Siendo entre 5 y 8 veces más altas que los HAP colectados en filtros y determinados por CG-EM. No hubo correlación entre las medianas de los HAP del PAS 2000 con los HAP $< 228 \text{ g mol}^{-1}$ (2 y 3 anillos) determinados por CG-EM, pero sí con la mayoría de los HAP $\geq 228 \text{ g mol}^{-1}$ (4, 5 y 6 anillos) con coeficientes de correlación entre (0.622 – 0.881) ($p < 0.05$). La mayor correlación entre HAP ($p < 0.05$) determinados por ambas técnicas se observó con criseno ($r=0.881$, 4 anillos), benzo[a]pireno ($r=0.805$, 5 anillos) y benzo[ghi]perileno ($r=0.796$, 6 anillos). Los resultados sugieren que el PAS 2000

RESUMEN

puede ser una técnica para estimar HAP específicos de la fase particulada del aerosol atmosférico en tiempo real.

La correlación con CO y NO fueron positivas y significativas ($p < 0.05$) con los HAP de alto peso molecular $\geq 228 \text{ g mol}^{-1}$ y algunos HAP de bajo peso molecular como pireno y fluoranteno, ambos producidos por la combustión incompleta de diésel. No se observaron asociaciones significativas con O_3 , SO_2 y $\text{PM}_{2.5}$. Las asociaciones entre los contaminantes criterio y las medianas de los HAP, obtenidas por PAS 2000, también mostraron correlaciones positivas significativas ($p < 0.05$) con CO y NO, negativas con O_3 y no significativas con SO_2 ni con $\text{PM}_{2.5}$.

Las tasas de diagnóstico entre HAP sugieren principalmente emisiones por combustión de fuentes vehiculares, con mayor influencia de combustión de diésel. El 31 de enero del 2017 se observó el aumento de la concentración de reteno, marcador de quema de biomasa alrededor del sitio de colecta.

2 INTRODUCCIÓN

Los contaminantes atmosféricos son cualquier sustancia o energía en la atmósfera, que afectan negativamente a los organismos y a los materiales (Forbes 2015, Eun 2017). Estos efectos, pueden incrementar la temperatura del clima, acidificar los mares, dañar la vegetación, o bien, dañar la salud humana y producir la muerte de las personas.

La mala calidad del aire deteriora la calidad de vida de la población y daña a los ecosistemas (Arruti *et al.* 2012). Los aerosoles atmosféricos constituyen una parte importante de los contaminantes atmosféricos, cuyos efectos dependen en gran medida de su composición química. Por ello la importancia en su determinación, tanto espacial como temporalmente (Chow *et al.* 2015).

Una fracción importante de los aerosoles, debido a sus efectos sobre la salud humana, es su composición orgánica (Forbes 2015). El empleo de técnicas analíticas sensibles y específicas es fundamental para la correcta determinación de su composición química. Existen técnicas de medición con alta especificidad que minimizan falsos-positivos, pero que requieren de un tiempo posterior a la colecta de la muestra para conocer los resultados (técnicas off-line). Por el contrario, existen técnicas con baja especificidad, pero con alta resolución temporal, que permiten conocer los resultados de manera inmediata (técnicas on-line).

En este estudio se llevó a cabo una comparación entre una técnica de baja resolución temporal pero altamente específica, con otra de baja especificidad, pero con alta resolución temporal, para caracterizar los hidrocarburos aromáticos policíclicos en las partículas del aerosol atmosférico, considerados compuestos tóxicos para la salud humana.

3 ANTECEDENTES

3.1 Contaminación atmosférica

La contaminación del aire es una condición que se presenta ante la presencia de sustancias o energía en la atmósfera que alteran la composición natural del aire, provocando daño a los seres humanos, los organismos y los ecosistemas (Brauer *et al.* 2012, WHO 2016a).

3.1.1 Contaminantes primarios y secundarios

Por su origen los contaminantes se clasifican en primarios y secundarios. Los primeros son aquellos que se emiten directamente a la atmósfera, como SO₂, NO, CO, Pb, carbono elemental, compuestos orgánicos policíclicos y material particulado. Sus fuentes pueden ser antrópogenicas, biogénicas, o por la combinación de ambas. Los contaminantes secundarios como el O₃, NO₂ y H₂SO₄ se forman por reacciones llevadas a cabo en fase gaseosa a través de procesos químicos, de oxidación o fotoquímicos donde pueden intervenir los contaminantes primarios (Finlayson-Pitts y Pitts 1986).

3.1.2 Normas de calidad del aire ambiental

La ley del Aire Limpio de los EUA, identifica dos tipos de normas de calidad del aire. Las normas primarias y aquellas secundarias. Las primeras brindan protección a la salud pública, incluyendo poblaciones "sensibles" como niños, adultos mayores y personas con asma. Las normas secundarias protegen el bienestar público, involucran la protección contra la disminución de la visibilidad, daños a los animales, cultivos, vegetación y edificios (USEPA 2017). Con el objeto de asegurar el bienestar de la población y proteger su salud ante la exposición de contaminantes atmosféricos, la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América (USEPA por sus siglas en ingles), estableció los Estándares

ANTECEDENTES

Nacionales de Calidad del Aire Ambiental (NAAQS) para seis contaminantes atmosféricos denominados "criterio" (USEPA 2017). La Organización Mundial de la Salud (OMS) también estableció los límites para algunos de ellos, mientras que, en México, el Gobierno Federal estableció sus propios límites publicados en las Normas Oficiales Mexicanas (NOM) (**Tabla I**).

Tabla I. Contaminantes criterio y límites máximos establecidos en normas nacionales e internacionales.

Contaminante		Tiempo de exposición	USEPA (2017) ¹	OMS (2016) ²	NOM ³	Normas Oficiales Mexicanas
Monóxido de Carbono (CO)		8 horas	9 ppm	n.r.	11 ppm	NOM-021-SSA1-1993
		1 hora	35 ppm	n.r.	n.r.	
Plomo (Pb)		Promedio de 3 meses	0.15 µg/m ³	n.r.	1.5 µg/m ³	NOM-026-SSA1-1993
Dioxido de Nitrógeno (NO ₂)		1 hora	100 ppb	200 µg/m ³	0.210 ppm	NOM-023-SSA1-1993
		1 año	53 ppb	40 µg/m ³	n.r.	
Ozono (O ₃)		1 hora	n.r.	n.r.	0.095 ppm	NOM-020-SSA1-2014
		8 horas	0.070 ppm	100 µg/m ³	0.070 ppm	
Material Particulado (PM)	PM ₁₀	24 horas Promedio anual	50 µg/m ³ 20 µg/m ³	75 µg/m ³ 40 µg/m ³	150 µg/m ³ n.r.	NOM-025-SSA1-2014
	PM _{2.5}	24 horas Promedio anual	25 µg/m ³ 10 µg/m ³	45 µg/m ³ 12 µg/m ³	35 µg/m ³ 12 µg/m ³	
Dióxido de Azufre (SO ₂)		1 hora	75 ppb	500 µg/m ³ (10min)	0.110 ppm	NOM-022-SSA1-2010
		3 horas	0.5 ppm	20 µg/m ³ (24 horas)	n.r.	

¹ Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de Norte América; ² Organización Mundial de la Salud; ³ Normas Oficiales Mexicanas, n.r. – no reportado.

3.2 Aerosoles atmosféricos

Un aerosol atmosférico consiste en una mezcla de partículas sólidas y líquidas suspendidas en un gas (Baron y Willeke 2001). Las partículas adquieren diversos tamaños y formas. Están constituidas por cientos de sustancias orgánicas, ácidos, metales, minerales, carbono elemental y agentes microbianos (USEPA 2016, Olaguer 2017).

El aerosol orgánico (AO) contiene cientos de compuestos que constituyen entre el 10 y el 90% de la masa total del aerosol atmosférico (Lee y Allen 2012, Cropper 2017). El AO, altera las propiedades físicas y químicas de la atmósfera (Choi *et al.* 2016), afectando su tiempo de vida media y propiedades ópticas. Altera los núcleos de condensación de las nubes. Estos núcleos se consideran sitios pasivos en cuya superficie se adsorben moléculas de vapor y en condiciones supersaturadas, dichas moléculas se condensan. El AO puede dispersar o absorber la luz solar alterando el equilibrio de la radiación en la atmósfera (Olaguer 2017) y debido a su composición y tamaño, tienen efectos sobre la salud humana (Choi *et al.* 2016).

3.3 Partículas suspendidas en el aire

Las partículas suspendidas pueden ser sólidas o líquidas, emitirse o formarse en la atmósfera. Las principales fuentes de partículas primarias incluyen la corteza terrestre, el océano, la combustión incompleta de combustibles fósiles y biomasa. Las partículas secundarias se forman cuando los contaminantes primarios reaccionan o interactúan en la atmósfera con otros agentes atmosféricos preexistentes (Mannuccio y Franchini 2017), estos procesos atmosféricos incluyen procesos de oxidación o foto-oxidación. La formación de partículas y los equilibrios gas/partícula, determinan el destino de las emisiones primarias.

3.3.1 Clasificación del tamaño de las partículas

El material particulado se puede clasificar de acuerdo con su diámetro en, partículas gruesas ($< 10 \mu\text{m}$; PM_{10}), finas ($< 2.5 \mu\text{m}$; $\text{PM}_{2.5}$) o ultrafinas ($< 0.1 \mu\text{m}$; $\text{PM}_{0.1}$) (Hasheminassab *et al.* 2013, Mannuccio y Franchini 2017). Dependiendo del diámetro será el transporte en la atmósfera y/o la penetración en los pulmones (Kim *et al.* 2015).

3.3.2 Composición química del material particulado

Las partículas suspendidas están constituidas por una mezcla compleja de compuestos orgánicos, inorgánicos y de origen biológico (Wyzga y Rohr 2015). En México se ha observado que la fracción orgánica contiene alcanos, ácidos grasos, hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), ácidos y carbono elemental (Vega *et al.* 2010, Amador-Muñoz *et al.* 2011, Castro *et al.* 2017).

Las PM_{10} se componen principalmente de material geológico como aluminio (Al), hierro (Fe), calcio (Ca), sodio (Na), potasio (K), así como bacterias y polen; y en menor proporción de nitratos (NO_3^-), sulfatos (SO_4^{2-}), cloruros (Cl^-), carbono orgánico y carbono elemental (WHO 2017). Mientras que los principales componentes de las $\text{PM}_{2.5}$ incluyen especies orgánicas y carbono elemental; y en menor proporción iones inorgánicos (sulfatos, nitratos, amonio, sodio, calcio y cloruro) y metales (cadmio, cobre, níquel, vanadio y zinc) (Eun 2017) (**Figura 1**).

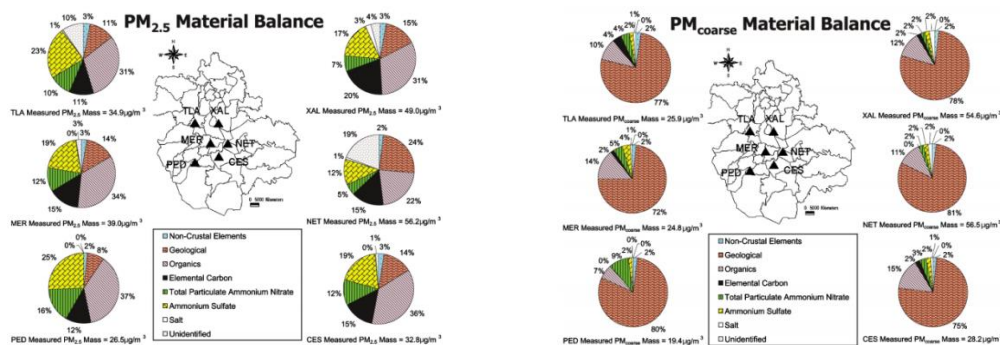


Figura 1. Composición química de las partículas de acuerdo con su diámetro. Tomado de Chow *et al.* (2002).

3.3.3 Efectos en la salud por material particulado (PM)

La mayoría de las ciudades urbanas tienen niveles de PM_{10} superiores a los estándares recomendados por la Organización Mundial de la Salud (OMS) (WHO 2016b) (**Tabla I**), considerándose uno de los principales indicadores de la contaminación del aire (Mukkerjee y Agrawal 2017).

Las PM_{10} se depositan preferentemente en las vías respiratorias superiores (Martinelli *et al.* 2013). Además de los efectos adversos a la salud, también son responsables de reducir la visibilidad atmosférica como un componente importante del smog, la reducción de la fotosíntesis en las plantas por depositación en la superficie foliares de las plantas, modifican la acidez y el equilibrio de nutrientes en el suelo, las aguas superficiales y alteran el balance de radiación de la atmósfera de la tierra (WHO 2016b, Olaguer 2017).

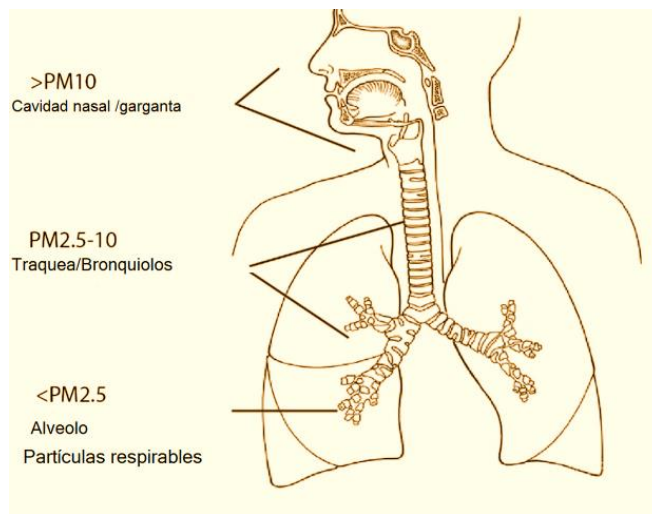


Figura 2. Depositación de partículas en el sistema respiratorio. Tomado de Elmes y Gasparon (2017).

Las partículas inhalables con diámetros $\leq 2.5 \mu m$ ($PM_{2.5}$) (**Figura 2**), se derivan principalmente de las emisiones directas de los procesos de combustión, como gasolina, diesel, quema de madera y procesos industriales (Schwarze *et al.* 2006, Martinelli *et al.* 2013), así como de la formación secundaria en la atmósfera por procesos de foto-oxidación-condensación (Pöschl 2005).

ANTECEDENTES

Las partículas finas pueden viajar grandes distancias (más de 100 Km), su desplazamiento depende de las condiciones meteorológicas, actividades humanas y biogénicas (Valavanidis *et al.* 2008).

Las partículas finas y ultrafinas están asociadas con los efectos adversos en la salud. Las partículas inhaladas dependen en gran medida de la composición, el tiempo de retención de las partículas en el pulmón, la capacidad para alcanzar los alvéolos (**Figura 2**) y eventualmente traslocar a la circulación sistémica a través de la membrana alveolar-capilar o incluso al flujo sanguíneo directamente (Martinelli *et al.* 2013). Los estudios experimentales han identificado una serie de propiedades fisicoquímicas que influyen en el potencial tóxico e inflamatorio de las partículas, donde las PM_{2.5} inducen respuesta proinflamatoria más pronunciada que las partículas más grandes del mismo material (Sitaras y Siskos 2008, Franchini y Mannucci 2011, Martinelli *et al.* 2013).

Los estudios epidemiológicos y toxicológicos (Samoli *et al.* 2008, Guaita *et al.* 2011, Pérez *et al.* 2012) han demostrado que la contaminación del aire está asociada con una variedad de resultados adversos para la salud, desde síntomas respiratorios subclínicos hasta la mortalidad (**Figura 3**). La asociación entre la mortalidad y la contaminación del aire en las partículas se deriva principalmente de los estudios de series de tiempo, que correlacionan las fluctuaciones diarias de los niveles de contaminación del aire ambiental con las tasas de mortalidad diaria. Estos estudios han demostrado consistentemente mayor mortalidad en los días siguientes al aumento de los niveles ambientales de las partículas en los centros urbanos de todo el mundo. Las series cronológicas indican que las exposiciones al material particulado tanto a corto como a largo plazo incrementan la mortalidad en la población general (Samet y Krewski 2007). Así mismo se han observado ataques cardíacos, asma agravada, disminución de la función pulmonar y aumento de las enfermedades respiratorias como irritación de las vías aéreas, tos o dificultad para respirar (Meister *et al.* 2012, Correia *et al.* 2013, Kim. *et al.* 2015).

ANTECEDENTES

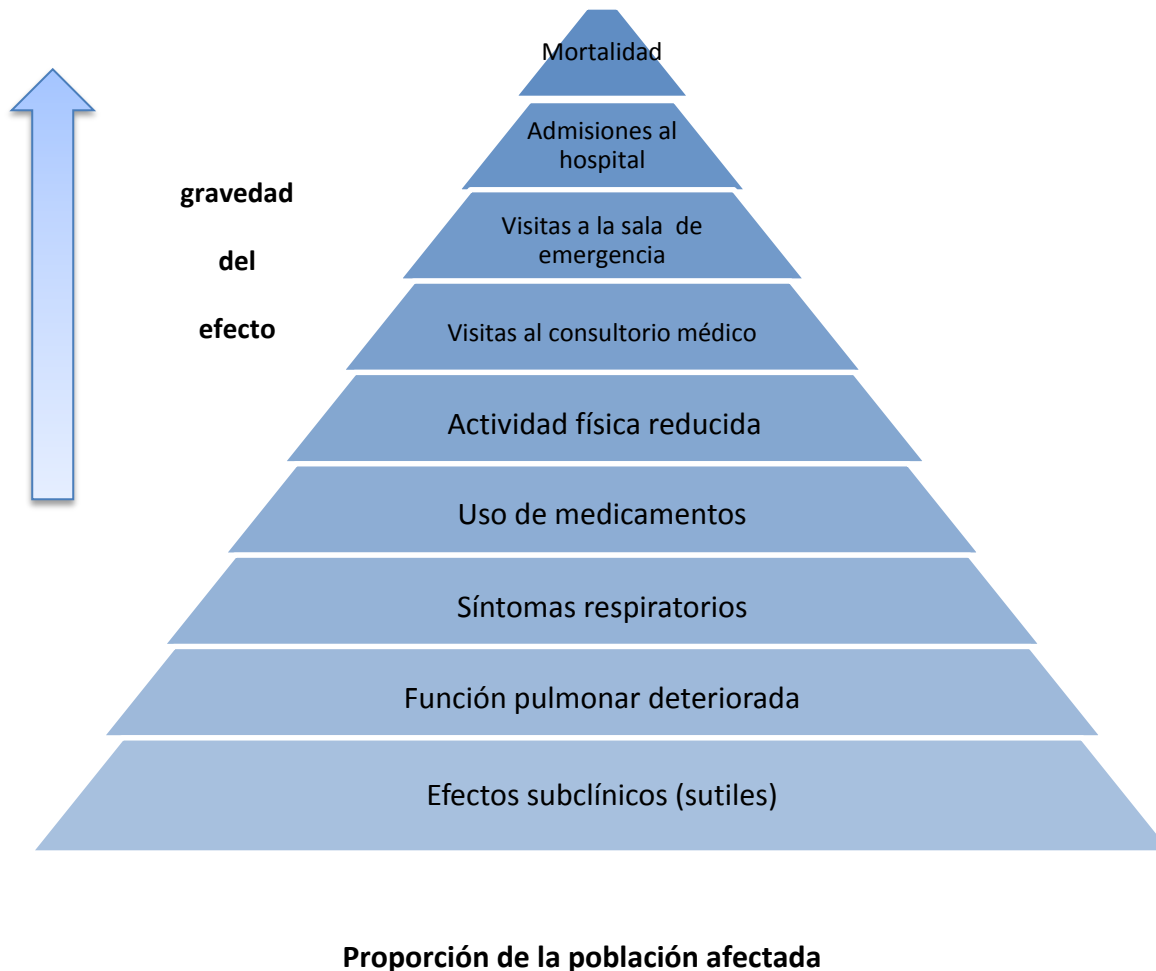


Figura 3. Efectos en la salud humana por la exposición al material particulado suspendido en la atmósfera.

La OMS estimó que, en el 2012, la contaminación del aire fue responsable de casi siete millones de muertes que representan más del 10% de todas las causas de muerte y más del doble de las estimaciones anteriores. La contaminación atmosférica representa en todo el mundo aproximadamente el 9% de las muertes por cáncer pulmonar, el 17% por enfermedad pulmonar obstructiva crónica

(EPOC), más del 30% por cardiopatía isquémica y el síndrome de Stroke¹, y el 9% por infección respiratoria (WHO 2014).

3.4 Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP)

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) son compuestos orgánicos (Abdel-Shafy *et al.* 2016), semi-volátiles (Marr *et al.* 2006) formados por dos o más anillos aromáticos fusionados (Sogri 2007, Domingo y Nadal 2015), ambientalmente persistentes en aire, suelo y agua. Presentan efectos tóxicos en los organismos (Abdel-Shafy *et al.* 2016, Samburova *et al.* 2017).

Los HAP provienen de fuentes que incluyen emisiones biogénicas como: incendios forestales, erupciones volcánicas, procesos biosintetizados por microorganismos, fitoplancton, algas, plantas altamente desarrolladas, por actividades de termitas y las fuentes antropogénicas de HAP incluyen principalmente la combustión incompleta de combustibles a base de carbono como los combustibles fósiles. Otras posibles fuentes son suelos resuspendidos, refinerías, además de la producción de energía (Kim. *et al.* 2013, Samburova *et al.* 2017).

3.4.1 Propiedades físicas y químicas de los HAP

Los HAP tienen altos puntos de fusión y de ebullición, bajas presiones de vapor y baja solubilidad en agua (**Tabla II**). Las dos últimas propiedades tienden a disminuir al aumentar el peso molecular (Masih *et al.* 2012, Abdel-Shafy *et al.* 2016). Su destino está determinado por sus propiedades fisicoquímicas, especialmente la baja polaridad y baja solubilidad en agua, que los hace responsables de su persistencia en el ambiente. Dependiendo de las condiciones

¹ Síndrome de Stroke. Enfermedad cerebro vascular aguda, se desarrolla de forma rápida y responde a una alteración focal de la función cerebral con una duración mayor a 24 horas. De acuerdo a la OMS, el síndrome de Stroke comprende hemorragia e infarto cerebral.

ANTECEDENTES

atmosféricas y de la baja reactividad química de algunos, los HAP se distribuyen y se pueden transportar grandes distancias en el aire (Sogri 2007), antes de su deposición al suelo, vegetación o agua (Kim *et al.* 2013).

Los HAP de bajo peso molecular (dos y tres anillos) se encuentran en la fase vapor, aquellos con tres y cuatro anillos, entre la fase gaseosa y la particulada, mientras que los de cinco anillos o más están unidos a las partículas (Sogri 2007). Los HAP reaccionan con otros contaminantes como el ozono, óxidos de nitrógeno y dióxido de azufre produciendo dionas, nitro-HAP y ácidos sulfónicos respectivamente, que pueden ser más tóxicos que sus precursores (WHO 2000, Feilberg *et al.* 2001).

Los HAP poseen espectros de absorción UV muy característicos. Cada estructura tiene un espectro de UV único, por lo que cada isómero tiene un espectro de absorción de UV diferente. Esto es especialmente útil en la identificación de HAP. La mayoría de los HAP también son fluorescentes, emitiendo longitudes de onda de luz características cuando se excitan (Kim *et al.* 2013, Abdel-Shafy *et al.* 2016).

RESULTADOS

Tabla II. Propiedades fisicoquímicas de algunos hidrocarburos aromáticos policíclicos

Nombre	Masa Molecular, (g mol ⁻¹)	Temperatura de fusión (° C)	Temperatura de ebullición (° C)	Energía de Ionización, eV (fase sólida) ^a	Energía de Ionización, eV (fase gas) ^c	Solubilidad en agua, (µg L ⁻¹ a 25 ° C)	Presión de vapor ^b (Pa a 25 ° C)
Naftaleno	128.17	80.2	218	6.4	8.140±0.001	3.8 X10 ^{4 d}	11
Acenaftileno	152.19	93	280	n.r.	8.12±0.01	1.8X10 ^{3 d}	n.r.
Acenafteno	154.21	93	279	n.r.	7.75±0.05	7X10 ^{3 d}	5
Fluoreno	166.22	117	298	n.r.	7.91±0.02	1.6X10 ^{3 d}	n.r.
Fenantreno	178.23	99 ^b	340 ^b	n.r.	7.890±0.001	1.3X10 ^{3 d}	1.6x10 ⁻²
Antraceno	178.23	217 ^b	340 ^b	5.77	7.440±0.006	73 ^c	8.0x10 ⁻⁴
Fluoranteno	202.25	108 ^b	384	n.r.	7.9±0.1	260 ^c	1.2x10 ⁻³
Pireno	202.25	151 ^b	400	5.80	7.240±0.001	135 ^c	6.0x10 ⁻⁴
Benzo[a]antraceno	228.29	159 ^b	437 ^b	5.64	7.45±0.05	5.6 ^c	2.8x10 ⁻⁵
Criseno	228.29	258 ^b	448 ^b	5.80	7.60±0.01	2.0 ^c	8.4x10 ⁻⁵
Benzo[b]fluoranteno	252.31	168	481	n.r.	n.r.	0.08 ^c	6.7x10 ⁻⁵
Benzo[k]fluoranteno	252.31	200	472	n.r.	n.r.	0.76 ^c	1.3x10 ⁻⁸
Benzo[a]pireno	252.31	177 ^b	495.2 ^b	n.r.	7.12±0.40	3.8 ^c	7.4x10 ⁻⁷
Indeno[1,2,3-cd]pireno	276.33	162	536	n.r.	n.r.	62 ^c	1.3x10 ⁻⁸
Dibenzo[a,h]antraceno	278.35	271 ^b	524 ^b	n.r.	7.39±0.01	1.0 ^c	1.3x10 ⁻⁸
Benzo[ghi]perileno	276.33	280 ^b	500	5.40	7.17±0.02	0.26 ^c	1.4x10 ⁻⁸

^d Niessner (1986), ^b NIST, webbook, <https://webbook.nist.gov/chemistry/name-ser/> (revisado mayo 29, 2018), ^c Hoshiko *et al.* (2012), ^d Pucaro *et al.* (2016), n.r. – no reportado.

3.4.2 Efectos de HAP sobre la salud

Los HAP han recibido especial atención por sus propiedades carcinogénicas y mutagénicas sobre la salud humana. El efecto carcinogénico se debe a su capacidad de unirse al ADN. Diversos estudios muestran una correlación positiva entre los niveles de formación de aductos de HAP-ADN en diferentes órganos y su dosis (Samburova *et al.* 2017).

La IARC (Agencia Internacional para la Investigación sobre el Cáncer) (IARC 2010) clasificó a los HAP de acuerdo con su carcinogenicidad (**Tabla III**), como contaminantes prioritarios en el aire basándose en el conocimiento de su toxicidad relativa, abundancia, probabilidad de exposición y concentraciones en las muestras ambientales.

Tabla III. Clasificación de HAP de acuerdo con potencial carcinogénico (IARC 2010).

HAP	Grupo	HAP	Grupo
Naftaleno	3	Benzo[a]antraceno	2B
Acenaftileno	3	Criseno	3
Acenafteno	3	Benzo[b]fluoranteno	2B
Fluoreno	3	Benzo[k]fluoranteno	2B
Fenantreno	3	Benzo[a]pireno	1
Antraceno	3	Benzo[ghi]perileno	3
Fluoranteno	3	Indeno[1,2,3-cd]pireno	2B
Pireno	3	Dibenzo[a,h]antraceno	2A

Clasificación del potencial carcinogénico de acuerdo con la IARC (2010).

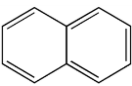
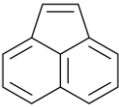
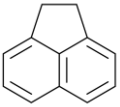
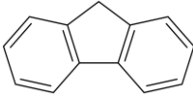
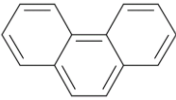
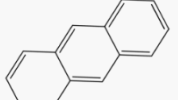
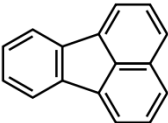
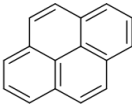
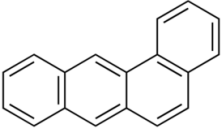
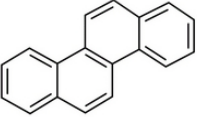
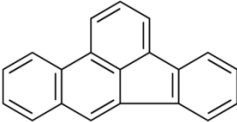
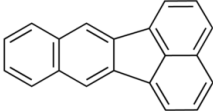
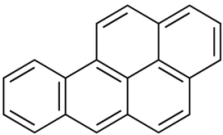
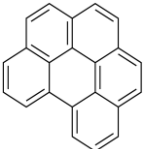
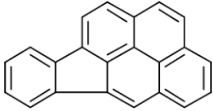
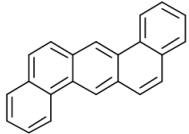
Grupo 1: Carcinogénico en humanos; Grupo 2A: Probable carcinogénico en humanos; Grupo 2B: Posible carcinogénico en humanos; Grupo 3: No carcinogénico en humanos.

Los HAP (**Tabla IV**) generalmente se encuentran como mezclas complejas (Domingo y Nadal 2015). Para comprender la extensión de la exposición a los

ANTECEDENTES

HAP y en vista de este problema de salud es necesario valerse de métodos de muestreo y análisis confiables que permitan realizar su especiación química.

Tabla IV. Estructura de 16 Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP).

			
Naftaleno	Acenaftileno	Acenafteno	Fluoreno
			
Fenantreno	Antraceno	Fluoranteno	Pireno
			
Benzo[a]antraceno	Criseno	Benzo[b]fluoranteno	Benzo[k]fluoranteno
			
Benzo[a]pireno	Benzo[ghi]perileno	Indeno[1,2,3-cd]pireno	Dibenzo[a,h]antraceno

3.4.3 Fuentes de HAP

Existen HAP específicos indicadores de ciertos procesos, llamados marcadores o trazadores de la fuente de emisión (**Tabla V**). El perfil y la relación de la concentración de los HAP se pueden usar para determinar la contribución de diferentes fuentes de emisión (**Tabla VI**), donde el método de relación binaria para

ANTECEDENTES

la identificación de fuentes de HAP implica la relación entre pares de marcadores de HAP (Ravindra *et al.* 2008).

Tabla V. Marcadores de HAP de algunas fuentes de emisión.

Marcador	Fuente de emisión	Referencia
Criseno y benzo[<i>b</i>]fluoranteno	Combustión de carbón	Ravindra <i>et al.</i> (2008)
Benzo[<i>ghi</i>]perileno, coroneno, fenantreno	Emisiones vehiculares	Ravindra <i>et al.</i> (2008)
Fenantreno, fluoranteno y pireno	Emisiones de incineradores	Harrison <i>et al.</i> (1996)
Altas concentraciones de fluoreno, fluoranteno y pireno	Combustión de petróleo	Ravindra <i>et al.</i> (2008)
Benzo[<i>a</i>]pireno, dibenzo[<i>a,h</i>]antraceno, criseno, coroneno	Emisiones de gasolina	Ravindra <i>et al.</i> (2008)

Tabla VI. Tasas de diagnóstico entre HAP para la asignación de fuentes de emisión.

Relación binaria	Valor	Fuente de emisión	Referencia
I123cdP/ (I123cdP + BghiP)	0.18	Emisiones de carros	(Ravindra <i>et al.</i> 2008)
	0.37-0.70	Emisiones de Diesel	(Kavouras <i>et al.</i> 2001)
Fno/ (Fno + Pir)	>0.5	Diesel	(Fang <i>et al.</i> 2004)
	< 0.5	Gasolina	
BaP/ (BaP+ Cris)	0.5	Diesel	(Guo <i>et al.</i> 2003)
	0.73	Gasolina	(Ravindra <i>et al.</i> 2008)
BbF/BkF	> 0.5	Diesel	(Park <i>et al.</i> 2002)
	0.5-0.6	Emisiones de tráfico	(Park <i>et al.</i> 2002)
I123cdP/BghiP	< 0.4	Gasolina	(Caricchia <i>et al.</i> 1999)
Flt/Pir	0.6	Emisiones vehiculares	(Neilson 1998)

BaP - benzo[*a*]pireno, BghiP - benzo[*ghi*]perileno, I123cdP – indeno[1,2,3-*cd*]pireno, BbF – benzo[*b*]fluoranteno, BkF – benzo[*k*]fluoranteno, Cris – Criseno, Flt – Fluoranteno, Pir – Pireno.

3.5 Muestreadores activos de partículas de alto y bajo volumen

La colecta de las partículas atmosféricas es un procedimiento empleado para satisfacer diversos objetivos: cumplir con las normas de calidad del aire, efectuar estudios epidemiológicos, evaluar fuentes de contaminación, identificar la composición química para conocer los mecanismos de formación, las reacciones atmosféricas, entre otros.

La mayoría de los programas de monitoreo atmosférico se basan en el uso de muestreadores activos de aire. Este tipo de equipos utilizan una bomba que controla el flujo y el tiempo de la colecta. Se emplean para evaluar los niveles de concentración y la variabilidad espacio/temporal de las partículas (Elmes y Gasparon 2017), cuyo diámetro dependerá del punto de corte del cabezal que tengan los colectores. Los equipos de colecta se componen de una entrada selectiva del tamaño de las partículas, un filtro, un controlador de flujo de aire, una bomba y un portafiltros (Asbach *et al.* 2017). Los filtros más utilizados para retener a las partículas son teflón, fibra de cuarzo, fibra de vidrio, aluminio y celulosa. El proceso consiste en acumular una masa de partículas suficiente para los análisis posteriores, sean químicos, físicos o biológicos (Elmes y Gasparon 2017).

Los equipos activos operan a diferentes flujos de aire: altos volúmenes ($> 500 \text{ L min}^{-1}$), bajos volúmenes ($10 \text{ a } 20 \text{ L min}^{-1}$) y mini volúmenes ($< 5 \text{ L min}^{-1}$) (**Figura 4**). La cantidad de partículas colectadas dependerá del análisis a posteriori requerido, de esta forma, las colectas pueden llevarse a cabo desde minutos hasta días.

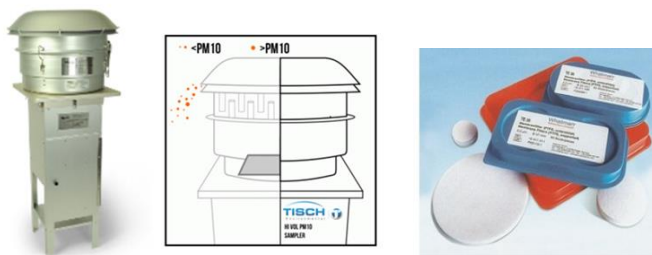


Figura 4. Muestreador activo de grandes volúmenes (izquierda y en medio) y filtros para la colecta de las partículas (derecha).

3.6 Medición de HAP con baja y alta resolución temporal

La determinación de HAP se ha llevado a cabo tradicionalmente mediante procedimientos “off-line” que necesitan coleccionar la muestra, su posterior tratamiento y análisis instrumental. Sin embargo, existen técnicas donde la medición es en tiempo real “on-real time”. Las primeras ofrecen alta especificidad, pero baja resolución temporal, en cambio, las últimas son de alta resolución temporal, pero generalmente inespecíficas.

3.6.1 Medición de HAP con baja resolución temporal

Durante décadas, los análisis químicos con baja resolución temporal o también conocidos como fuera de línea “off line”, han sido los más ampliamente adoptados para investigar la composición química del material particulado.

El análisis de compuestos orgánicos en muestras ambientales es en general un procedimiento que involucra una serie de etapas entre las cuales se encuentran, el muestreo, el tratamiento de la muestra, los análisis cualitativo y cuantitativo. El análisis de estos contaminantes orgánicos en el aerosol atmosférico se lleva a cabo por diferentes técnicas, siendo la cromatografía de gases acoplada a la espectrometría de masas y la cromatografía de líquidos de alta resolución con detector de fluorescencia los más utilizados (Zheng *et al.* 2008).

Dentro de los métodos que cuantifican los HAP en el material particulado, se encuentra el método de dilución isotópica, considerado un procedimiento primario para el análisis cuantitativo de los analitos de interés. Es un método que tiene las cualidades metrológicas más altas, cuya operación puede describirse y comprenderse por completo. Es la técnica más importante para medir de manera precisa la cantidad de una sustancia que funciona incluso si hay recuperaciones no cuantitativas por el tratamiento de la muestra (Berglund 2006).

ANTECEDENTES

La técnica usa estándares marcados isotópicamente (Wnoroski *et al.* 2006), donde una cantidad conocida del compuesto isotópicamente enriquecido se adiciona a la muestra (Rodriguez-Gonzalez *et al.* 2005). La cuantificación del analito de interés se realiza comparando su señal contra la del compuesto idéntico pero marcado isotópicamente, o en ausencia del mismo con uno de similar estructura o masa molecular, cuyas propiedades químicas se parezcan (Wnoroski *et al.* 2006). Este método permite determinar el porcentaje de recuperación del analito durante el análisis de la muestra para corregir su concentración intrínsecamente y conocer el valor real en las muestras de interés (Boden y Reiner 2004).

3.6.2 Medición de HAP con alta resolución temporal

Una de las principales desventajas de los métodos con baja resolución temporal, es que la información química obtenida no refleja la naturaleza dinámica de las fuentes y de los procesos que ocurren en la atmósfera. Los recientes avances en la instrumentación para la medición y caracterización de material particulado ofrecen monitoreo en tiempo real con una resolución de tiempo de una hora o menos (Li *et al.* 2017). Durante los últimos años se han desarrollado herramientas analíticas para estudiar a los aerosoles que permiten obtener información acerca de su formación, crecimiento, composición y propiedades fisicoquímicas en tiempo real (Laj *et al.* 2009).

El analizador automático llamado “Sensor Fotoeléctrico de Aerosoles (PAS)”, es un sistema de monitoreo continuo que pretende obtener resultados de la concentración total de HAP presentes en la fase particulada del aerosol atmosférico (Agnesod *et al.* 1996) en tiempo real. La detección o caracterización del material particulado se puede realizar fácilmente con la ayuda de la fotoemisión. De acuerdo con Marr *et al.* (2006), el instrumento es más sensible para HAP presentes en la superficie de las partículas (adsorción) y menos sensible para los HAP absorbidos.

ANTECEDENTES

La fotoemisión del PAS puede trabajar en distintas longitudes de onda en un estrecho ancho de banda, además, el intervalo de tiempo entre el encendido y la emisión estable es corto. Lo que representa ventajas sobre otras lámparas como las de mercurio de baja presión. Una limitante al usar la fotoemisión para medir HAP en el aerosol atmosférico, es que las especies individuales de HAP (por ejemplo, benzo[a]pireno y otros compuestos particularmente genotóxicos) no se pueden distinguir. Además, partículas recubiertas con trifenileno y criseno, son poco detectables, debido a que ambos HAP tienen relativamente altos potenciales de ionización que no son fácilmente fotoionizados, mientras que las partículas recubiertas con coroneno y benzo[a]pireno producen fuertes fotoemisiones (Niessner 1986). Esto sugiere que las partículas que contienen la misma masa de HAP pueden producir diferentes señales fotoemitidas dependiendo de la mezcla de HAP adsorbida a la superficie de la partícula (Dunbar *et al.* 2001).

Debido a que la energía asociada con la lámpara PAS (6.0 eV) es menor que la energía de ionización de naftaleno [fase sólida, 6.4 eV (Seki 1989), fase gas 8.1 eV (NIST webbook)], el instrumento no lo detecta. Estudios previos han demostrado una fuerte correlación entre la carga fotoeléctrica y las concentraciones de HAP medidos de forma independiente para una variedad de aerosoles provenientes de escape de quemadores de aceite, humo de cigarrillos, aire de garajes de estacionamiento y aire urbano ambiental en diferentes ciudades (Marr *et al.* 2006). Las reacciones fotoquímicas también son un problema en las longitudes de onda entre el inicio de la absorción y la ionización del gas. Estas reacciones cambian la superficie de la partícula y en consecuencia, su actividad fotoeléctrica. La energía de ionización y la probabilidad de emisión de electrones de una partícula tienen una fuerte dependencia a la naturaleza de la superficie, incluso el recubrimiento de las partículas puede cambiar en gran medida la actividad fotoeléctrica de un aerosol (Burtscher y Schmidt-Ott 1986). Las partículas de la combustión incompleta de material orgánico pueden cargarse selectivamente (es decir, identificarse), ya que los HAP adsorbidos sobre ellas conducen a una alta probabilidad de emisión de electrones con respecto a otros componentes particulados en el aire ambiente (Matter *et al.* 1995).

ANTECEDENTES

Se ha observado disminución de la actividad fotoeléctrica del aerosol cuando éste se encuentra en contacto con ozono en concentraciones entre 2 y 4 ppm. La fotoactividad disminuye al aumentar la concentración de ozono. Para una concentración de ozono de 4 ppm, el aerosol de carbono muestra una reducción del 25% en la actividad fotoeléctrica y el aerosol de diesel una reducción del 10%. La actividad fotoeléctrica de diversos aerosoles de combustión ha demostrado que una concentración de ozono de aproximadamente 100 ppm puede causar una reducción en la carga de partícula hasta del 80% (Matter *et al.* 1995).

3.6.2.1 Principio de medición

La **figura 5** ilustra el esquema del funcionamiento del PAS. El flujo de aire cargado de partículas se hace pasar a través de un tubo de cuarzo hueco (espesor de 2 mm), de doble pared concéntrica llena con kriptón y trazas de cloro, rodeado por una lámpara “excimer”. Los electrodos exteriores de la lámpara son tubos reflectores metálicos, mientras que los electrodos internos son transparentes a la luz. La lámpara funciona a alta frecuencia y alta tensión. La radiación de la lámpara se produce a 222 nm con una anchura de banda media aproximada del 2%. Un detector de silicio mide la intensidad de la radiación.

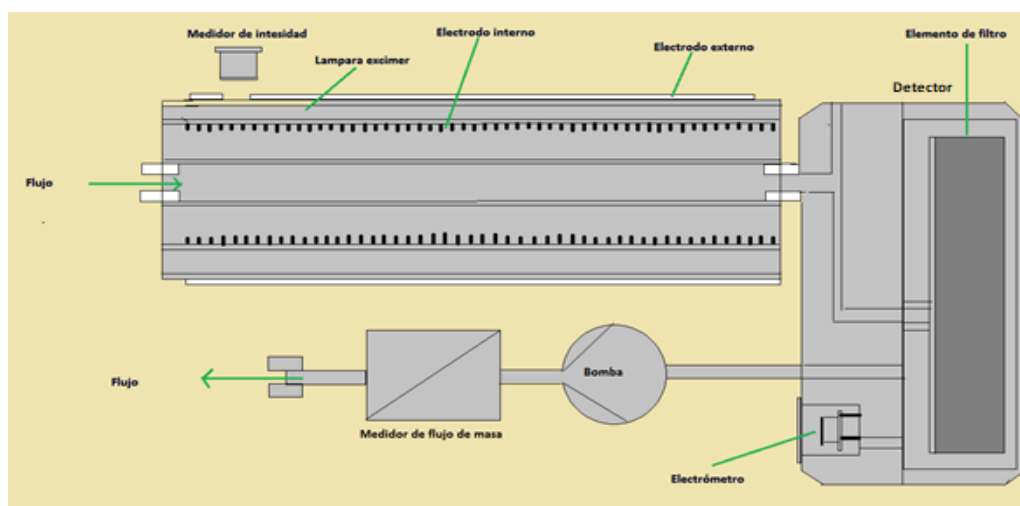


Figura 5. Esquema del sensor fotoeléctrico de aerosoles.

ANTECEDENTES

Las partículas cargadas fluyen a través de un tubo corto antes de ingresar al filtro. Dentro de este tubo se aplica un pequeño voltaje para eliminar de forma segura todas las partículas cargadas negativamente. Posteriormente, las partículas cargadas positivamente se recogen en el filtro, en una caja de Faraday. La corriente eléctrica asociada a la corriente de iones se desvía al detector de silicio y se mide por un electrómetro. La señal de medición se obtiene mediante la integración sobre el pulso producido durante el tiempo de exposición.

La bomba detrás del filtro funciona a flujo constante para eliminar la dependencia de la corriente de medición en el flujo total. Esto se consigue mediante el uso de un flujómetro másico, siendo el flujo óptimo de 2 L /min. El equipo se puede operar en un entorno donde la temperatura ambiente varíe entre 5 y 40 °C.

3.6.2.2 Fenómeno físico

El funcionamiento del sensor está basado en la ionización fotoeléctrica de los aerosoles, inducida por la luz ultravioleta de una lámpara de KrCl sobre partículas de aire con moléculas de HAP adsorbidas en su superficie (Agnesod *et al.* 1996) (Figura 6).

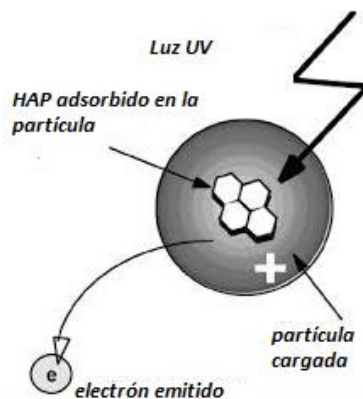


Figura 6. Principio del sensor fotoeléctrico de aerosoles.

Después de la fotoemisión, la partícula original se convierte en una partícula cargada positivamente. La carga eléctrica producida por ionización se lee por un electrómetro, donde la señal eléctrica es proporcional a la cantidad de HAP

ANTECEDENTES

adsorbida sobre la superficie de las partículas (Agnesod *et al.* 1996) de tal manera que puede ser modelada como:

$$(dN^+)/dt = f\{\Phi_{UV}, \pi(rp)^2, Y(h\nu), F, N\}$$

Donde

N^+ = número de partículas cargadas

t = tiempo

Φ_{UV} = intensidad de luz

$(rp)^2$ = sección transversal iluminada de las partículas

$Y(h\nu)$ = rendimiento fotoeléctrico (depende de la energía)

F = fracción de partículas

N = número de partículas

El efecto de fotoionización es particularmente importante para los HAP de alto peso molecular, con cuatro o más anillos aromáticos (Agnesod *et al.* 1996) debido a que se encuentran preferentemente en la fase particulada del aerosol.

3.7 Ventajas y desventajas entre los muestreos con baja resolución y alta resolución temporal

La **tabla VII** muestra las ventajas y desventajas que ofrece el método de medición continua de HAP por el PAS 2000.

Tabla VII. Ventajas y desventajas del método de medición continua (PAS 2000).

Ventajas	Desventajas
<ul style="list-style-type: none">Técnica rápida que detecta las concentraciones totales de HAP en la superficie (Marr <i>et al.</i> 2006)	<ul style="list-style-type: none">La contribución de los HAP individuales a la señal de emisión total puede no ser directamente proporcional a su concentración en las partículas (Dunbar <i>et al.</i> 2001)
<ul style="list-style-type: none">Los sensores fotoeléctricos de aerosoles se han utilizado con éxito para medir niveles de HAP en las emisiones de combustión (Dunbar <i>et al.</i> 2001)	<ul style="list-style-type: none">Solo para HAP adsorbidos

4 OBJETIVOS

4.1 General

- Determinar los hidrocarburos aromáticos policíclicos en partículas utilizando técnicas de baja resolución temporal (off-line) y de alta resolución temporal (on-line).

4.2 Particulares

- Colectar el material particulado $\leq 2.5 \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2.5}$) al suroeste de la Ciudad de México.
- Cuantificar los HAP en $\text{PM}_{2.5}$ mediante la técnica de baja resolución temporal (off-line) por dilución isotópica y CG-EM.
- Cuantificar los HAP en $\text{PM}_{2.5}$ usando el sensor fotoeléctrico de aerosoles (on-line) por PAS 2000.
- Determinar la variabilidad estacional de HAP por ambas técnicas: off-line y on-line.
- Elucidar la variabilidad de HAP debida al muestreo.
- Proponer fuentes de emisión de HAP.
- Identificar asociaciones entre HAP contaminantes criterio y parámetros meteorológicos.
- Comparar los HAP determinados off-line vs on-line.

5 DESARROLLO EXPERIMENTAL

5.1 Determinación de HAP con baja resolución temporal “Método off-line”

5.1.1 Acondicionamiento de filtros

Los filtros de teflón (Millipore, 1 μm , diámetro 47 mm) fueron acondicionados previamente en una mufla (CISA) durante 24 horas a 105 °C (temperatura mínima). El objetivo del acondicionamiento fue remover compuestos orgánicos no refractarios adsorbidos a los filtros. Los filtros se cubrieron con papel aluminio y se llevaron hasta el lugar del muestreo.

5.1.2 Colecta de $\text{PM}_{2.5}$ en el suroeste de la Ciudad de México

El sitio de muestreo fue el Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM (Figura 7a), ubicado al suroeste de la Ciudad de México, cuyas coordenadas son 19.3262° N y 99.1761° W a 2,280 metros sobre el nivel del mar (m.s.n.m.).



Figura 7. Lugar de muestreo de $\text{PM}_{2.5}$. **a.** Mapa de ubicación del sitio, **b.** colectores minivol de $\text{PM}_{2.5}$

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Las muestras de $PM_{2.5}$ se colectaron en filtros de teflón. Las colectas se llevaron a cabo cada 3 días en promedio, de noviembre 2016 a marzo 2017, empleando colectores de bajo volumen (miniVol), a un flujo de 5 L/min durante 24 h (0:00-23:59) (**Figura 7b**). Los filtros con $PM_{2.5}$ se doblaron a la mitad, se cubrieron con papel aluminio y se almacenaron a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta el momento de su tratamiento. En total se hicieron 27 muestreos. En 7 de ellos, el muestreo se realizó por duplicado. De esta forma se obtuvieron 34 filtros (**Figura 8**). Los blancos de campo se tomaron cada 15 días para monitorear contaminación por manipulación y tratamiento de muestra. El blanco consistió en la exposición del filtro al aire con el muestreador apagado. Se procesaron 10 filtros blancos.



Figura 8. Filtros antes (izquierda) y después (derecha) de la colecta de $PM_{2.5}$

5.1.3 Determinación de la variabilidad de HAP durante el muestreo

Durante febrero y marzo del 2017, se llevaron a cabo colectas simultáneas de $PM_{2.5}$ para evaluar la variación de la concentración de HAP debida a los muestreos. En total se hicieron siete muestreos por duplicado.

5.1.4 Fortificación de las $PM_{2.5}$ con HAP deuterados (HAP-d)

El análisis cuantitativo de los HAP en las $PM_{2.5}$ se llevó a cabo por el método de dilución isotópica. Para ello, cada uno de los filtros con $PM_{2.5}$ se fortificó con una disolución de 16 HAP-d (**Tabla VIII**) contenidos en una alícuota de 100 μL . La masa de HAP-d adicionada a cada muestra fue 10 ng. Esta disolución se utilizó

DESARROLLO EXPERIMENTAL

para llevar a cabo la cuantificación de 16 HAP y la estimación de otros 16 HAP (**Tabla IX**). La fortificación se realizó 24 h previas a la extracción, almacenando los filtros enriquecidos a -20 ° C.

Tabla VIII. HAP, HAP-deuterados (HAP-d) y HAP fluorados (estándares internos, EI). Masa molecular (g mol^{-1}), ión principal (subrayado) y secundarios (m/z), tiempos de retención (min).

N°	HAP	Masa molecular (g mol^{-1})	Iones característicos (m/z)	tr (min)
EI1	1-Fluoronaftaleno	146	<u>146</u> ,120,75	12.170
d-1	Naftaleno-d8	136	<u>136</u> ,137,68	12.301
1	Naftaleno	128	<u>128</u> ,129,102	12.402
EI2	4-Fluorobifenilo	172	<u>172</u> ,171,152	17.050
d-2	Acenaftileno-d8	160	<u>160</u> ,80,161	19.545
2	Acenaftileno	152	<u>152</u> ,153,126	19.612
d-3	Acenafteno-d10	164	<u>164</u> ,165,88	20.170
3	Acenafteno	154	<u>154</u> ,155,153	20.250
d-4	Fluoreno-d10	176	<u>176</u> ,177,88	22.607
4	Fluoreno	166	<u>166</u> ,165,167	22.774
EI3	3-Fluorofenantreno	196	<u>196</u> ,98,170	27.510
d-5	Fenantreno-d10	188	<u>188</u> ,189,94	27.881
5	Fenantreno	178	<u>178</u> ,179,89	27.992
d-6	Antraceno-d10	188	<u>188</u> ,189,94	28.103
6	Antraceno	178	<u>178</u> ,179,89	28.214
7	2-Metilantraceno	192	<u>192</u> ,193,165	30.508
8	1-Metilantraceno	192	<u>192</u> ,193,165	30.785
9	4,5-Metilenfenantreno	190	<u>190</u> ,189,191	31.062
10	9-Metilantraceno	192	<u>192</u> ,193,165	31.928
11	3,6-Dimetilfenantreno	206	<u>206</u> ,207,189	32.067
d-7	Fluoranteno-d10	212	<u>212</u> ,213,106	34.098
12	Fluoranteno	202	<u>202</u> ,203,101	34.202
EI4	1-fluoropireno	220	<u>220</u> ,110,91	35.120

DESARROLLO EXPERIMENTAL

13	9,10-Dimetilantraceno	206	<u>206</u> ,207,189	35.488
d-8	Pireno-d10	212	<u>212</u> ,213,106	35.488
14	Pireno	202	<u>202</u> ,203,101	35.593
15	Reteno	219	<u>219</u> ,234,235	35.697
16	Tripticeno	254	<u>254</u> ,253,255	36.262
17	Benzo[a]fluoreno	216	<u>216</u> ,217,108	36.884
EI5	3-Fluorocriseno	246	<u>246</u> ,123,91	41.400
d-9	Benzo[a]antraceno-d12	240	<u>240</u> ,120,241	41.469
18	Benzo[a]antraceno	228	<u>228</u> ,229,114	41.588
d-10	Criseno-d12	240	<u>240</u> ,120,241	41.788
19	Trifenileno	228	<u>228</u> ,229,114	42.198
20	Criseno	228	<u>228</u> ,229,114	41.907
21	Ciclopenta[cd]pireno	226	<u>226</u> ,227,113	41.931
22	5-Metilcriseno	242	<u>242</u> ,243,215	43.515
EI6	9-Fluorobenzo[k]fluoranteno	270	<u>270</u> ,135	45.640
d-11	Benzo[b]fluoranteno-d12	264	<u>264</u> ,132,265	45.753
23	Benzo[b]fluoranteno	252	<u>252</u> ,253,126	45.862
d-12	Benzo[k]fluoranteno-d12	264	<u>264</u> ,132,265	45.862
24	Benzo[k]fluoranteno	252	<u>252</u> ,253,126	45.971
25	7,12-Dimetilbenzo[a]antraceno	256	<u>256</u> ,241,239	46.003
26	Benzo[j]fluoranteno	252	<u>252</u> ,253,126	46.026
27	Benzo[e]pireno	252	<u>252</u> ,253,126	47.336
d-13	Benzo[a]pireno-d12	264	<u>264</u> ,132,265	47.499
28	Benzo[a]pireno	252	<u>252</u> ,253,126	47.609
d-14	Dibenzo[a,h]antraceno-d14	292	<u>292</u> ,293,146	53.259
29	Dibenzo[a,h]antraceno	278	<u>278</u> ,279,139	53.114
30	Dibenzo[a,c]antraceno	278	<u>278</u> ,279,139	53.357
d-15	Indeno[1,2,3-cd]pireno-d12	288	<u>288</u> ,289,144	53.320
31	Indeno[1,2,3-cd]pireno	276	<u>276</u> ,277,138	53.478
d-6	Benzo[ghi]perileno-d12	288	<u>288</u> ,289,144	54.454
32	Benzo[ghi]perileno	276	<u>276</u> ,277,138	54.626

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Tabla IX. HAP cuantificados y estimados con los HAP-d

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

5.1.5 Procedimiento de extracción

La extracción de los HAP en las PM_{2.5} se llevó a cabo en celdas de extracción a microescala asistida por ultrasonido con reflujo (CEMAUF) (**Figura 9**), Patente No. 325624) (Amador-Muñoz *et al.* 2014a). Se añadieron 5 mL de diclorometano (DCM) a cada celda, cuidando de cubrir los filtros. Las celdas se colocaron dentro de un baño de ultrasonido (Elmasonic P). Las condiciones de extracción fueron 30 °C, 15 min, 40% de potencia a 37 KHz. La extracción se efectuó por duplicado (Diosdado-Martínez 2018, *in prep*).



Figura 9. Extracción de los HAP aplicando la CEMAUF



Figura 10. Filtración de los extractos orgánicos

Una vez terminada la extracción, los extractos orgánicos se filtraron a través de un acrodisco (PTFE 0.2 µm, 13 mm de diámetro), con la ayuda de una cámara de vacío visiprep SUPELCO (**Figura 10**). Los extractos se colectaron en un vial de 20 mL.

Finalmente, los extractos se redujeron utilizando un sistema acoplado de múltiples deflexiones que atrapa a la materia orgánica arrastrada por la corriente de nitrógeno (Patente 325625) (Amador-Muñoz *et al.* 2014b) (**Figura 11**). La materia orgánica adsorbida a las paredes internas del capilar con deflexiones se recuperó con un volumen mínimo de diclorometano que enjuagó al sistema. Todos los extractos se concentraron hasta obtener un volumen mínimo. Se utilizó una pipeta pasteur para transferir los extractos a un reductor contenido en un vial de

DESARROLLO EXPERIMENTAL

inyección hasta un volumen de 100 μL . Los blancos se trataron de la misma manera que los filtros muestreados.

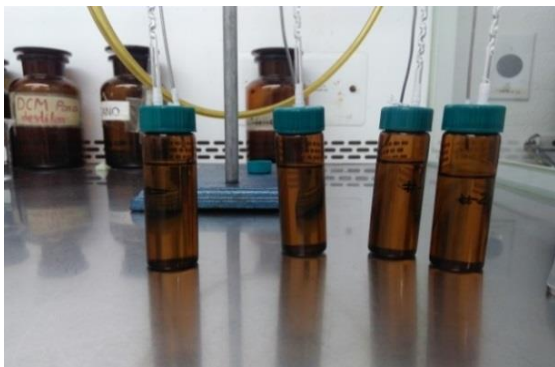


Figura 11. Evaporación del disolvente



Figura 12. Análisis por CG-EM

Para el análisis instrumental, se adicionaron 20 μL de una disolución de seis HAP fluorados (**Tabla VIII**) como estándares internos. Siendo el volumen final de 120 μL previo al análisis instrumental. Los viales se etiquetaron y almacenaron hasta su análisis por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM) (**Figura 12**). Cada extracto se analizó por duplicado.

5.1.6 Análisis por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM)

Los análisis se llevaron a cabo en un cromatógrafo de gases Agilent Technologies (6890) acoplado a un espectrómetro de masas (5973N) con ionización electrónica (**Figura 12**). La **tabla X** muestra las condiciones de operación del equipo.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Tabla X. Condiciones de operación en el CG-EM para el análisis de HAP, HAP-d y HAP-f.

Marca y modelo del CG-EM	Agilent Technologies. Cromatógrafo de Gases plus (6890) acoplado a un espectrómetro de masas (5973N) con inyector automático (7863).
Columna capilar	J & W Scientific, DB-35MS, fase estacionaria de 35 % fenil polidimetil-siloxano, longitud de 60 m, diámetro interno de 0.250 mm y espesor de fase estacionaria de 0.25 μm
Modo de inyección	Sin división
Temperatura del inyector	300 ° C
Volumen de inyección	2 μL
Gas acarreador	Helio, 99.98 % pureza
Flujo	1.2 mL min ⁻¹
Programa de temperatura del horno	Temperatura inicial a 40 °C durante un minuto, primer incremento a 110 °C (0 min) con tasa de 50 °C min ⁻¹ , segundo incremento a 303 °C (0 min) con tasa de 5 °C min ⁻¹ y tercer incremento a 335 °C (14.5 min) con tasa de 20 °C min ⁻¹ .
Temperatura de la fuente de iones	230 ° C
Temperatura del cuadrupolo	150 °C
Modo de Adquisición	Monitoreo de iones seleccionados "SIM" 7 grupos, 157 iones

5.1.7 Curvas de calibración de HAP

Como se ha descrito, el análisis cuantitativo se llevó a cabo por el método de dilución isotópica, sin embargo, se realizaron curvas de calibración únicamente de 16 HAP para mostrar que las concentraciones se encontraban en el intervalo lineal de trabajo. Las curvas no se utilizaron para el análisis cuantitativo de los HAP. Las curvas de calibración se hicieron con siete niveles de calibración: 6, 15, 31, 63,

DESARROLLO EXPERIMENTAL

125, 250 y 500 pg/ μ L. En el apéndice A se detalla la preparación de las curvas de calibración. Cada nivel se inyectó por duplicado. Se calcularon la pendiente y el intercepto ponderados (Miller y Miller 2002).

Se calculó la linealidad en función del coeficiente de correlación de Pearson, la sensibilidad con la pendiente, los límites de detección (ecuación 1) y de cuantificación (ecuación 2) en función de las desviaciones estándar del intercepto y la pendiente correspondiente (Miller y Miller 2002).

El límite de detección está dado por el valor de la ordenada al origen más 3 veces la desviación de la regresión (ecuación 1), mientras que el límite de cuantificación por el valor de la ordenada al origen más 10 veces la desviación de la regresión (ecuación 2).

$$LD = a + 3 S_{(y/x)} \quad \text{Ecuación (1)}$$

$$LC = a + 10 S_{(y/x)} \quad \text{Ecuación (2)}$$

Donde

LD = Límite de detección

LC = Límite de cuantificación

a = Ordenada ponderada al origen instrumental calculada con las áreas relativas de HAP/HAP fluorados

S (y/x) = Estimador de los errores aleatorios en la dirección "y"

Para obtener los límites instrumentales en unidades de masa [ng de HAP] se utilizaron las ecuaciones 3 y 4:

$$LD \text{ [ng de HAP]} = \text{[ng de HAP-f]} \times \frac{3 S_{(y/x)}}{m} \quad \text{Ecuación (3)}$$

$$LC \text{ [ng de HAP]} = \text{[ng de HAP-f]} \times \frac{10 S_{(y/x)}}{m} \quad \text{Ecuación (4)}$$

Donde

m = Pendiente instrumental ponderada calculada con las áreas relativas de HAP/HAP fluorados

5.1.8 Determinación de la eficiencia del método para la recuperación de HAP-d en PM_{2.5}

Para determinar la eficiencia de la extracción, se utilizó el área relativa del HAP-d/HAP fluorado en las muestras fortificadas con HAP-d y extraídas, y se dividió entre el área relativa del HAP-d/HAP fluorado de la disolución de referencia. Los HAP fluorados sirvieron como estándares internos de los HAP posteriores a su elución, de acuerdo con la **tabla VIII**. La eficiencia de la extracción se calculó aplicando la ecuación 5.

$$\% \text{ Eficiencia} = \frac{A_{r \text{ fort}}}{A_{r \text{ ref}}} \times 100 \quad \text{Ecuación (5)}$$

Donde:

$A_{r \text{ fort}}$ = Área relativa del HAP-d/HAP-fluorado de la muestra fortificada y extraída, adimensional.

$A_{r \text{ ref}}$ = Área relativa del HAP-d/HAP-fluorado de la disolución de referencia, adimensional.

5.1.9 Determinación de HAP en las PM_{2.5} por CG-EM

La identificación de cada uno de los HAP en los extractos orgánicos de las PM_{2.5}, se realizó considerando los tiempos de retención absolutos del pico base, que, en el caso de los HAP, generalmente es el ion molecular, y de dos iones secundarios. Para ello, se inyectó un estándar de referencia con todos los analitos a 80 pg/μL. El orden de elución se muestra en la **tabla VIII**.

La cuantificación por dilución isotópica se llevó a cabo relacionando las áreas del HAP y de su HAP-d correspondiente. Debido a que la inyección se llevó a cabo por duplicado, se calcularon los coeficientes de variación de las áreas relativas de cada HAP con su correspondiente HAP-d (**Tabla IX**). Para descartar falsos positivos o errores en el análisis cuantitativo, se estableció un máximo en los coeficientes de variación menor o igual a 15%. La concentración de los HAP en las partículas suspendidas en el aire se calculó empleando la ecuación 6.

$$HAP = \left[\frac{A_{HAP}}{A_{HAP-d}} * M_{HAP-d} * \frac{1}{V_{aire}} - \text{Blanco} \right] \quad \text{Ecuación (6)}$$

Donde:

HAP = Concentración del HAP en aire, pg m^{-3}

A_{HAP} = Área del HAP en la muestra

A_{HAP-d} = Área del HAP-d en la muestra

M_{HAP-d} = Masa del HAP-d adicionada, pg

V_{aire} = Volumen de aire muestreado, m^3

5.2 Determinación de HAP con alta resolución temporal “Método on-line”

El análisis con alta resolución temporal (on-line), se llevó a cabo por el Grupo de Interacción Micro y Mesoescala del CCA de la UNAM. Para ello se utilizó un sensor fotoeléctrico de aerosoles EcoChem Analytcs (PAS 2000) ubicado en el mismo lugar en donde se realizó el muestreo de las $PM_{2.5}$ (**Figura 7**). Las condiciones para el análisis en tiempo real fueron: flujo 2 L min^{-1} , lámpara de KrCl con longitud de 222 nm . Para la adquisición de datos se empleó el programa PAHDAS 6 que almacena las concentraciones totales de HAP cada 15 min.

5.2.1 Calibración del PAS 2000

Previamente, el quipo PAS 2000 fue calibrado por la fábrica de acuerdo con la información proporcionada por el manual, utilizando el factor de calibración $1.00 \text{ pg/m}^3 \text{ HAP}$ por picoampere (PA). Se realizó una verificación insertando un filtro de microfibra de vidrio con una eficiencia de retención = 99.97% para partículas $> 0.3 \text{ }\mu\text{m}$, en la entrada de aire del instrumento, con el objeto de verificar que la señal de salida fuese cero. Una curva de calibración específica en el sitio puede proporcionar mayor precisión para el tamaño de la partícula, la carga y el

compuesto específico, pero no se llevó a cabo. Los valores medios por minutos fueron calculados y almacenados por un registrador de datos.

5.3 Parámetros meteorológicos y contaminantes criterio

Los valores horarios de los datos meteorológicos: temperatura, humedad relativa, dirección y velocidad de viento; se obtuvieron de la Red Meteorológica (REDMET) de la Ciudad de México. Se calcularon las medianas y los promedios de 24 horas únicamente de los días de muestreo.

Las concentraciones de los contaminantes criterio: $PM_{2.5}$, monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno (NO_x), dióxido de azufre (SO₂) y ozono (O₃), se obtuvieron de la Red Automática de Monitoreo Atmosférico (RAMA) de la Ciudad de México. Similarmente, se calcularon las medianas y los promedios de 24 horas únicamente de los días de muestreo.

5.4 Análisis estadístico

Se realizó el análisis estadístico con el software Statistica 8 (Dell, OK, EUA). Se utilizó estadística no paramétrica, que es libre de distribución. Se utilizó U de Mann-Whitney para comparar medianas. Se empleó la prueba de rangos ordenados de Spearman para obtener las correlaciones entre las variables.

RESULTADOS

6. RESULTADOS

6.1 Determinación de HAP con baja resolución temporal “Método off-line”

6.1.1 Identificación de HAP por dilución isotópica y CG-EM

La **Figura 13** muestra el cromatograma de iones seleccionados del estándar de HAP-d a 10 pg/μL (tomados como ejemplo). La **Figura 14** ilustra los cromatogramas de los HAP encontrados en PM_{2.5} colectada el 19 de enero del 2017 (aleatoriamente seleccionada). El tiempo de elución y los iones considerados para su identificación se indican en la **tabla VIII**.

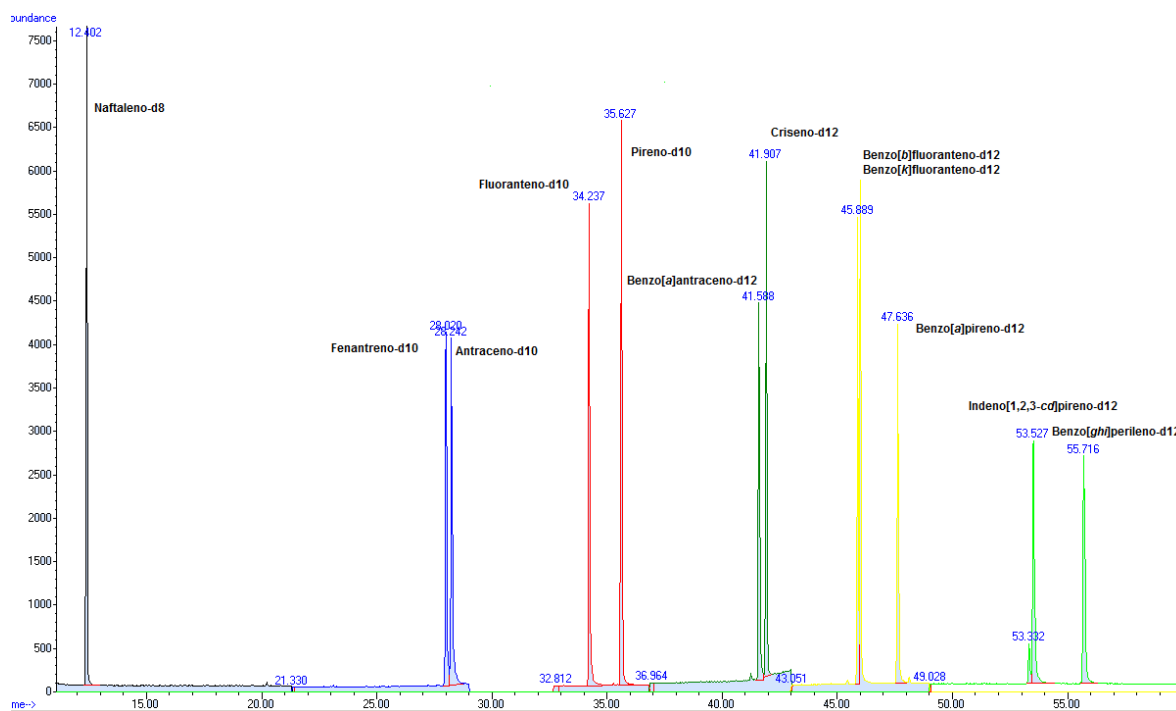


Figura 13. Cromatograma de los iones seleccionados del estándar de HAP-d a 10 pg/μL.

RESULTADOS

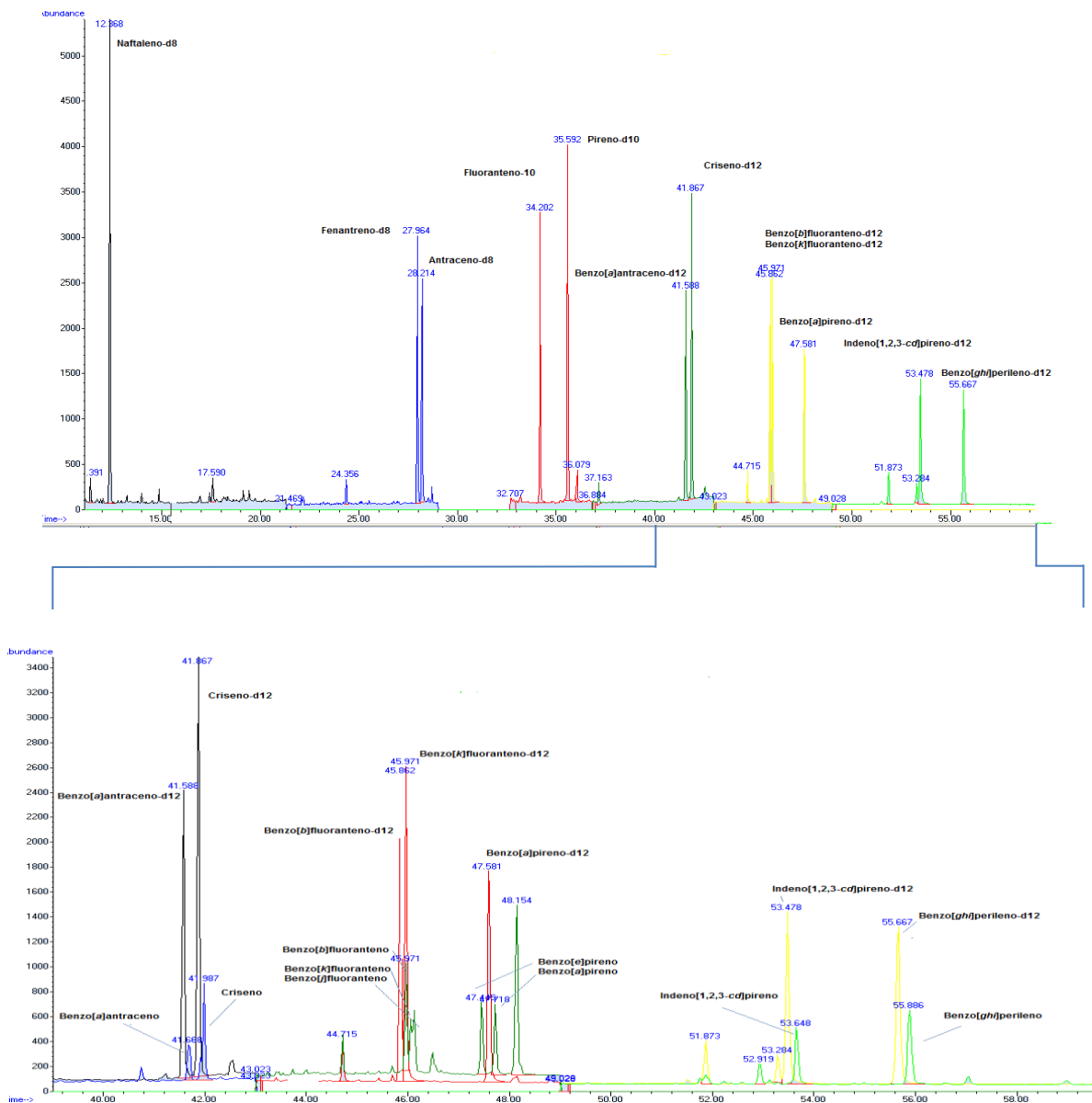


Figura 14. Superior: cromatograma de los iones seleccionados del extracto orgánico de PM_{2.5}, colectada el 19 de enero 2017. Inferior: Aumento de la región entre 40 y 58 min.

6.1.2 Curvas de calibración de HAP

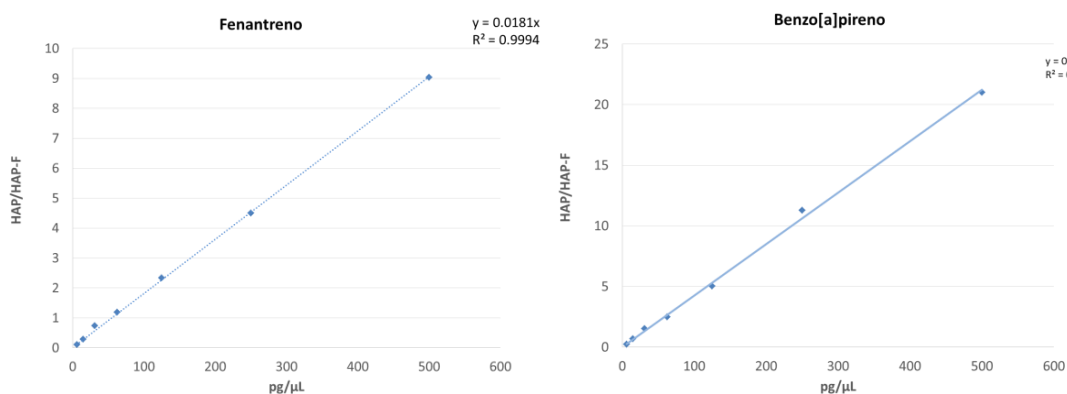
La **tabla XI** muestra los valores del modelo de regresión lineal de la curva de calibración para 16 HAP. Todos fueron lineales en el intervalo 6-500 pg/ μ L, mostrando que los 100 pg/ μ L (10 ng en 100 μ L) de HAP-d fueron adecuados para el modelo cuantitativo de HAP. La **tabla XI** también ilustra los límites de detección

RESULTADOS

del CG-EM, cuyos valores oscilaron entre 0.4 y 14.5 pg/μL, mientras que los límites de cuantificación variaron entre 1.2 y 48.5 pg/μL. La **figura 15** muestra las gráficas del modelo de regresión lineal de 16 HAP y sus coeficientes de determinación.

Tabla XI. Pendiente y ordenada al origen ponderados. Coeficientes de correlación y determinación, límites de detección y cuantificación instrumental para 16 HAP.

N°	HAP	Pendiente	Ordenada	r	r ²	LD, pg/μL	LC, pg/μL
1	Naftaleno	0.7	0.04	0.993	0.985	0.4	1.2
2	Acenaftileno	1.2	-0.16	0.998	0.996	14.5	48.5
3	Acenafteno	1.0	0.12	0.999	0.999	7.9	26.3
4	Fluoreno	0.8	-0.02	0.999	0.998	5.1	16.9
5	Fenantreno	0.9	0.00	0.999	0.998	4.3	14.3
6	Antraceno	0.7	0.02	0.999	0.998	9.6	31.8
7	Fluoranteno	1.0	0.01	0.999	0.999	1.4	4.6
8	Pireno	1.0	0.08	0.999	0.999	11.6	38.6
9	Benzo[a]antraceno	0.9	-0.01	0.999	0.998	12.6	42.1
10	Criseno	1.2	-0.04	0.999	0.999	1.4	4.8
11	Benzo[b]fluoranteno	2.1	0.05	0.999	0.998	9.0	29.9
12	Benzo[k]fluoranteno	1.8	0.03	0.999	0.999	3.3	11.1
13	Benzo[a]pireno	2.1	0.05	0.999	0.998	9.0	29.9
14	Dibenzo[a,h]antraceno	1.2	0.01	0.999	0.999	2.1	7.0
15	Indeno[1,2,3-cd]pireno	1.4	0.03	0.999	0.999	4.1	13.8
16	Benzo[ghi]perileno	1.5	0.23	0.999	0.999	8.5	28.2



[continuación]

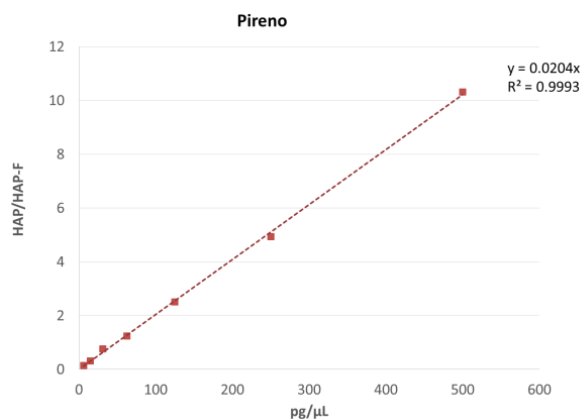


Figura 15. Modelo de regresión lineal para fenantreno, benzo[a]pireno y pireno, obtenidos de las curvas de calibración instrumentales.

6.1.3 Eficiencia del método analítico para la recuperación de HAP-d en PM_{2.5}

La **figura 16** muestra los porcentajes de recuperación promedio (\pm desviación estándar) de los HAP deuterados adicionados a las PM_{2.5} (N=34). El método TO13-A de la USEPA (1999) sugiere que para que un método sea eficiente, deberá mostrar recuperaciones entre 60 y 120% con variaciones menores al 30%. Excluyendo al naftaleno que se encuentra en la fase gaseosa del aerosol atmosférico, las recuperaciones oscilaron entre $74.6 \pm 14.3\%$ (acenafteno) y $98.5 \pm 26.3\%$ (fluoranteno), fortificando 10 ng de HAP-d. Esto indica que la CEMAUF es buena técnica de extracción para recuperar HAP de material particulado atmosférico.

RESULTADOS

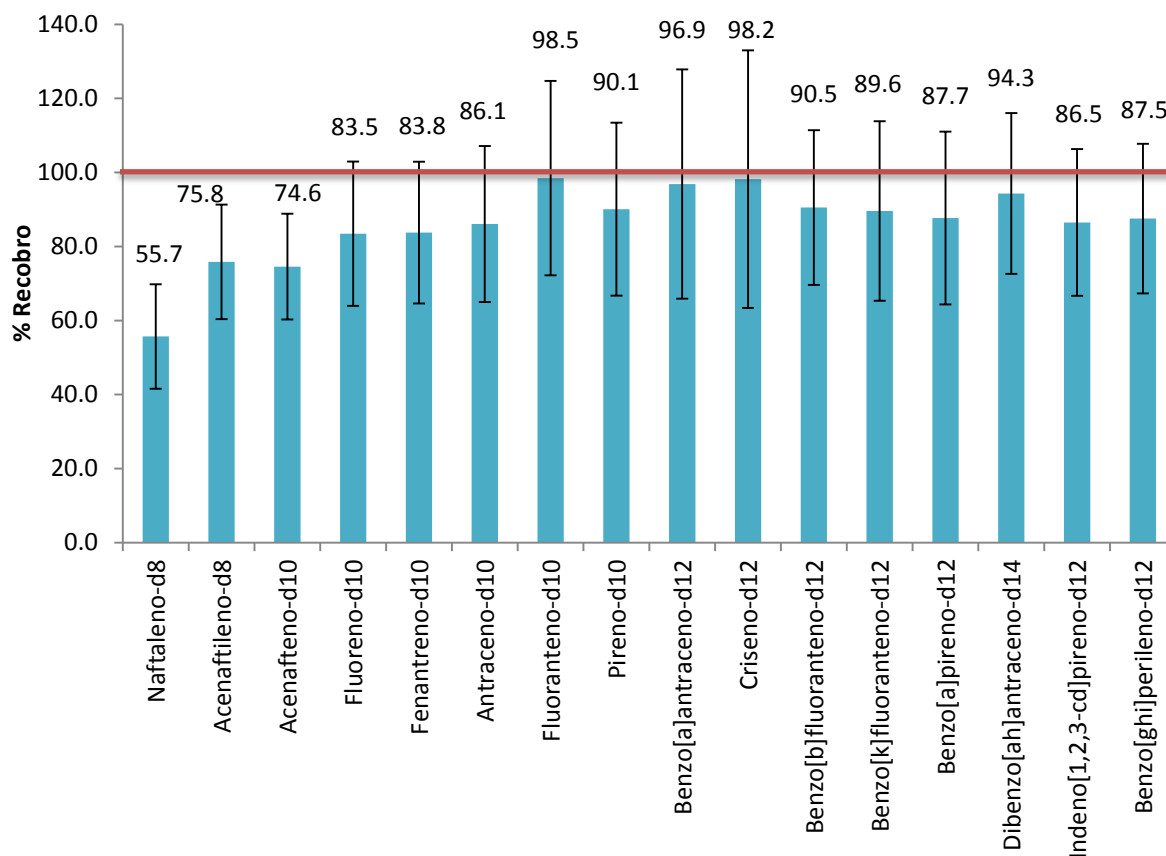


Figura 16. Porcentajes de recuperación de HAP-d (10 ng, volumen final de 100 μ L) adicionados sobre $PM_{2.5}$, N=34.

6.1.4 Determinación de la variabilidad de HAP durante el muestreo

Se determinó la variación de la concentración de HAP durante el muestreo de $PM_{2.5}$. Se llevaron a cabo 7 mediciones pareadas (**Tabla XII**) donde se determinó la concentración de HAP. La **figura 17** muestra los coeficientes de variación de los muestreos pareados. Para la mayoría de los HAP y de los muestreos (cinco de siete), se obtuvieron coeficientes de variación (CV) < 20% y en sólo dos muestreos CV > 20%. Lo que indica que los colectores minivol, reproducen adecuadamente la concentración de los HAP por cada metro cúbico colectado.

RESULTADOS

Tabla XII. Concentración de HAP (pg m⁻³) de los días de muestreo pareado, N=14.

Día de muestreo HAP	18/02/2017	18/02/2017 D	21/02/2017	21/02/2017 D	24/02/2017	24/02/2017 D	27/02/2017	27/02/2017 D	02/03/2017	02/03/2017 D	05/03/2017	05/03/2017 D	08/03/2017	08/03/2017 D
Fluoreno	0.0	0.0	0.0	0.0	75.1	75.1	0.0	0.0	72.7	45.2	64.6	86.8	88.2	70.6
Fenantreno	419.9	456.2	321.5	408.4	358.4	405.8	385.3	434.4	126.5	47.9	105.2	126.6	167.0	113.4
Antraceno	486.3	113.4	36.3	41.6	40.7	52.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
2-Metilantraceno	0.0	0.0	0.0	0.0	121.6	137.1	0.0	0.0	0.0	0.0	98.2	127.7	0.0	0.0
1-Metilantraceno	0.0	0.0	0.0	0.0	52.1	57.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	43.7	48.7
4,5-Metilenfenantreno	0.0	0.0	38.4	47.5	47.9	53.0	0.0	0.0	0.0	0.0	30.9	27.2	0.0	0.0
9-Metilantraceno	0.0	0.0	24.2	28.0	25.8	26.6	0.0	0.0	17.9	12.2	28.7	18.5	23.4	12.4
3,6-Dimetilfenantreno	0.0	0.0	25.8	29.8	30.5	60.0	0.0	0.0	34.1	0.0	29.3	129.0	86.7	15.0
Fluoranteno	409.9	437.1	332.8	349.9	388.1	412.3	313.1	477.4	168.7	144.7	175.8	155.5	227.5	130.8
9,10-Dimetilantraceno	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Pireno	449.9	478.3	361.8	382.6	419.1	450.7	422.5	560.5	143.1	115.4	189.3	162.4	246.4	130.8
Reteno	1393.4	1355.3	207.1	181.9	261.9	292.1	124.5	198.4	80.8	87.0	94.0	88.8	107.0	58.6
Benzo[a]fluoreno	52.5	59.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Benzo[a]antraceno	316.9	325.6	159.0	177.6	232.7	246.5	249.5	209.6	50.5	47.3	89.5	70.7	86.3	67.8
Trifenileno	181.7	205.0	98.3	119.4	125.1	142.6	200.6	203.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Criseno	457.7	480.2	244.9	269.5	337.3	352.7	341.4	351.5	229.5	225.9	245.8	220.1	299.8	228.5
Cicloenta[c,d]pireno	423.4	417.8	216.8	261.1	305.7	371.2	0.0	0.0	0.0	0.0	132.0	126.4	156.4	120.1
5-Metilcriseno	39.2	57.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Benzo[b]fluoranteno	507.8	538.8	278.4	302.0	374.1	429.6	445.8	377.7	149.0	159.0	198.9	183.8	211.9	170.0
Benzo[k]fluoranteno	237.3	227.7	137.4	155.7	176.8	203.2	209.8	342.7	93.1	75.8	111.2	97.2	106.0	84.6
Benzo[j]fluoranteno	304.0	270.0	99.9	189.6	221.0	249.7	257.6	209.4	92.3	82.0	106.8	83.4	132.2	62.7
Benzo[e]pireno	398.3	394.2	217.9	257.8	314.7	334.8	293.9	308.9	303.7	164.6	178.3	126.2	223.7	117.6
Benzo[a]pireno	399.0	410.3	195.5	242.5	295.6	330.7	366.3	323.2	90.8	114.8	119.6	106.6	141.1	91.2
Indeno[1,2,3-cd]pireno	453.0	540.1	257.9	279.7	377.0	416.3	216.9	337.1	144.2	134.5	203.1	168.3	187.6	141.4
Benzo[ghi]perileno	617.5	683.9	343.5	389.9	472.8	542.1	461.4	515.1	207.8	199.1	294.6	254.7	287.4	213.0

RESULTADOS

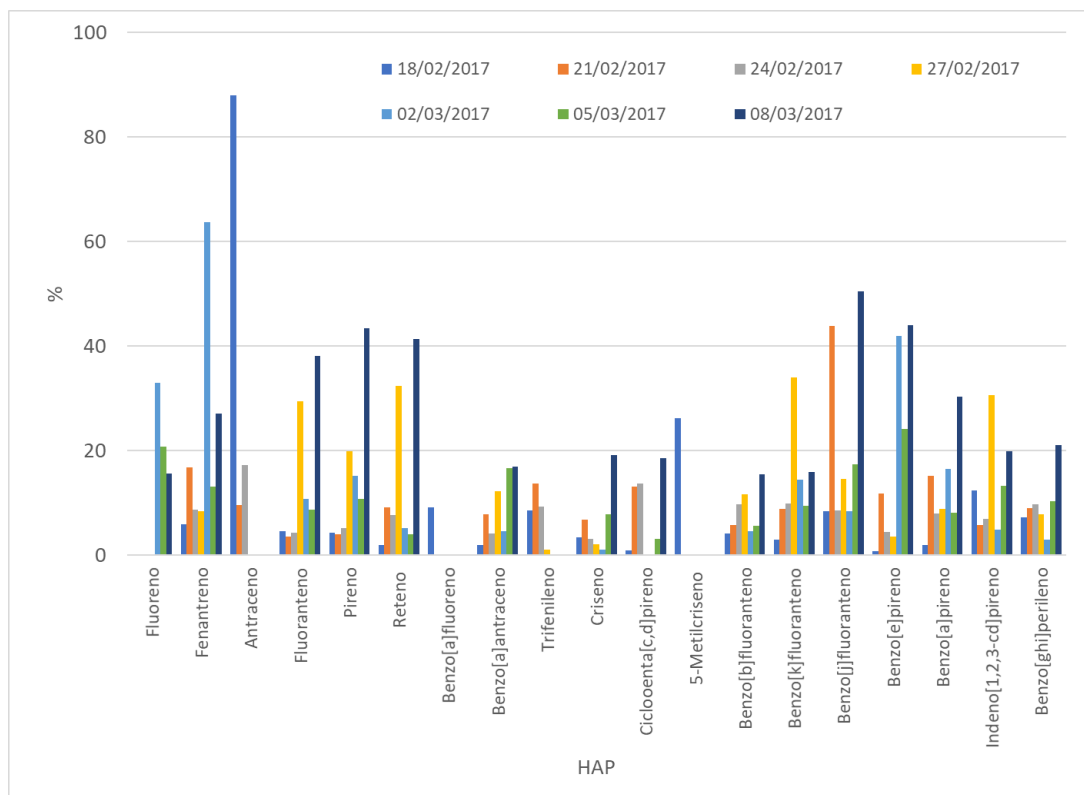


Figura 17. Coeficientes de variación de los HAP debido a los muestreos pareados de $PM_{2.5}$. No se graficaron los HAP metilados, por presentar $CV > 40\%$, $N=14$.

6.1.5 Determinación de HAP en las $PM_{2.5}$ por CG-EM

6.1.5.1 Perfil de HAP

De los 32 HAP analizados se encontraron 24 HAP en $PM_{2.5}$. La **figura 18** ilustra el perfil de la mediana de los HAP encontrados en las $PM_{2.5}$ de noviembre 2016 a marzo 2017. La **tabla XIII**, muestra los promedios, las desviaciones estándar y las medianas de las concentraciones de los HAP en el mismo periodo y sitio. Aunque el benzo[ghi]perileno sigue siendo el más abundante, el patrón cambió con respecto a lo observado hace diez años por Amador-Muñoz *et al.* (2011). Actualmente el fluoranteno, pireno y benzo[b]fluoranteno también se encuentran entre los más abundantes. Esto indica que no sólo la combustión incompleta de la gasolina es una fuente importante, sino que probablemente, las máquinas de

RESULTADOS

combustión de diésel han adquirido mayor relevancia debido a que son ampliamente utilizadas en el sector de transporte y representan una fuente importante de emisiones, principalmente de partículas, NOx y HAP (Valle-Hernández *et al.* 2013).

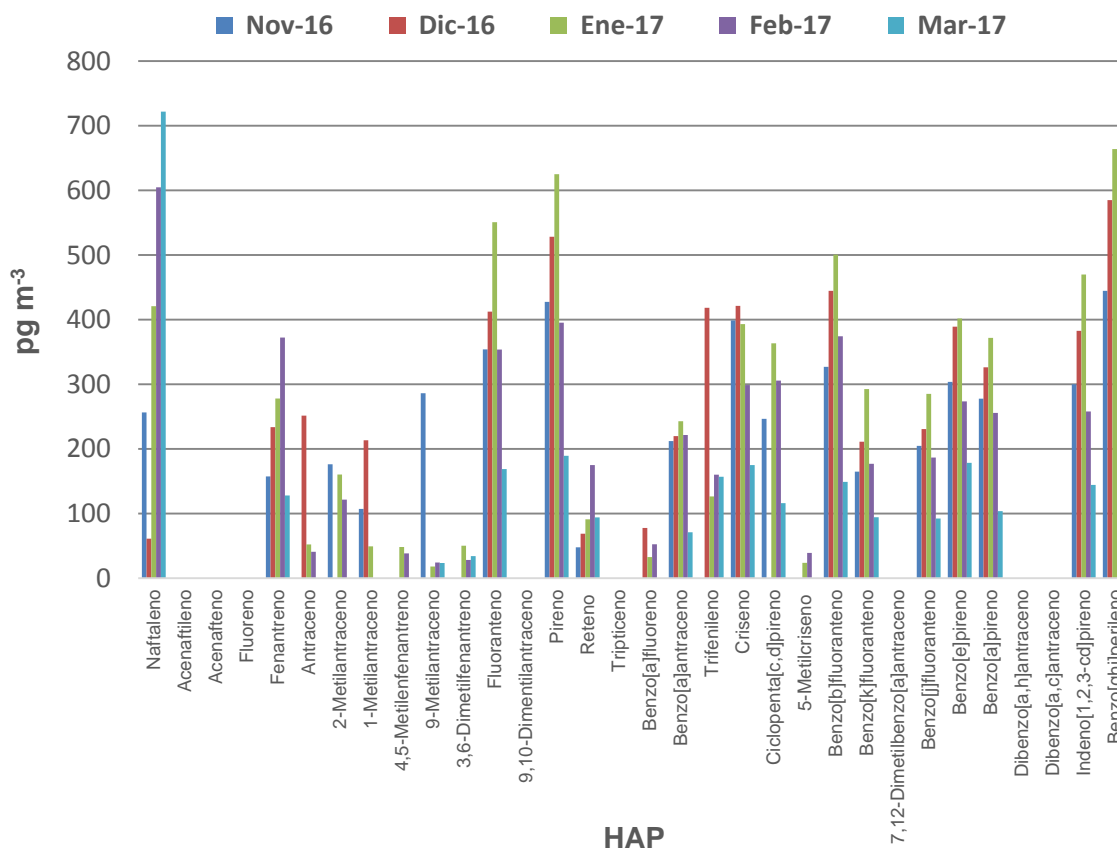


Figura 18. Perfil de las medianas de HAP en pg m^{-3} , en el suroeste de la Ciudad de México, en el periodo noviembre 2016 a marzo 2017, analizados por CG-EM. N=27.

RESULTADOS

Tabla XIII. HAP ($\mu\text{g m}^{-3}$) en $\text{PM}_{2.5}$ al suroeste de la Ciudad de México. Noviembre 2016-Marzo 2017, N=27.

N°	HAP	Promedio	DE	Mediana	Min	Max
1	Naftaleno	449	285	421	<L.D.	930
2	Acenaftileno	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.
3	Acenafteno	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.
4	Fluoreno	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.
5	Fenantreno	365	354	294	60.	1901
6	Antraceno	159	164	61	0	486
7	2-Metilantraceno	318	434	149	0	1200
8	1-Metilantraceno	154	168	76	0	508
9	4,5-Metilenfenantreno	39	12	43	0	50
10	9-Metilantraceno	69	108	23	0	308
11	3,6-Dimetilfenantreno	66	85	31	0	311
12	Fluoranteno	402	224	384	84	1287
13	9,10-Dimetilfenantreno	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.
14	Pireno	457	248	423	143	1442
15	Reteno	217	336	101	0	1393
16	Tripticeno	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.
17	Benzo[a]fluoreno	49	21	43	0	78
18	Benzo[a]antraceno	199	76	215	51	327
19	Trifenileno	203	118	163	0	532
20	Criseno	335	134	331	113	682
21	Ciclopenta[cd]pireno	264	109	271	0	423
22	5-Metilcriseno	27	8	25	0	39
23	Benzo[b]fluoranteno	372	150	374	129	690
24	Benzo[k]fluoranteno	202	86	194	92	398
25	7,12-DimetilBenzo[a]antraceno	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.
26	Benzo[j]fluoranteno	197	79	203	58	322
27	Benzo[e]pireno	313	110	311	102	544
28	Benzo[a]pireno	276	113	280	88	498
29	Dibenzo[a,h]antraceno	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.
30	Dibenzo[a,c]antraceno	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.
31	Indeno[1,2,3-cd]pireno	329	138	317	125	589
32	Benzo[ghi]perileno	474	177	461	187	816
	HAP < 228 g/mol (sin Naf)	1594	1298	1382	330	7484
	HAP ≥ 228 g/mol	2952	1059	2992	1086	4817
	Suma HAP (sin Naf)	4546	2036	4365	1571	11666

s/Naf – Sin naftaleno, n.e. – no encontrado, <L.D. – Inferior al límite de detección indica en la **tabla XI**.

RESULTADOS

6.1.6 Variación temporal de HAP

Las **figuras 19 a 22**, ilustran la serie de tiempo de los HAP determinados en este estudio. El 31 de enero del 2017, presentó concentraciones de HAP de bajo peso molecular hasta dos veces la concentración observada con respecto al resto de los días. Particularmente, el reteno incrementó su concentración más de 7 veces. Este HAP se considera marcador de la combustión de madera (Ramdahl 1983), lo que sugiere quema de biomasa (p.ej. pastizales o madera suave) en Ciudad Universitaria o alrededor del sitio de muestreo. También se observaron incrementos en las concentraciones de metil antracenos y HAP de 202 g mol⁻¹ como el fluoranteno y el pireno.

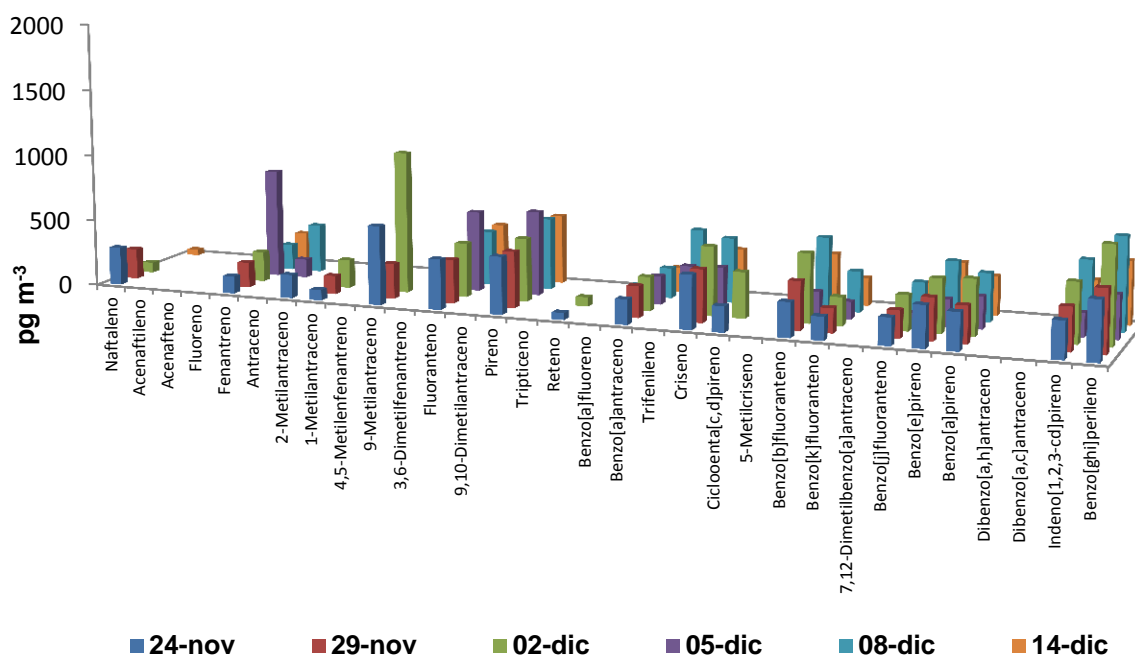


Figura 19. Concentración de HAP durante noviembre y diciembre 2016.

RESULTADOS

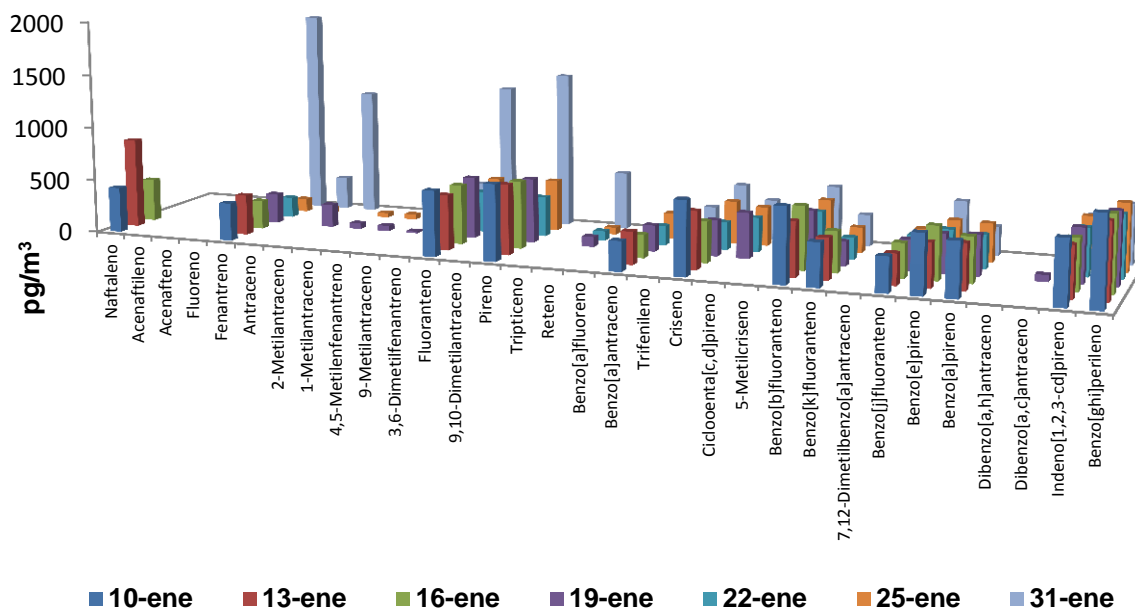


Figura 20. Concentración de HAP durante enero 2017.

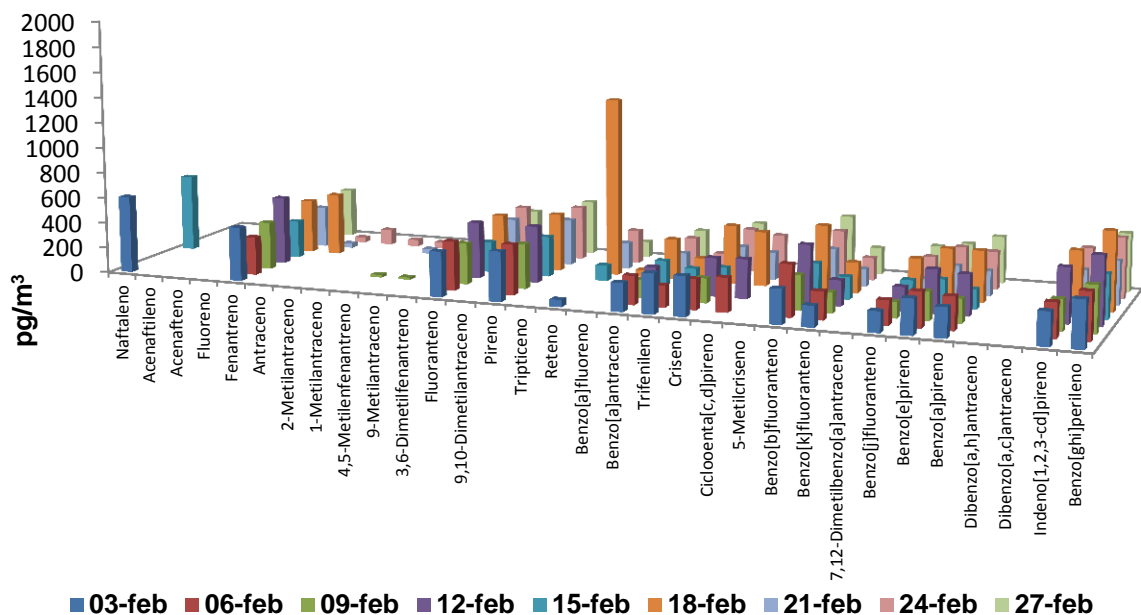


Figura 21. Concentración de HAP durante febrero 2017.

RESULTADOS

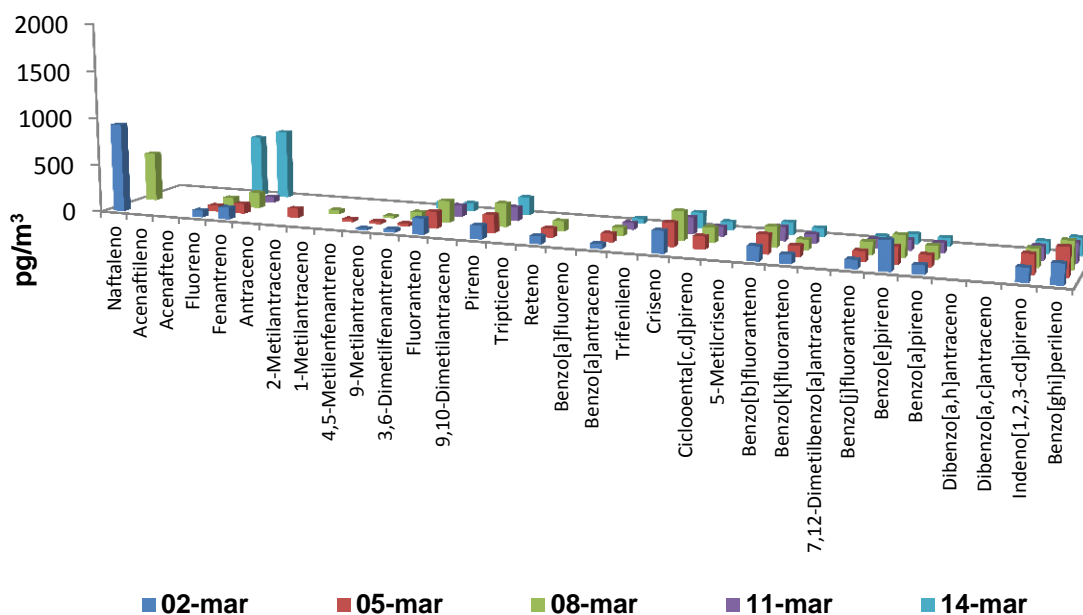
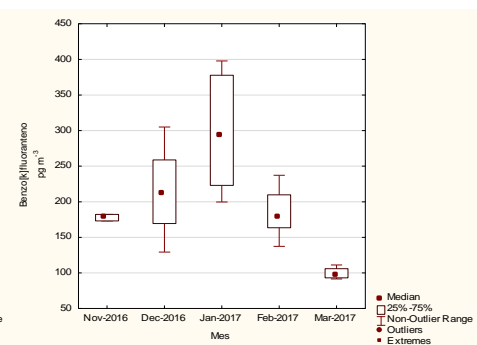
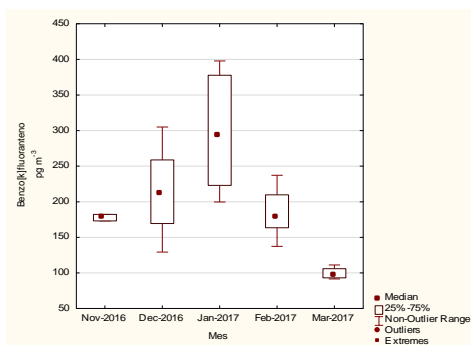
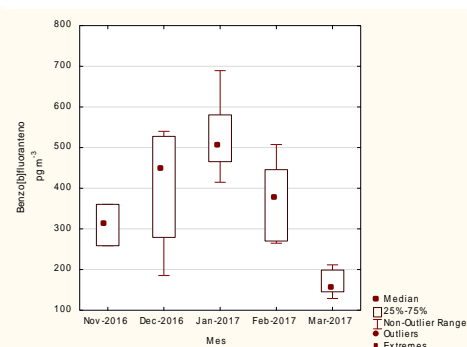
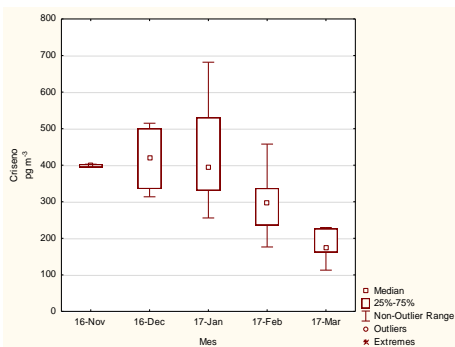
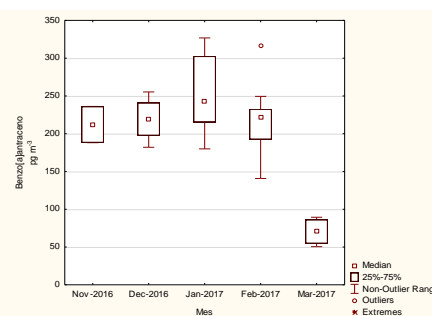
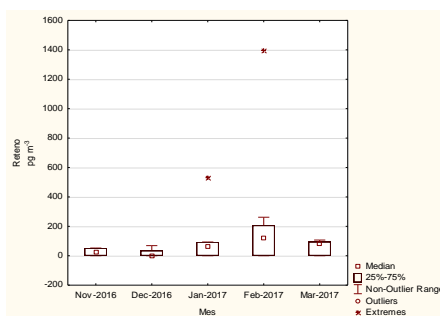
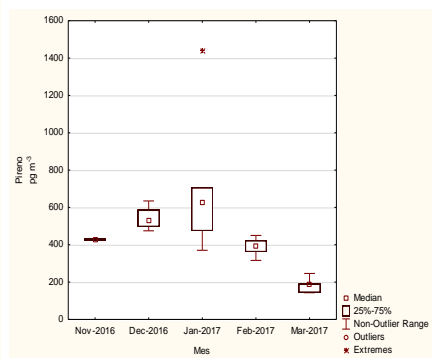
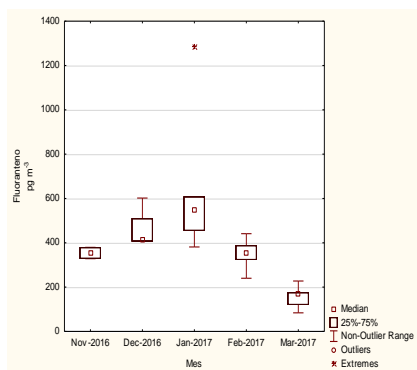


Figura 22. Concentración de HAP durante marzo 2017.

La **figura 23** ilustra la comparación de las medianas de los HAP individuales entre meses de noviembre 2016 a marzo 2017. Fluoranteno, pireno, reteno, benzo[a]antraceno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[j]fluoranteno, benzo[e]pireno, benzo[a]pireno, indeno[1,2,3-cd]pireno y benzo[ghi]perileno mostraron diferencias significativas entre los meses estudiados. Siendo enero el de mayor concentración y marzo el de menor ($p < 0.01$), reteno ($p < 0.05$).

RESULTADOS



[Continuación]

RESULTADOS

[Continuación]

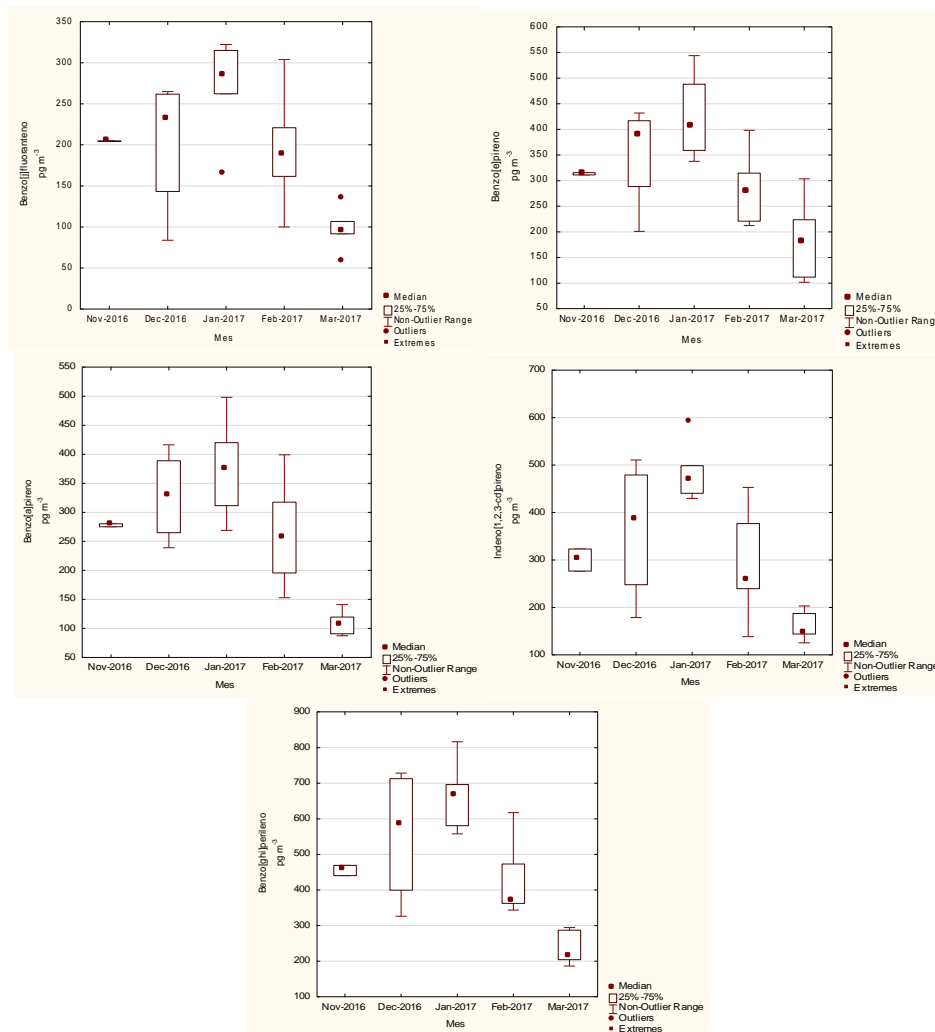


Figura 23. Comparación de las concentraciones de HAP entre meses: noviembre 2016 a marzo 2017. Todos los HAP: KW, $p < 0.01$. Reteno $p < 0.05$, $N=27$.

Se observaron mayores concentraciones de HAP de alto peso molecular ($\geq 228 \text{ g mol}^{-1}$) respecto a los HAP $< 228 \text{ g mol}^{-1}$ (**Figura 24**). Este comportamiento es común entre esta familia de compuestos, ya que se ha observado que los HAP de bajo peso molecular (dos y tres anillos) se encuentran en la fase vapor, aquellos con tres y cuatro anillos, entre las fases gaseosa y particulada, mientras que los de cinco anillos o más están unidos a las partículas (Sogri 2007).

RESULTADOS

Un caso especial fue el 31 de enero del 2017, donde los HAP $\leq 234 \text{ g mol}^{-1}$, fueron los más abundantes debido probablemente a la quema de biomasa alrededor del sitio de colecta, como se observó en la **figura 20**, especialmente por la formación reteno.

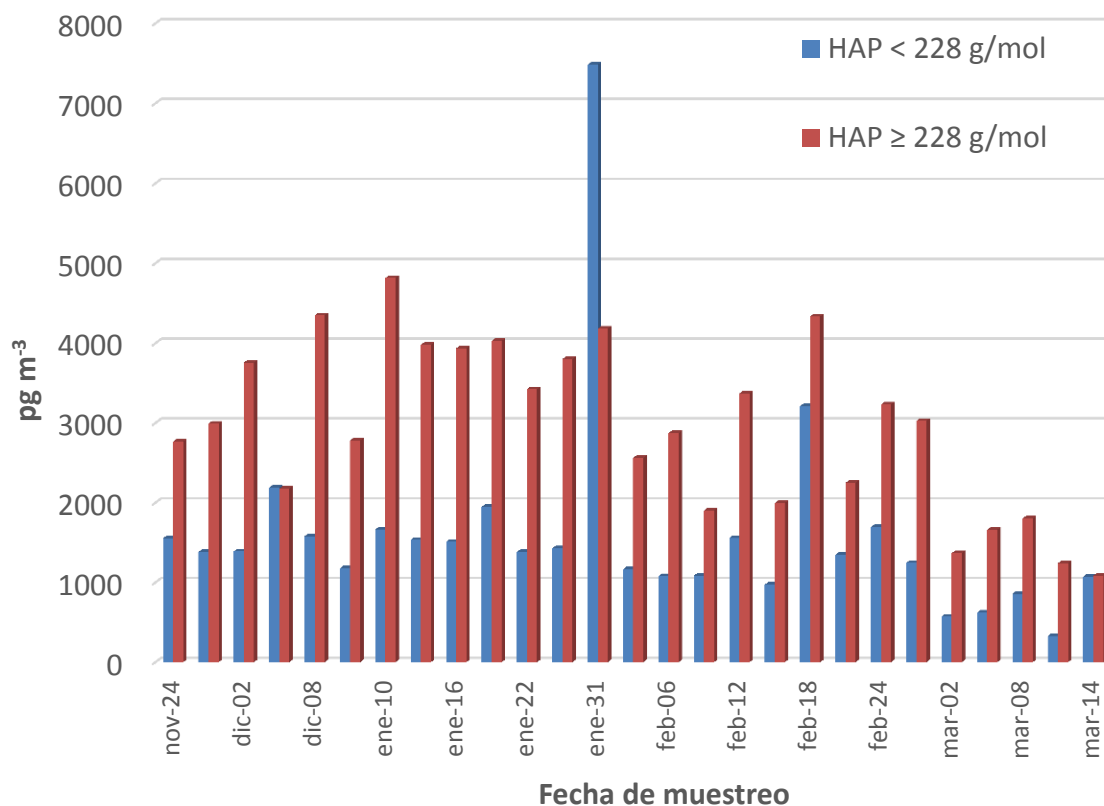


Figura 24. Variación temporal de la suma de HAP (excepto naftaleno) en pg m^{-3} , en el suroeste de la Ciudad de México, analizados con CG-EM.

La **figura 25** muestra el resumen de la variación temporal de los HAP encontrados en las $\text{PM}_{2.5}$ al Suroeste de la Ciudad de México determinados por CG-EM. Enero 2017 presentó las medianas de la suma de HAP más altas ($p=0.0014$), mientras que marzo la menor. Esto se ha observado en previos estudios (Amador-Muñoz *et al.* 2011), donde en la época de secas frías (noviembre-enero) se incrementan la concentración de los contaminantes primarios emitidos por fuentes de combustión, al mismo tiempo que la capa de mezcla se contrae.

RESULTADOS

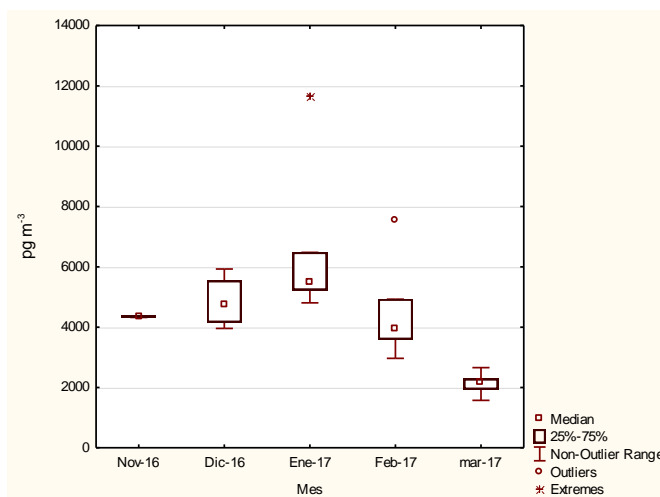


Figura 25. Variación temporal de las medianas de la suma de HAP (excepto naftaleno) en pg m^{-3} , en el suroeste de la Ciudad de México, analizados por CG-EM (KW, $p=0.0014$), $N=27$.

6.1.7 Correlación de HAP vs contaminantes criterio

La **tabla XIV**, muestra las correlaciones entre los HAP y los contaminantes criterio tomados de la RAMA. Los HAP con peso molecular de 202 g mol^{-1} y aquellos $\geq 228 \text{ g mol}^{-1}$, mostraron evidentes y significativas correlaciones con los contaminantes provenientes de la combustión incompleta. La **figura 26**, muestra algunas correlaciones tomadas como ejemplo.

No hubo correlación con SO_2 , lo que sugiere que los HAP en el suroeste de la Ciudad de México, no provienen de fuentes industriales. Tampoco hubo asociación con O_3 , el cual es un oxidante fotoquímico que se conoce oxida a los HAP, pero no fue el caso. La ausencia de correlación entre HAP y $\text{PM}_{2.5}$, sugiere diferentes fuentes de emisión, probablemente los HAP fueron emitidos por fuentes locales, mientras que las $\text{PM}_{2.5}$ por fuentes más lejanas al sitio de colecta localizadas fuera del valle de la Ciudad de México, como resultado de los perfiles del viento comúnmente observados con dirección de norte a sur. Se sabe que el suroeste de la Ciudad de México es un sitio receptor de contaminantes, donde las

RESULTADOS

especies oxidadas en PM_{2.5} pueden ser más abundantes que los contaminantes primarios (Amador-Muñoz *et al.* 2011).

Tabla XIV. Coeficientes de correlación de Spearman (N=27) entre HAP determinados por CG-EM vs contaminantes criterio: CO, NO_x, NO, PM_{2.5}, O₃ y SO₂. Los valores en rojo fueron significativos a p<0.05.

N°	HAP	CO	NO	NO ₂	NO _x	PM _{2.5}	O ₃	SO ₂
1	Naftaleno	-0.445	-0.218	0.573	-0.409	0.400	0.245	0.391
2	Fenantreno	-0.111	0.253	0.197	0.086	-0.318	-0.285	-0.233
3	Antraceno	-0.067	0.367	-0.483	0.000	-0.050	0.067	-0.167
4	2-Metilantraceno	-0.600	0.300	-0.800	0.500	-0.700	0.100	0.700
5	1-Metilantraceno	-0.429	0.486	-0.943	0.314	-0.829	-0.143	-0.371
6	4,5-Metilfenantreno	0.543	0.714	0.543	0.886	-0.200	0.486	0.314
7	9-Metilantraceno	0.045	-0.173	-0.355	0.009	-0.118	0.036	0.118
8	3,6-Dimetilfenantreno	0.006	-0.127	0.006	-0.127	0.358	-0.212	-0.006
9	Fluoranteno	0.548	0.564	0.277	0.612	-0.279	-0.174	-0.142
10	Pireno	0.615	0.679	0.170	0.727	-0.458	-0.233	-0.168
11	Reteno	-0.257	-0.079	0.496	-0.189	0.032	0.229	0.296
12	Benzo[a]fluoreno	0.000	1.000	-0.800	0.800	-0.400	0.800	0.800
13	Benzo[a]antraceno	0.568	0.802	0.292	0.768	-0.495	-0.181	-0.313
14	Trifenileno	-0.014	0.297	-0.566	0.049	-0.044	-0.182	-0.066
15	Criseno	0.737	0.705	0.117	0.838	-0.441	-0.086	-0.079
16	Ciclopenta[cd]pireno	0.600	0.569	0.499	0.662	-0.209	-0.200	-0.559
17	5-Metilcriseno	-0.800	0.800	-0.800	0.400	-0.800	0.800	0.800
18	Benzo[b]fluoranteno	0.736	0.605	0.401	0.757	-0.269	0.040	-0.070
19	Benzo[k]fluoranteno	0.691	0.618	0.390	0.728	-0.237	-0.085	-0.135
20	Benzo[j]fluoranteno	0.766	0.639	0.434	0.817	-0.266	-0.045	-0.118
21	Benzo[e]pireno	0.779	0.541	0.297	0.754	-0.081	0.043	0.065
22	Benzo[a]pireno	0.756	0.689	0.408	0.819	-0.388	-0.057	-0.114
23	Indeno[1,2,3-cd]pireno	0.801	0.623	0.381	0.794	-0.184	-0.022	-0.040
24	Benzo[ghi]perileno	0.800	0.698	0.339	0.837	-0.283	-0.115	-0.156
	Suma < 228 g mol ⁻¹ (sin Naf)	0.505	0.636	0.229	0.678	-0.400	-0.190	-0.235
	Suma de HAP ≥ 228 g mol ⁻¹	0.754	0.688	0.403	0.802	-0.276	-0.049	-0.131
	Suma total de HAP (sin Naf)	0.702	0.726	0.349	0.803	-0.340	-0.134	-0.208

s/Naf – Sin naftaleno

RESULTADOS

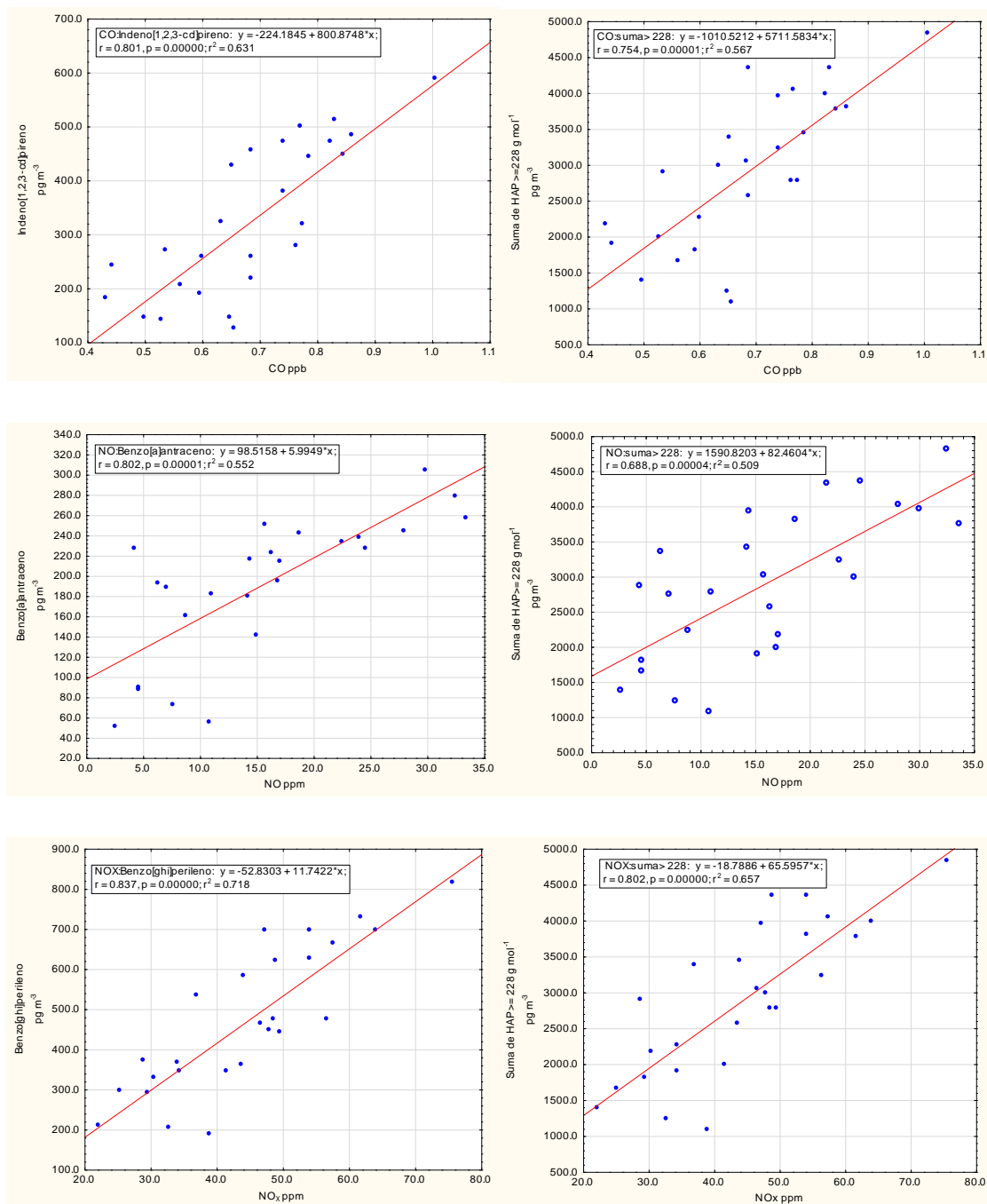


Figura 26. Correlaciones entre algunos HAP vs contaminantes criterio, N=27. Los coeficientes de correlación mostrados en las gráficas de dispersión son de Pearson y fueron calculados por el “software” Statistica. Pueden diferir de los coeficientes de Spearman de la **tabla XIV**.

RESULTADOS

6.1.8 Correlación de HAP vs parámetros meteorológicos

La **tabla XV** muestra los valores de correlaciones de Spearman entre HAP con parámetros meteorológicos (temperatura, humedad relativa y velocidad de viento). Interesante observar las correlaciones de manera negativa ($p < 0.05$) con la velocidad de viento (**Figura 27**), lo que sugiere que los HAP fueron arrastrados por el viento de la atmósfera. Es bien conocido que el viento y la lluvia son los dos depuradores naturales de contaminantes atmosféricos.

Tabla XV. Coeficientes de correlación de Spearman (N=27) entre HAP determinados por CG-EM vs parámetros meteorológicos. Los valores en rojo fueron significativos a $p < 0.05$.

N°	HAP	Temperatura (° C)	Humedad relativa (%)	Velocidad de viento (m s ⁻¹)
1	Naftaleno	-0.018	-0.139	0.612
2	Fenantreno	-0.208	-0.304	-0.182
3	Antraceno	0.167	0.595	0.214
4	2-Metilantraceno	-0.300	0.800	-0.200
5	1-Metilantraceno	-0.086	0.771	-0.543
6	4,5-Metilfenantreno	0.100	0.900	-0.500
7	9-Metilantraceno	-0.273	0.576	-0.188
8	3,6-Dimetilfenantreno	-0.233	-0.067	0.283
9	Fluoranteno	-0.132	-0.173	-0.592
10	Pireno	-0.133	-0.028	-0.601
11	Reteno	-0.143	-0.429	-0.112
12	Benzo[a]fluoreno	0.400	1.000	-0.600
13	Benzo[a]antraceno	0.056	-0.276	-0.664
14	Trifenileno	0.370	0.491	0.370
15	Criseno	-0.105	0.025	-0.649
16	Ciclopenta[c,d]pireno	0.273	-0.818	-0.699
17	5-Metilcriseno	0.200	0.800	-0.600
18	Benzo[b]fluoranteno	-0.084	-0.173	-0.768
19	Benzo[k]fluoranteno	-0.077	-0.213	-0.724
20	Benzo[j]fluoranteno	-0.216	-0.200	-0.749
21	Benzo[e]pireno	-0.189	-0.071	-0.731
22	Benzo[a]pireno	-0.104	-0.206	-0.744
23	Indeno[1,2,3-c,d]pireno	-0.099	-0.158	-0.720
24	Benzo[ghi]perileno	-0.113	-0.167	-0.784
	Suma < 228 g mol ⁻¹ (sin Naf)	-0.219	-0.186	-0.587
	Suma de HAP ≥ 228 g mol ⁻¹	-0.088	-0.232	-0.748
	Suma total de HAP (sin Naf)	-0.135	-0.192	-0.732

s/Naf – Sin naftaleno

RESULTADOS

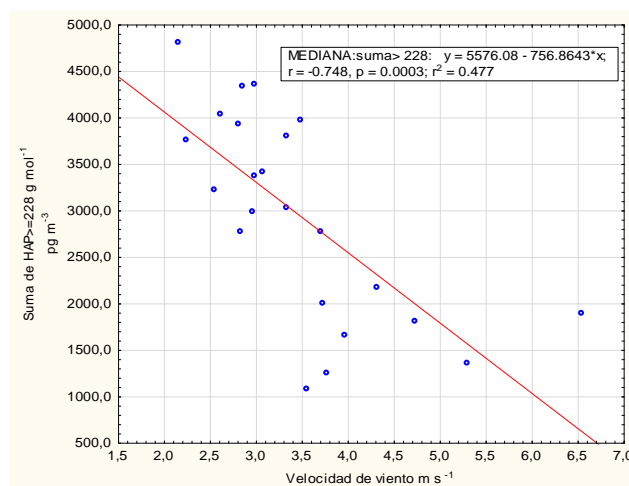


Figura 27. Correlaciones entre HAP \geq 228 g mol $^{-1}$ vs velocidad del viento, N=27.

6.1.9 Fuentes de emisión de HAP

Los HAP pueden provenir de procesos naturales como la quema de biomasa, las erupciones volcánicas y la diagénesis (Wang *et al.* 2007). Sin embargo, especialmente en regiones muy urbanizadas o industrializadas, la mayoría de estos compuestos son antropogénicos: combustión de carbón, leña, petróleo, diésel, derrames de combustibles líquidos (Da Silva y Bicego 2010) y procesos industriales (Mostert *et al.* 2010). Los HAP siempre se emiten como mezclas complejas y sus relaciones de concentración molecular relativa se consideran (a menudo como una guía) como características de una fuente de emisión determinada. La mayoría de las relaciones de diagnóstico implican pares de HAP con la misma masa molar y propiedades fisicoquímicas similares (Mackay *et al.* 2006).

Comprender el impacto de las fuentes particulares de emisión en los diferentes compartimentos ambientales es crucial para una correcta evaluación del riesgo y su gestión. Las tasas de diagnóstico de HAP pueden proporcionar una herramienta importante para la identificación de fuentes de emisión de contaminación. Aunque existe una crítica a los índices de diagnóstico de HAP (Zhang *et al.* 2005, Katsoyiannis *et al.* 2007, Galarneau 2008) debido a que

RESULTADOS

algunos compuestos no son estables y pueden fotodegradarse durante el muestreo, es una herramienta que puede ser de utilidad.

La **tabla XVI** muestra las tasas de diagnóstico entre algunos HAP obtenidas en este estudio y la comparación con las tasas de otros estudios.

En general, las tasas de diagnóstico sugieren que las principales fuentes de emisión de los HAP fueron las vehiculares, con fuerte impacto de aquellas por combustión a diésel.

La relación $BaP/(BaP+BeP)$ indica que las emisiones pueden ser tanto de origen primario generadas por fuentes vehiculares circundantes al sitio de colecta, como secundarias, provenientes de otros sitios dentro o fuera de la Ciudad. Esta observación también se puede apreciar en la relación $BaP/I123cdP$, que se considera un índice indicador de procesos de fotooxidación. El $I123cdP$ es un HAP foto-estable (Nielsen 1984), mientras que el BaP es uno inestable y muy reactivo (Nielsen 1988). Valores mayores a la unidad sugieren ausencia de foto-degradación y menores, a la oxidación del BaP. En este estudio, el promedio fue 0.86 ± 0.23 durante el periodo noviembre 2016-marzo 2017. Es decir, con valores entre 0.63 y 0.99. Estos valores fueron ≤ 1 , lo que sugiere tanto reacciones de fotooxidación, como ausencia de ésta o bien, emisiones frescas. La tasa $BaP/I123cdP$ se calculó por mes (**Tabla XVI**), en diciembre fue 0.96 ± 0.21 , en enero de 0.78 ± 0.10 , febrero 0.95 ± 0.30 y en marzo de 0.68 ± 0.07 . Claramente se observa una disminución en este último, considerado un mes de la temporada de secas calientes, donde la radiación es mayor que en el resto de los meses y donde las reacciones de foto-degradación de HAP se pueden ver favorecidas.

RESULTADOS

Tabla XVI. Tasas de diagnóstico entre marcadores de HAP para la identificación de fuentes

Relación de HAP	Mediana este estudio	Promedio \pm DE este estudio	Tasa de referencia	Fuente de emisión sugerida	Referencia
I123cdP/ (I123cdP + BghiP)	0.41	0.40 \pm 0.04	< 0.2	Petrogénico	Yunker <i>et al.</i> (2002)
			0.2-0.5	Combustión de combustibles petrogénicos	Yunker <i>et al.</i> (2002)
			>0.5	Combustión de pastizales, madera y carbón	Yunker <i>et al.</i> (2002)
			0.37	Diésel	Ströher <i>et al.</i> (2007)
BbF/BkF	1.79	1.82 \pm 0.29	0.33 \pm 0.02	Diésel	Valle-Hernández (2014)
			> 0.5	Diésel	(Park <i>et al.</i> 2002)
BaA/ (BaA + Cris)	0.39	0.37 \pm 0.07	1.06 \pm 0.11	Diésel	Valle-Hernández (2014)
			>0.35	Emisiones vehiculares	Tobiszewski y Namieśnik (2012)
Flt/Pir	0.91	0.88 \pm 0.13	0.20-0.35	Combustión gasolina	Tobiszewski y Namieśnik (2012)
			<0.20	Petrogénico	Tobiszewski y Namieśnik (2012)
			0.6	Emisiones vehiculares	(Neilson 1998)

RESULTADOS

BaP/ (BaP + BeP)	0.47	0.46±0.06	~0.5 <0.5	Partículas frescas Fotolisis	Tobiszewski y Namieśnik (2012) Tobiszewski y Namieśnik (2012)
BaP/I123cdP	0.78	0.86 ± 0.23, Nov-16 a Mar-17 0.96 ± 0.21, Dic 16 0.78 ± 0.10, Ene 17 0.95 ± 0.30, Feb 17 0.68 ± 0.07, Mar 17	1.0 <1.0	Diésel Foto oxidación	Sicre <i>et al.</i> (1987) Nielsen (1988)
Flt/ (Flt + Pir)	0.48	0.47±0.04	<0.5 >0.5	Emisiones de gasolina Emisiones de diésel	Tobiszewski y Namieśnik (2012) Tobiszewski y Namieśnik (2012)
I123cdP/BghiP	0.71	0.69±0.09	< 0.4	Gasolina	(Caricchia <i>et al.</i> (1999)
BghiP/I123cdP	1.42	1.49±0.27	2.05±0.97	Diésel	Valle-Hernández (2014)
(BbF + BkF) /BghiP	1.20	1.21±0.16	1.6 2.00±0.43	Diésel Diésel	Westerholm <i>et al.</i> (1991) Valle-Hernández (2014)
BaP/BghiP	0.43	0.42±0.08	<0.6 >0.6 0.46-0.81	Emisiones no vehiculares Emisiones vehiculares Diésel	Katsoyiannis <i>et al.</i> (2007) Katsoyiannis <i>et al.</i> (2007) Westerholm <i>et al.</i> (1991)

BaP - benzo[a]pireno, BghiP - benzo[ghi]perileno, I123cdP – indeno[1,2,3-cd]pireno, BbF – benzo[b]fluoranteno, BkF – benzo[k]fluoranteno, Cris – Criseno, BeP - benzo[e]pireno, Flt – Fluoranteno, Pir – Pireno. BaA- Benzo[a]antraceno.

RESULTADOS

6.2 Determinación de HAP con alta resolución temporal “Método on-line”

Simultáneamente a las colectas de $PM_{2.5}$ y la determinación de los HAP en los filtros, se realizaron mediciones con el PAS 2000, para cuantificar HAP totales en tiempo real (on-line). La **tabla XVII** y la **figura 28** muestran la concentración determinada durante noviembre 2016 a marzo 2017. En este caso, las concentraciones se reportan en ng/m^3 a diferencia de los HAP determinados con CG-EM, que se describieron en pg/m^3 .

Tabla XVII. Valores de HAP total en ($ng\ m^{-3}$) obtenidos por PAS 2000, N=26.

Día	Promedio	DE	Mediana	Percentil 5%	Percentil 95%
24-nov-16	32	14	29	17	61
29-nov-16	59	50	39	16	176
2-dic-16	78	61	62	17	206
5-dic-16	46	45	24	14	152
8-dic-16	59	48	41	17	186
14-dic-16	40	27	28	16	91
10-ene-17	61	42	49	19	157
13-ene-17	54	47	42	18	172
16-ene-17	36	26	28	15	116
19-ene-17	58	49	38	15	172
22-ene-17	29	14	22	13	54
25-ene-17	36	30	27	15	93
31-ene-17	39	41	25	15	164
3-feb-17	33	34	21	15	148
6-feb-17	24	14	19	13	58
9-feb-17	29	28	19	15	102
12-feb-17	22	10	20	12	40
15-feb-17	30	20	21	14	79
18-feb-17	41	23	36	14	91

RESULTADOS

21-feb-17	29	12	25	17	55
24-feb-17	37	34	25	17	139
27-feb-17	39	39	23	14	133
2-mar-17	19	5	18	13	31
5-mar-17	18	6	16	13	32
8-mar-17	22	9	21	13	43
11-mar-17	24	13	19	12	54

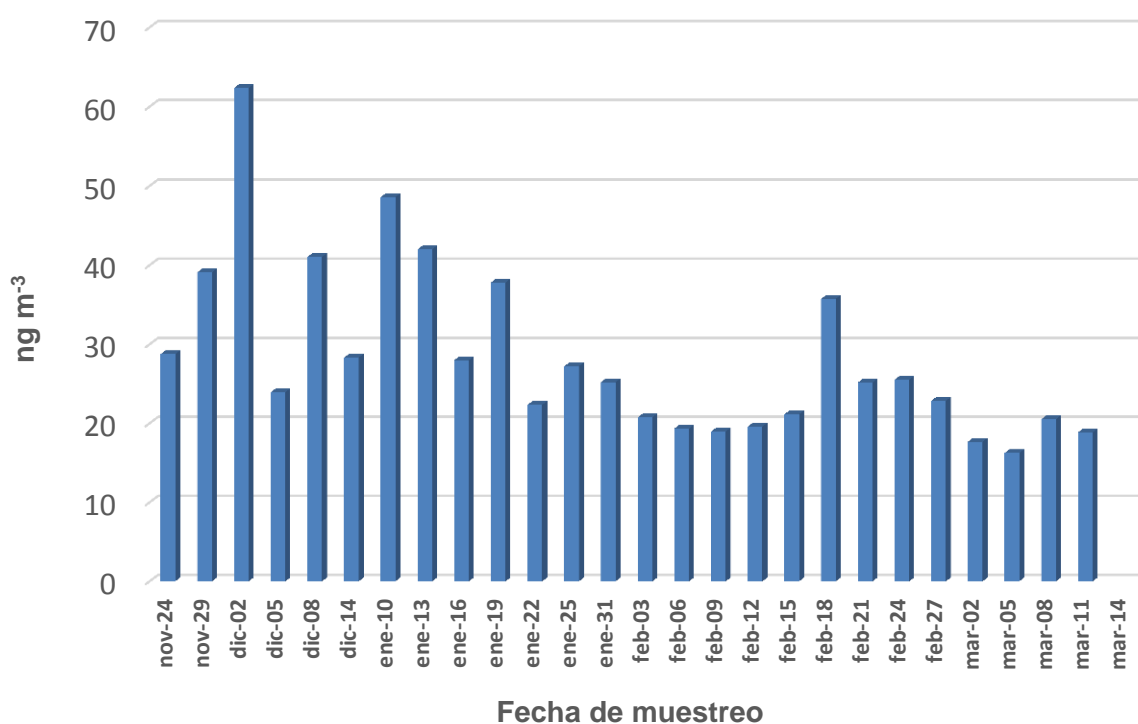


Figura 28. Variación temporal de la suma de HAP en ng m^{-3} , en el suroeste de la Ciudad de México, analizados con PAS 2000, N=26.

Similar al comportamiento de HAP determinados con CG-EM, la lectura por el PAS 2000 indica que la menor concentración de HAP fue marzo 2017, siendo diciembre el de mayor concentración ($p < 0.01$), contrario a enero como lo sugirió el análisis por CG-EM (**Figura 29**).

RESULTADOS

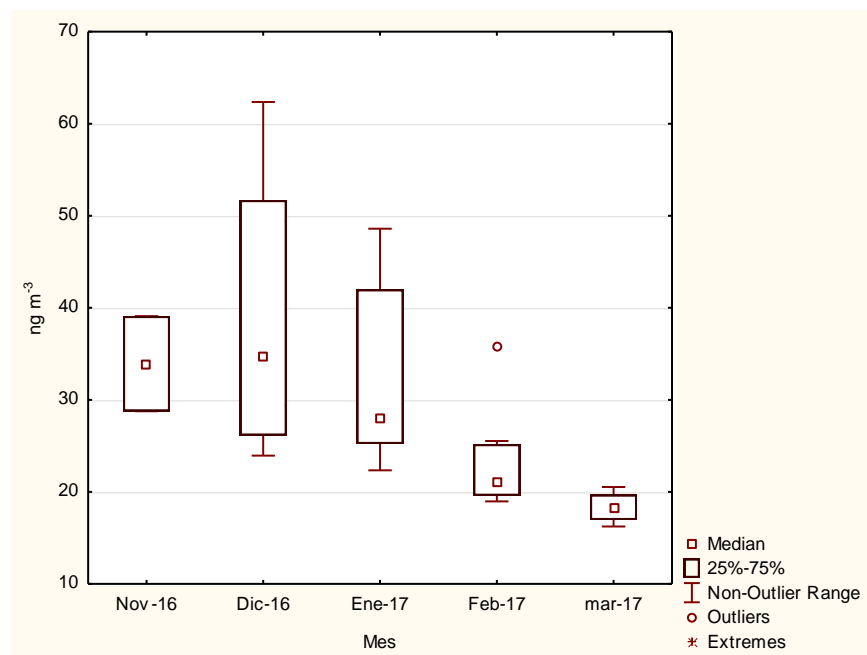


Figura 29. Comparación de las concentraciones de HAP entre meses: noviembre 2016 a marzo 2017. KW, $p < 0.01$, $N = 26$.

6.2.1 Correlación de HAP (PAS 2000) vs contaminantes criterio

La correlación HAP-PAS 2000 vs contaminantes criterio fue similar a la de HAP-CG-EM vs contaminantes criterio, siendo evidente la asociación con aquellos contaminantes originados por la combustión incompleta (**Tabla XVIII, figura 30**).

En este caso, tampoco hubo correlación significativa entre HAP-PAS 2000 vs SO_2 y $\text{PM}_{2.5}$, indicando diferentes fuentes de emisión. Sin embargo, en el caso del O_3 , se observó una correlación negativa significativa. Esto indicaría foto degradación de HAP en fase gaseosa, sin embargo, de acuerdo con el fundamento del PAS 2000, esta técnica únicamente mide HAP en fase particulada.

RESULTADOS

Tabla XVIII. Coeficientes de correlación de Spearman (N=26) entre la mediana de HAP obtenida por PAS 2000 vs las medianas de los contaminantes criterio, CO, NO_x, NO, PM_{2.5}, O₃ y SO₂. Los valores en color rojo fueron significativos a p<0.05.

Contaminantes criterio	Mediana HAP
CO	0.578
NO	0.779
NO ₂	0.003
NO _x	0.724
O ₃	-0.801
PM _{2.5}	-0.361
SO ₂	-0.002

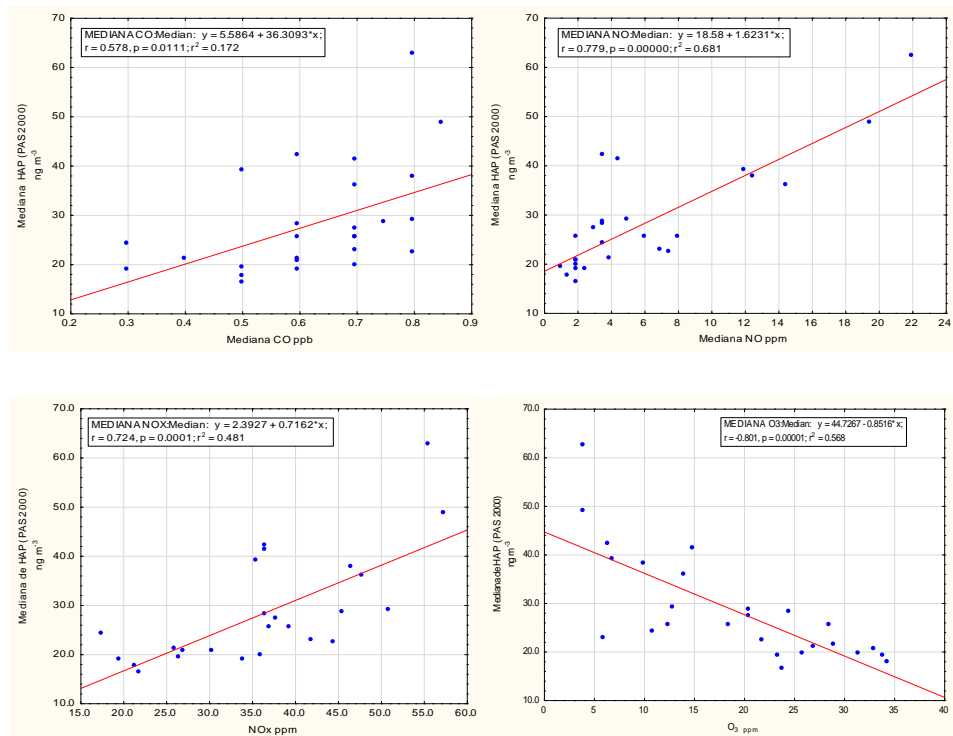


Figura 30. Correlaciones entre algunos HAP-PAS-2000 vs contaminantes criterio, N=26.

RESULTADOS

6.2.2 Correlación de HAP-PAS 2000 vs parámetros meteorológicos

Al igual que con los HAP determinados por CG-EM, la única variable meteorológica con efectos depuradores fue la velocidad del viento (**Tabla XIX, Figura 31**).

Tabla XIX. Coeficientes de correlación de Spearman (N=26) entre la mediana de HAP obtenida por PAS 2000 vs las medianas de parámetros meteorológicos. Los valores en color rojo fueron significativos a $p < 0.005$

Parámetros meteorológicos	Mediana de HAP
Temperatura (°C)	-0.203
Humedad relativa (%)	0.119
Velocidad de viento ($m s^{-1}$)	-0.710

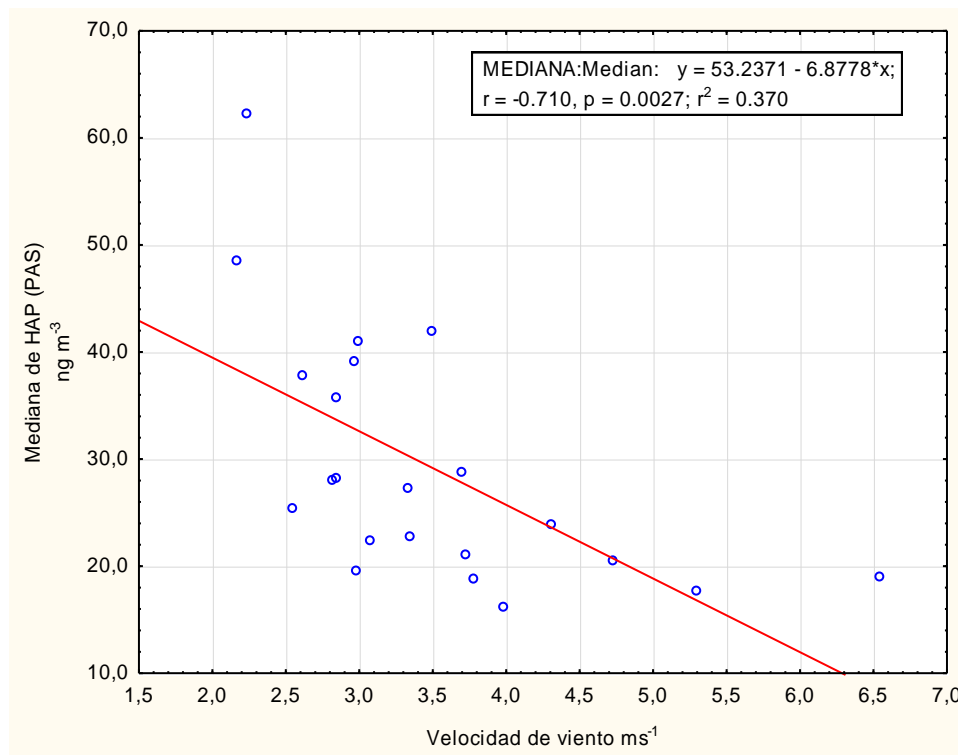


Figura 31. Correlaciones entre HAP-PAS-2000 vs velocidad del viento, N=26.

RESULTADOS

6.3 Comparación de resultados: HAP-CG-EM (off-line) vs HAP-PAS 2000 (on-line)

Se llevó a cabo la comparación de las concentraciones de HAP entre la técnica de referencia por CG-EM (off-line) y la técnica en tiempo continuo PAS 2000 (on-line). La **tabla XX** muestra que el PAS 2000 sobrestima la concentración de HAP entre 5 y 8 veces la determinada por CG-EM. La mayor sobreestimación (entre 6 y 12 veces) se observó para aquellos HAP ≥ 228 g mol⁻¹, presentes en la fase particulada. Esto sugiere que el PAS 2000 no es una técnica específica para medir HAP y que pudiera estar detectando otras sustancias a las que también responda el PAS con energías de ionización en fase particulada < 6 eV.

Tabla XX. Comparación de HAP (ng m⁻³) determinados por CG-EM (off-line) y por PAS-2000 (on-line).

Mes /año	HAP-CG-EM (off-line)			HAP- PAS 2000 (on-line)		PAS 2000/CG-EM		
	HAP < 228 g/mol ^{a,*}	HAP \geq 228 g/mol ^a	HAP total ^a	Prom	Med	HAP < 228 g/mol ^{a,*}	HAP \geq 228 g/mol ^a	HAP total ^a
Nov/16	1.6	2.8	4.3	45	34	21	12	8
Dic/16	1.8	3.4	5.2	56	39	22	11	8
Ene/17	2.1	4.1	6.3	47	36	17	8	6
Feb/17	1.2	3.2	4.4	30	20	17	6	5
Mar/17	0.6	1.6	2.2	21	18	30	11	8
Nov/16-Mar/17	1.5	3.2	4.7	34	26	17	8	6

Se utilizaron las medianas del PAS2000, para calcular el cociente: PAS 2000/CG-EM, Prom – Promedio, Med – Mediana, ^a - Suma, * - Sin naftaleno

Por otra parte, se realizó el análisis de correlación entre las dos técnicas utilizadas. La **tabla XXI** muestra que las correlaciones más altas se presentaron con los HAP de mayor peso molecular. Es decir, con aquellos presentes en la fase particulada del aerosol. Lo que es consistente con el principio de medición del

RESULTADOS

PAS 2000. La **figura 32**, muestra correlaciones con HAP representativos de 3 anillos (fenantreno), 4 anillos (fluoranteno y criseno), 5 anillos (benzo[a]pireno) y 6 anillos (benzo[ghi]perileno).

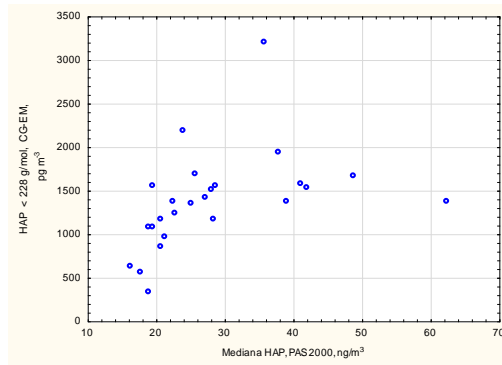
Tabla XXI. Correlación de HAP por CG-EM vs mediana de HAP por PAS 2000, N=26

N°	HAP	r
1	Fenantreno	0.108
2	Antraceno	0.430
3	2-Metilantraceno	0.200
4	1-Metilantraceno	0.357
5	4,5-Metilenfenantreno	0.999
6	9-Metilantraceno	0.209
7	3,6-Dimetilfenantreno	0.006
8	Fluoranteno	<i>0.622</i>
9	Pireno	<i>0.765</i>
10	Reteno	-0.241
11	Benzo[a]fluoreno	0.999
12	Benzo[a]antraceno	<i>0.718</i>
13	Trifenileno	0.174
14	Criseno	<i>0.881</i>
15	Cicloenta[c,d]pireno	<i>0.622</i>
16	5-Metilcriseno	0.800
17	Benzo[b]fluoranteno	<i>0.719</i>
18	Benzo[k]fluoranteno	<i>0.694</i>
19	Benzo[j]fluoranteno	<i>0.758</i>
20	Benzo[e]pireno	<i>0.721</i>
21	Benzo[a]pireno	<i>0.805</i>
22	Indeno[1,2,3-cd]pireno	<i>0.768</i>
23	Benzo[ghi]perileno	<i>0.796</i>
	Suma HAP < 228 g mol ⁻¹ (Sin Naf)	<i>0.660</i>
	Suma de HAP ≥ 228 g mol ⁻¹	<i>0.764</i>
	Suma total de HAP g mol ⁻¹ (Sin Naf)	<i>0.768</i>

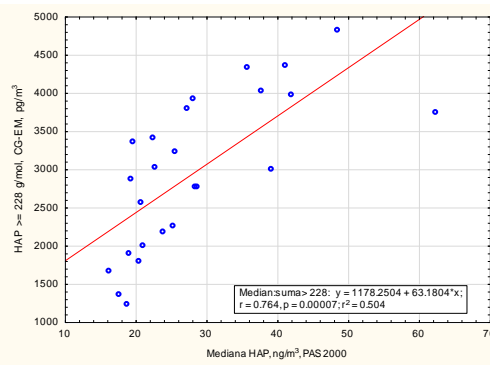
s/Naf – Sin naftaleno.

RESULTADOS

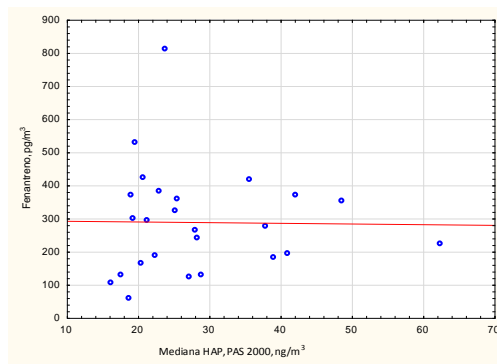
HAP < 228 g mol⁻¹



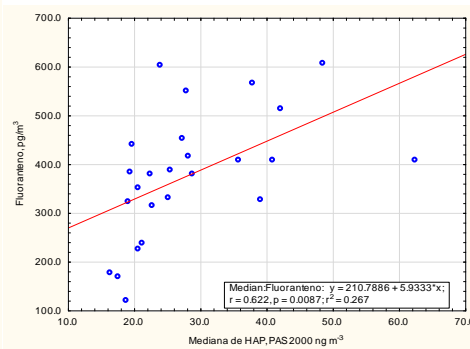
HAP ≥ 228 g mol⁻¹



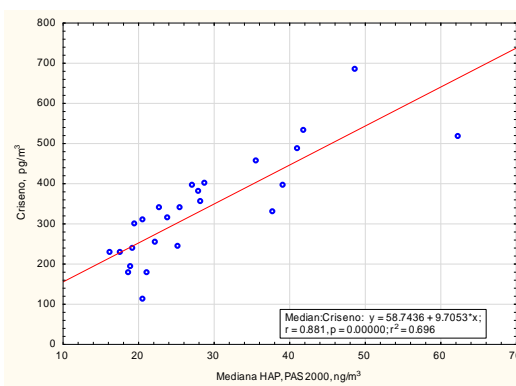
Fenantreno (3 anillos)



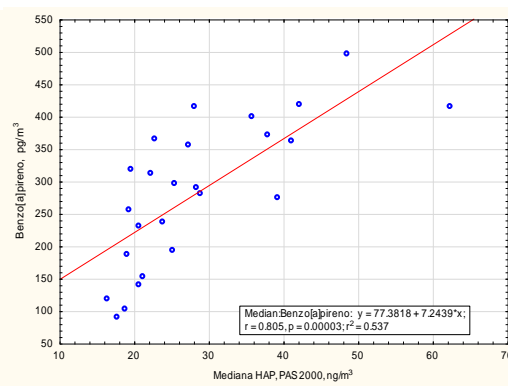
Fluoranteno (4 anillos)



Criseno (4 anillos)



Benzo[a]pireno (5 anillos)



[Continuación]

RESULTADOS

[Continuación]

Benzo[ghi]perileno (6 anillos)

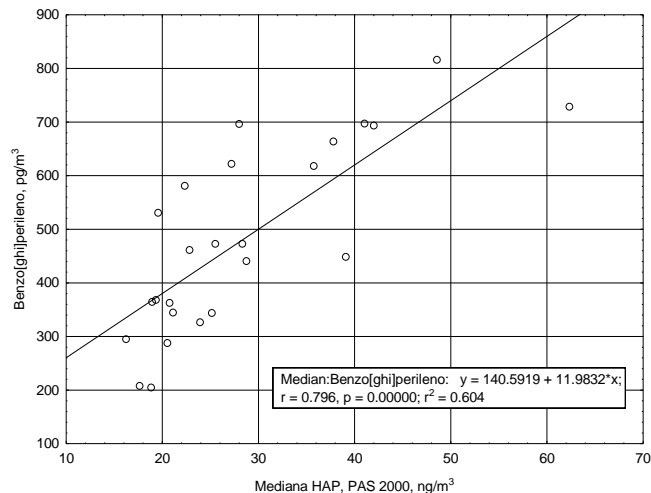


Figura 32. Correlación entre las medianas de los HAP obtenidos del PAS-2000 vs. HAP individuales específicos, con diferente número de anillos aromáticos. Se indican los modelos de regresión para cada HAP, excepto para el fenantreno. Se debe considerar que, en las gráficas, se muestran los coeficientes de correlación de Pearson, que puede diferir a los de Spearman de la **tabla XXI**, N=26.

El análisis muestra que, aunque el PAS 2000 sobreestima la concentración de HAP $\geq 228 \text{ g mol}^{-1}$ determinados por CG-EM, podría ser utilizado como una técnica para estimar HAP individuales en fase particulada, no así para aquellos HAP $< 228 \text{ g mol}^{-1}$, distribuidos entre las fases gas y partículas, o bien mayoritariamente presentes en fase gas. Las gráficas de la **figura 32**, muestran los modelos de regresión lineal que podrían ser empleados para realizar dicha estimación. Excepto para fenantreno cuyo comportamiento no fue lineal.

6.4 Comparación de la concentración de HAP obtenida por CG-EM y por PAS 2000, con respecto a otros estudios

Algunos autores han utilizado ambas tecnologías para determinar HAP en diferentes fuentes de emisión. Tang *et al.* (2001) determinaron HAP por PAS 2000 y GC-EM en las emisiones de la combustión incompleta de diésel de autobuses 6V92. Las concentraciones de HAP por PAS 2000 sobrestimaron de 3 a 6 veces aquellas determinadas por CG-EM (**Tabla XXII**). La falta de correlación específica entre ambos métodos no se pudo justificar en este estudio. De acuerdo con estos autores, el PAS 2000 puede ser una herramienta semicuantitativa para la estimación de la concentración de HAP debido a la variabilidad de la respuesta con respecto a la composición de HAP y al tamaño de la partícula. Además, la calibración del equipo es difícil e incierta ya que las diferentes especies de HAP presentan diferentes potenciales de ionización.

Sin embargo, mediciones en la UAM-Iztapalapa en la Ciudad de México, mostraron que la concentración de HAP obtenidas por ambas técnicas (PAS 2000 y CG-EM) fueron del mismo orden de magnitud (Marr *et al.* 2006).

Los dos estudios anteriores explican que el realizar la especiación química del material particulado sobre filtros, implica algunas desventajas como la pérdida de los analitos debido a su volatilización y la posibilidad de presentarse reacciones de degradación.

Velasco *et al.* (2004) presentaron valores únicamente por PAS 2000 de la concentración total de HAP en diferentes ambientes, tanto en interiores (residencias, restaurantes, oficinas, estacionamiento, etc.) como en exteriores (estaciones de autobuses, carreteras con alta afluencia de automóviles, calles y avenidas, etc.) localizados alrededor de la Ciudad de México. Los autores observaron altas concentraciones de HAP en ambientes exteriores como la estación de autobuses en el Toreo e Indios Verdes con respecto a zonas interiores, excepto en estacionamientos, donde superaron los 800 ng m^{-3} debido, probablemente a la falta de ventilación

RESULTADOS

Tabla XXII. Comparación de HAP por CG-EM y por PAS obtenidos en este estudio con respecto a otros estudios.

Análisis	Lugar de muestreo	Tiempo de muestreo	Unidades	CG-EM	PAS	PAS/CG-EM
Fuentes y transformación de HAP en la Ciudad de México (Marr <i>et al.</i> 2006)	UAM-Iztapalapa	7:00-11:00	ng/m ⁻³	55	95	1.7
		11:00-16:00		6	3	0.5
		16:00-21:00		8	6	0.8
		21:00-7:00		27	26	1.0
Monitoreo de HAP de vehículos de diésel por PAS (Tang <i>et al.</i> 2001)	Autobuses de diésel con combustible de azufre (300ppm) con silenciador		µg/millas	521	2968	5.7
	Autobuses de diésel con combustible de azufre (300 ppm) con trampa regeneradora		µg/millas	20	60	3
HAP en diferentes ambientes de la Ciudad de México (Velasco <i>et al.</i> 2004)	Estación de autobuses:		ng/m ⁻³			
	-Indios Verdes	15:36–14:01		n.r.	400	n.r.
	-Toreo	17:30–17:51		n.r.	600	n.r.
	Interiores:					
	-Oficinas	13:34–14:52		n.r.	<50	n.r.
	-Residencias	Variable		n.r.	50	n.r.
	Avenidas:					
	-Universidad	11:13–11:25		n.r.	150	n.r.
-Miguel Ángel de Quevedo	14:10–14:30	n.r.	160	n.r.		
-Tlalpan Sur	11:17–11:48	n.r.	50	n.r.		
- Eje 5 Sur	18:40–18:50	n.r.	300	n.r.		

n.r.- no reportado

RESULTADOS

Las avenidas Universidad y Miguel Ángel de Quevedo se encuentran al sur de la Ciudad alrededor del sitio de muestreo. Las concentraciones determinadas por PAS en el año 2004 fueron 3 veces mayores a la observada por el PAS 2000 en este estudio. Una probable explicación se debe a las condiciones de los lugares de muestreo, ya que, en nuestro estudio, las mediciones fueron perimetrales, mientras que en ambas Avenidas fueron a nivel del suelo.

CONCLUSIONES

7 CONCLUSIONES

- Se determinaron HAP por dos técnicas de análisis: una fuera de línea (off line) utilizando CG-EM y la otra en línea (on line), usando PAS-2000.
- La técnica fuera de línea cuantificó 24 de 32 HAP analizados en PM_{2.5}. Fue selectiva y eficiente, con recuperaciones entre 74.6 ± 14.3% y 98.5 ± 26.3% (excepto naftaleno).
- Se utilizó el método de dilución isotópica para cuantificar HAP en PM_{2.5}, sin embargo, se realizaron curvas de calibración (CC) para mostrar linealidad en la respuesta del CG-EM a 16 HAP. Se obtuvieron coeficientes de determinación $r^2 \geq 0.985$ y límites de detección instrumental entre 0.4 (naftaleno) y 14.5 (acenaftileno) pg/μL.
- La variabilidad de la concentración de los HAP entre los muestreos de PM_{2.5} fue < 20% en cinco de los siete experimentos.
- Los HAP más abundantes fueron, benzo[*ghi*]perileno, pireno, fluoranteno, benzo[*b*]fluoranteno, criseno, indeno[1,2,3-*cd*]pireno y benzo[*e*]pireno. los cuales son marcadores de combustión incompleta de combustibles fósiles (diésel y gasolina).
- La presencia de reteno durante enero indica la quema de biomasa en los alrededores a la zona de muestreo.
- Las tasas de diagnóstico entre HAP, mostraron que las principales fuentes de emisión de HAP, fueron las vehiculares con influencia de aquellas por combustión a diésel.
- El PAS 2000, no fue selectivo y sobrestimó las concentraciones de HAP totales determinados por CG-EM entre 5 y 8 veces.
- La variación estacional de HAP mostró mayores concentraciones en diciembre 2016 y enero 2017 (secas frías) y las menores en marzo 2017 (secas calientes).
- Los HAP determinados con ambas técnicas mostraron correlaciones significativas > 0.5 con CO y NO, mientras que con PM_{2.5} y SO₂ no fueron

CONCLUSIONES

significativas. Sugiriendo la emisión de HAP por fuentes de combustión de combustibles fósiles y no industriales.

- Los HAP determinados por CG-EM no mostraron correlación con el ozono, sin embargo, los analizados por PAS-2000 si mostraron correlación inversa significativa.
- El viento fue el único parámetro meteorológico que mostró correlación negativa significativa con los HAP determinados por ambas técnicas.
- El PAS-2000 se puede utilizar para estimar la concentración de HAP $> 228 \text{ g mol}^{-1}$, debido a la correlación > 0.7 significativa entre ambas técnicas.
- Los resultados muestran que el análisis off-line por CG-EM puede corregir las concentraciones de HAP en partículas atmosféricas determinadas on-line por PAS-2000.

8 APENDICE A. Curvas de calibración de HAP

Las curvas de calibración se construyeron con 7 diluciones de 16 HAP con concentraciones de 500, 250, 125, 63, 31, 15 y 6 $\text{pg } \mu\text{L}^{-1}$ y 6 estándares internos (**Tabla VIII**) (5 HAP fluorados a 50 $\text{pg } \mu\text{L}^{-1}$ y el 9-Fluorobenzo[*k*]fluoranteno a 25 $\text{pg } \mu\text{L}^{-1}$).

A partir de una disolución madre de 200 $\text{ng } \mu\text{L}^{-1}$, se preparó una disolución de trabajo (DT1) a 2.5 $\text{ng } \mu\text{L}^{-1}$. De la DT1 se hicieron cuatro diluciones, tomando cuatro alícuotas. Tres de ellas (200, 100 y 50 μL) se llevaron a 1 mL, mientras que la cuarta (50 μL), se ajustó a un volumen de 2 mL. Con ello, se obtuvieron cuatro concentraciones: 500, 250, 125 y 63 $\text{pg } \mu\text{L}^{-1}$. De la concentración a 63 $\text{pg } \mu\text{L}^{-1}$, se tomaron alícuotas de 500, 250 y 100 μL , que se llevaron a 1 mL. Con ello, se obtuvieron los últimos tres niveles de concentración de la curva de calibración: 31, 16 y 6 $\text{pg } \mu\text{L}^{-1}$. Las 7 diluciones se inyectaron por duplicado en el CG-EM en modo "SIM" con las condiciones descritas en la **tabla X**.

RECOMENDACIONES

9 RECOMENDACIONES

- Llevar a cabo la cuantificación de aquellos HAP en $PM_{2.5}$ que no cuenten con sus deuterados basada en curvas de calibración y porcentajes de recuperación.
- Obtener el promedio y la desviación estándar de las tasas calculadas entre las áreas de los principales fragmentos de los HAP, para usarlo como un criterio adicional de identificación.
- Estudiar con mayor detalle la correlación entre HAP y O_3 , debido a que existe discrepancia entre los resultados de mostrados por CG-EM y el PAS-2000.

10 BIBLIOGRAFIA

- Abdel-Shafy H., Mansour M. (2016). A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. *Egyptian Journal of Petroleum*. 25, 107-123.
- Agnesod G., De Maria R., Fontana M., Zublena M. (1996). Determination of PAH in airborne particulate: comparison between off-line sample techniques and automatic analyzer based on a photoelectric aerosol sensor. *Science of the Total Environment*. 190, 443-449.
- Amador-Muñoz, O. Santos-Medina G.L., Jazcilevich-Diamant A., Valle-Hernández B.L. (2014a). Celda de extracción a microescala, asistida por ultrasonido, con y sin reflujos, 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. Vázquez-Santiago J., Jazcilevich-Diamant A., Santos-Medina G.L., Valle-Hernández B.L. (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.
- Arruti A., Fernández-Olmo I., Irabien A. (2012). Evaluation of the urban / rural particle-bound PAH and PCB level in the northern Spain (Cantabria region). *Environmental Monitoring and Assessment*. 184, 6513-6526.
- Asbach C., Alexander C., Clavaguera S., Dahmann D., Dozol H., Faure B., Fierz M., Fontana L., Iavicoli I., Kaminski H., MacCalman L., Meyer-Plath A., Simonow B., Van Tongeren M., Todea A. (2017). Review of measurement techniques and methods for assessing personal exposure to airborne nanomaterials work places. *Science of the Total Environment*. 603, 793-806.

BIBLIOGRAFIA

- Baron P., Willeke K. (2001). Aerosol measurement. Principles, techniques and applications. 2nd Ed., Wiley Interscience.
- Berglund M. (2006). Introduction to isotope dilution mass spectrometry (IDMS). Handbook of stable isotope analytical techniques, Vol. 1, 820-834.
- Boden A.R. y Reiner E.J. (2004). Development of an isotope-dilution gas chromatographic-mass spectrometric method for analysis of polycyclic aromatic compounds in environmental matrices. *Polycyclic Aromatic Compounds*. 24, 309-323.
- Brauer M., Amann M., Burnett R., Cohen A., Dentener F., Ezzati M., Henderson S., Krzyzanowski M., Martin R., Van Dingenen R., Van Donkelaar A., Thurston G. (2012). Exposure assessment for estimation of the global burden of disease attributable to outdoor air pollution. *Environmental Science & Technology* 46, 652–660.
- Burden of Disease from Ambient and Household Air Pollution. Available online: http://who.int/phe/health_topics/outdoorair/databases/en/ (revisado enero 20, 2018).
- Burtscher H., Schmidt-Ott A. (1986). The chemical response of the photo-electric aerosol sensor (PAS) to different aerosol systems. *Journal of Aerosol Science*. 17, 705-714.
- Castro T., Peralta O., Salcedo D., Santos J., Saavedra M., Espinosa M.L., Salcedo A., Celada-Murillo A., Carreón-Sierra S., Álvarez-Ospina H., Carabali G., Barrera V., Madronich S. (2017). Water-soluble inorganic ions of size-differentiated atmospheric particles from a suburban site of Mexico City. *Journal of Atmospheric Chemistry*. 75, 155–159.

BIBLIOGRAFIA

- Caricchia A., Chiavarini S., Pezza M. (1999). Polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmospheric particulate matter in the city of Naples (Italy). *Atmospheric Environment*. 33, 3731–3738.
- Choi N., Lee S., Lee J., Jung C., Kim Y. (2016). Speciation and source identification of organic compounds in PM₁₀ over Seoul, South Korea. *Chemosphere*. 144, 1589-1596.
- Chow J., Watson J., Edgerton S., Vega E. (2002). Chemical composition of PM_{2.5} and PM₁₀ in Mexico City during winter 1997. *Science of the Total Environment*. 287, 177-201.
- Chow J., Lowenthal D., Chen A., Wang X., Watson J. (2015). Mass reconstruction methods for PM_{2.5}: a review. *Air Quality Atmosphere and Health*. 8, 243–263
- Correia A., Pope III C., Dockery D., Wang Y., Ezzati M., Dominici F. (2013). The effect of air pollution control on life expectancy in the United States: an analysis of 545 us counties for the period 2000 to 2007. *Epidemiology*. 24, 23–31
- Cropper P., Overson D., Cary R., Eatough D., Chow J., Hansen J. (2017). Development of the GC-MS organic aerosol monitor (GC-MS OAM) for in-field detection of particulate organic compounds. *Atmospheric Environment*. 169, 258-266.
- Da Silva D., Bicego M. (2010). Polycyclic aromatic hydrocarbons and petroleum biomarkers in Sao Sebastiao Channel, Brazil: assessment of petroleum contamination. *Marine Environmental Research*. 69, 277-286.
- Disodado-Martínez A. Evaluación de una tecnología mexicana patentada para extraer hidrocarburos aromáticos policíclicos y ftalatos de partículas

BIBLIOGRAFIA

- suspendidas en el aire. Tesis de licenciatura, Facultad de Química, UNAM. En prensa.
- Dunbar J., Lin C., Vergucht I., Wong J., Durant J. (2001). Estimation the contributions of mobile sources of PAH to urban air real time PAH monitoring. *Science of the Total Environment*. 279, 1-19.
- Domingo J., Nadal M. (2015). Human dietary exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: A review of the scientific literature. *Food and Chemical Toxicology*. 86, 144-153.
- Elmes M., Gasparon M. (2017). Sampling and single particle analysis for the chemical characterization of fine atmospheric particulate: A review. *Journal of Environmental Management*. 202, 137-150.
- Eun-A Kim. (2017). Particulate Matter (Fine Particle) and urologic diseases. *International Neurology*. 21, 155-162.
- Fang G., Wu Y., Chen M., Ho T., Huang S., Rau J. (2004). Polycyclic aromatic hydrocarbons study in Taichung, Taiwan, during 2002–2003. *Atmospheric Environment*. 38, 3385–3391.
- Feilberg P., Poulsen M., Nielsen T., Skov H. (2001) Occurrence and sources of particulate nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air in Denmark. *Atmospheric Environment*. 35, 353-366.
- Finlayson-Pitts J. B., Pitts N. J. (1986). *Atmospheric chemistry; fundamental and experimental techniques*. Wiley, Nueva York.
- Forbes P. (2015). Perspectives on the monitoring of air pollutants. *Comprehensive Analytical Chemistry*. 70, 3-9
- Franchini M., Mannucci P. (2011). Thrombogenicity and cardiovascular effects of ambient air pollution. *Blood*. 118, 2405-2412.

BIBLIOGRAFIA

- Galarneau E. (2008). Source specificity and atmospheric processing of airborne PAHs: implications for source apportionment. *Atmospheric Environment*. 42, 8139-8149.
- Guaita R, Pichiule M., Maté T., Linares C., Díaz J. (2011). Short-term impact of particulate matter (PM_{2.5}) on respiratory mortality in Madrid. *International Journal of Environmental Health Research*. 21, 260–274.
- Guo H., Lee S., Ho K., Wang X., Zou S. (2003). Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air of Hong Kong. *Atmospheric Environment*. 37, 5307–5317.
- Hasheminassab S., Daher N., Schauer J., Sioutas C. (2013). Source apportionment and organic compound characterization of ambient ultrafine particulate matter (PM) in the Los Angeles Basin. *Atmospheric Environment*. 79, 529–539.
- Harrison R., Smith D., Luhana L. (1996). Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham, UK. *Environmental Science & Technology*. 30, 825–832.
- Hoshiko T., Yamamoto K., Nakajima F., Prueksasit T. (2012). Temporal variation of particle size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons at different roadside air environments in Bangkok, Thailand. En: *Atmospheric Aerosols* (Hayder Abdul-Razzak Ed.) Intech Open, Cap. 2, 29-46.
- IARC. (2010). International Agency for Research on Cancer. Some non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons and some related exposures, *Monogr Eval Carcinog Risk Hum*. 92, 765-771.
- Kavouras I., Koutrakis P., Tsapakis M., Lagoudaki E., Euripides G., Stephanou D., Oyola, P. (2001). Source apportionment of urban particulate aliphatic and

BIBLIOGRAFIA

- polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) using multivariate methods. *Environmental Science & Technology*. 35, 2288–2294.
- Kim K.H., Kabir E., Kabir S. (2015). A review on the human health impact of airborne particulate matter. *Environment International*. 74, 136-143.
- Kim K.H, Jahan S., Kabir E., Brow, R. (2013). A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects. *Environment International*. 60, 71-80.
- Laj P., Klausen J., Bilde M., Plaß-Duelmer C., Pappalardo G., Clerbaux C., Baltensperger U., Hjorth J., Simpson D., Reimann S. (2009). Measuring atmospheric composition change. *Atmospheric Environment*. 43, 5351-5414.
- Lee S., Allen H. (2012). Analytical measurements of atmospheric urban aerosol. *Analytical Chemistry*. 84, 1196-1201.
- Li Y., Sun Y., Zhang Q., Li X., Li M., Zhou Z., Chan C. (2017). Real-time chemical characterization of atmospheric particulate matter in China: A review. *Atmospheric Environment*. 58, 270-304.
- Mackay D., Shiu W., Ma K., Lee S. (2006). *Handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals*. CRC Press.
- Mannuccio P., Franchini M. (2017). Health effects of ambient air pollution in developing countries. *Environmental Research and Public Health*. 14, 1-8.
- Marr L. C. Dzepina K., Jimenez J.L., Reisen F., Bethel H.L., Arey J., Gaffney J.S., Marley N.A., Molina L.T., Molina M.J. (2006). Sources and transformations of particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in México City. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 6, 1733-1745.
- Martinelli N. Olivieri O., Girelli D. (2013). Air particulate matter and cardiovascular disease: A narrative review. *European Journal of Internal Medicine*. 24, 295-302.

BIBLIOGRAFIA

- Matter D., Mohr M., Fendel W., Schmidt-Ott A., Burtscher H. (1995). Multiple wavelength aerosol photoemission by excimer lamps. *Journal of Aerosol Science*. 26, 1101-1115.
- Masih J. Singhvi R., Kumar K., Jain V., Taneja A. (2012). Seasonal variation and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in indoor and outdoor air in a semi-arid tract of Northern India. *Aerosol and Air Quality Research*. 12, 515-525.
- Meister K., Johansson C., Forsberg B. (2012). Estimated short-term effects of coarse particles on daily mortality in Stockholm, Sweden. *Environment Health Perspective*. 43, 1–6.
- Miller J.C. y Miller J.N. (2002). *Statistics for analytical chemistry*, 3a, Ed., Ellis Horwood PTR, Prentice Hall, New York, 223 p.
- Mostert M., Ayoko G., Kokot S. (2010). Application of chemometrics to analysis of soil pollutants. *Trends in Analytical Chemistry*. 29, 430-435.
- Mukkerjee A., Agrawal M. (2017). World air particulate matter: sources, distribution and health effects. *Environmental Chemistry Letters*. 15, 283-309
- Neilson A.H. (1998). *PAHs and related compounds*. Springer, Berlin.
- Nielsen T. (1984). Reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons towards nitrating species. *Environment Science & Technology* 18, 157-163.
- Nielsen T. (1988). The decay of benzo[a]pyrene and ciclopenteno[cd]pyrene in the atmosphere. *Atmospheric Environment*. 22, 2249-2254.
- Niessner R. (1986). The chemical response of the photoelectric aerosol sensor (PAS) to different aerosol systems. *Journal of Aerosol Science*. 17, 705–714
- NIST (2018). Webbook, <https://webbook.nist.gov/chemistry/name-ser/> (revisado mayo 29, 2018)

BIBLIOGRAFIA

NOM-020-SSA1-2014. Norma Oficial Mexicana. Salud ambiental. Valor límite permisible para la concentración de ozono (O_3) en el aire ambiente y criterios para su evaluación. Secretaria de Salud.

NOM-022-SSA1-2010. Norma Oficial Mexicana. Salud ambiental. Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente, con respecto al dióxido de azufre (SO_2). Valor normado para la concentración de dióxido de azufre (SO_2) en el aire ambiente, como medida de protección a la salud de la población. Secretaria de Salud.

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

NOM-023-SSA1-1993. Norma Oficial Mexicana. Salud ambiental. Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente con respecto al bióxido de nitrógeno (NO_2). Valor normado para la concentración de bióxido de nitrógeno (NO_2) en el aire ambiente como medida de protección a la salud de la población. Secretaria de Salud.

NOM-025-SSA1-2014. Norma Oficial Mexicana. Salud ambiental. Valores límites permisibles para la concentración de partículas suspendidas PM_{10} y $PM_{2.5}$ en el aire ambiente y criterios para su evaluación. Secretaria de Salud.

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

BIBLIOGRAFIA

- Olaguer E. (2017). Particulate matter and surface deposition. En: Atmospheric impacts of the oil and gas industry. Cap. 5. 47-53.
- Park S., Kim Y., Kang C. (2002). Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Seoul, Korea. *Atmospheric Environment*. 36, 2917–2924.
- Pérez L., Tobías A., Querol X., Pey J., Alastuey A., Díaz J., Sunyer J. (2012). Saharan dust, particulate matter and cause-specific mortality: a case-crossover study in Barcelona (Spain). *Environment International*. 48, 150–155.
- Pöschl U. (2005). Atmospheric aerosols: Composition, transformation, climate and health effects. *Angew. Chemie. International Edition* 44, 7520–7540.
- Purcaro C., Moret S., Conte S. (2016). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Department of food Science. 406-418.
- Ramdahl T. (1983). Retene – a molecular marker of wood combustion in ambient air. *Nature*. 306, 580-582.
- Ravindra K., Sokhi R., Van Grieken R. (2008). Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environment*. 42, 2895–2921.
- Rodriguez-Gonzalez P., Marchante-Gayón J.M., García-Alonso J.I., Sanz-Medel A. (2005). Isotope dilution analysis for elemental speciation: A tutorial review. *Spectrochimica*. 60, 151-207.
- Samburova, V., Zielinska B., Khlystov A. (2017). Do 16 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons represent PAH air toxicity. *Toxics*. 5, 1-17.
- Samet J., Krewski D. (2007). Health effects associated with exposure to ambient air pollution. *Journal of Toxicology and Environmental Health*. 70, 227–242.
- Samoli E, Peng R., Ramsay T., Pipikou M., Touloumi G., Dominici F., Burnett R., Cohen A., Krewski D., Samet J., Katsouyanni K. (2008). Acute effects of

BIBLIOGRAFIA

- ambient particulate matter on mortality in Europe and North America: results from the Aphenia Study. *Environmental Health Perspective*. 116, 1480–1486.
- Satheesha S.K., Moorthy K. (2005). Radiative effects of natural aerosols: A review. *Atmospheric Environment*. 39, 2089–2110
- Sato N. (1987). Reevaluation of electronic polarization energies in organic molecular crystals. *Chemical Physics*. 115, 269-277.
- Schwarze P.E., Ovreik J., Lag M., Refsnes M., Nafstad P., Hetland R.B., Dybing E. (2006). Particulate matter properties and health effects. Consistency of epidemiological and toxicological studies. *Human and Experimental Toxicology*. 25, 559-579.
- Seki K. (1989). Ionization energies of free molecules and molecular solids. *Molecular Crystals Liquid Crystals*. 171, 255–270,
- Sicre M.A., Marty J.C., Saliot A. (1987). Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the Mediterranean Sea: Occurrence and origin. *Atmospheric Environment*. 21, 2247-2259.
- Sitaras I., Siskos P. (2008). The role of primary and secondary air pollutants in atmospheric pollution: Athens urban area as a case study. *Environmental Chemistry Letters*. 6, 59–69
- Srogi K. (2007). Monitoring of environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review. *Environmental Chemistry Letters*. 5, 169-195.
- Ströher, G., Ré Poppi, N., Raposo, J., Gomes de Sousa, J. (2007) Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by gas chromatography trap tandem mass spectrometry and source identifications by methods of diagnostic ratio in the ambient air of Campo Grande Brazil. *Microchemical Journal*. 86, 112-118.
- Tang S., Johnson R., Lanni T., Webster W., Tagliferro T., Munn J., Barnes C., Barnes D., Newkirk K., Rivendurgh D., Gerrieri D. (2001). Monitoring of PM-

BIBLIOGRAFIA

- bound Aromatic Hydrocarbons from diesel vehicles by Photoelectric Aerosol Sensor (PAS). SAE Technical Papers. 1-27.
- Tobiszewski M., Namiesnik J. (2012). PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environmental Pollution*. 162, 110-119.
- USEPA (1999). Compendium method TO-13A. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air using gas chromatography/mass spectrometry, Center for Environmental Research Information.
- USEPA (2016). Washington, DC: US Environmental Protection Agency; Particulate matter (PM) basics [Internet] [citado 2017 Octubre, 26]. De <https://www.epa.gov/pm-pollution/particulate-matter-pm-basics>.
- USEPA (2017). National Ambient Air Quality Standards for six principal pollutants, <https://www.epa.gov/criteria-air-pollutants/naaqs-table>, verificado junio 20, 2018.
- Valle-Hernández B.L., Amador-Muñoz O., Jazcilevich-Diamant A., Hernández-López A.E., Villalobos-Pietrini R. and González-Oropeza R. (2013). Polycyclic aromatic hydrocarbons in particulate matter emitted by the combustion of diesel and biodiesel. *Combustion Science & Technology* 185, 420-434.
- Valle-Hernández B.L. (2014). Identificación y cuantificación de hidrocarburos aromáticos policíclicos y de sus nitro-derivados en partículas suspendidas emitidas por la combustión de diesel y biodiesel en el sector transporte. Tesis de Doctorado, UNAM, p.112.
- Valavanidis, A., Fiotakis K., Vlachogianni T. (2008). Airborne particulate matter and human health: toxicological assessment and importance of size and composition of particles for oxidative damage and carcinogenic mechanisms. *Journal of Environmental Science and Health Part C Environmental Carcinogenesis & Ecotoxicology Reviews*. 26, 339-362.
- Vega E., Eidels S., Ruiz H., López-Veneroni D., Sosa G., Gonzalez E., Gasca J.,

BIBLIOGRAFIA

- Mora V., Reyes E., Sánchez-Reyna G., Villaseñor R.C., Chow J., Watson J., Edgerton S. (2010). Particulate air pollution in Mexico City: a detailed view. *Aerosol and Air Quality Research*. 10, 193–211.
- Velasco E., Siegmann P., Siegmann H. (2004). Exploratory study of particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in different environments of Mexico City. *Atmospheric Environment*. 38, 4957-4968.
- Wang Z., Chen J., Yang P., Qiao X., Tian F. (2007). Polycyclic aromatic hydrocarbons in Dalian soils: distribution and toxicity assessment. *Journal of Environmental Monitoring*. 9, 199-204.
- Westerholm R., Almén J., Li H. (1991). Chemical and biological characterization of particulate, semivolatile-, and gas-phase-associated compounds in diluted heavy-duty diesel exhausts: a comparison of three different semivolatile-phase samplers. *Environment Science & Technology* 25, 332-338.
- WHO (2000). World Health Organization. Regional Office for Europe. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) en Air Quality Guidelines. Chapter 5.9, 2a Edición, Dinamarca.
- WHO (2014). 7 million deaths annually linked to air pollution. *Cent. Eur. J. Public Health* 22, 53–59.
- WHO (2016a). World Health Organization. WHO global urban ambient air pollution database by World Health Organization http://www.who.int/phe/health_topics/outdoorair/database/cities/en/.
- WHO. (2016b). Health effects of particulate matter. Policy implications for countries in eastern Europe, Caucasus and central Asia. Copenhagen: WHO Regional Office for Europe;
- Wonoroski A., Tardif M., Harnish D., Poole G., Chiu C. (2008). Correction of analytical results for recovery: determination of PAHs in ambient air, soil and

BIBLIOGRAFIA

diesel emission control samples by isotope dilution gas chromatography-mass spectrometry. *Polycyclic Aromatic Compounds*. 26, 313-329

Wyzga R.E., Rohr A.C. (2015). Long-term particulate matter exposure: Attributing health effects to individual PM components. *Air & Waste Management Association*. 65, 523–543.

Yunker M., McDonald R., Vingarzan R., Mitchell R., Goyette D., Sylvestre S. (2002). PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry*. 33, 489-515.

Zhang X.L., Tao S., Liu W., Yang Y., Zuo Q., Liu S.Z. (2005). Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons based on species ratios: a multimedia approach. *Environmental Science & Technology*. 39, 9109-91.

Zheng M., Mulenga M., Reader G.T., Wang M., Ting D., Tjong J. (2008). Biodiesel engine performance and emissions in low temperature combustion. *Fuel*. 87, 714-722.

PRODUCCIÓN CIENTÍFICA GENERADA DEL PROYECTO

Congresos Nacionales

- Martínez-Domínguez Y.M., Raga Graciela., Ladino Luis., Baumgardner Darrel., Amador-Muñoz O. Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos en PM_{2.5} analizados en tiempo continuo y no continuo. XVI Congreso Internacional y XXII Nacional de Ciencias Ambientales. Junio 7-9, 2017. Quintana Roo.
- Martínez-Domínguez Y.M., Raga Graciela., Ladino Luis., Baumgardner Darrel., Amador-Muñoz O. Variación temporal de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos analizados en tiempo continuo y no continuo. 1ª Reunión de la Red Temática de Contaminación Atmosférica y Mitigación de Cambio Climático. Octubre 3-4, 2017. Centro de Ciencias de la Atmósfera. UNAM. Ciudad de México.