



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA

**DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE FTALATOS EN $PM_{2.5}$ DE LA ZONA METROPOLITANA
DEL VALLE DE MÉXICO DETERMINADOS POR CROMATOGRFÍA DE GASES
BIDIMENSIONAL EXHAUSTIVA**

TESIS

para optar por el grado de
MAESTRA EN CIENCIAS DE LA TIERRA

PRESENTA

Q. Eréndira García Ríos

Director

Dr. Omar Amador Muñoz

Instituto de Ciencias de la Atmósfera y Cambio Climático, UNAM

CIUDAD DE MÉXICO, NOVIEMBRE 2021



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.

Declaro conocer el Código de Ética de la Universidad Nacional Autónoma de México, plasmado en la Legislación Universitaria. Con base en las definiciones de integridad y honestidad ahí especificadas, aseguro mediante mi firma al calce que el presente trabajo es original y enteramente de mi autoría.

Todas las citas de, o referencias a la obra de otros autores aparecen debida y adecuadamente señaladas, así como acreditadas mediante los recursos editoriales convencionales.



Eréndira García Ríos

JURADO ASIGNADO

Dra. Irma Aurora Rosas Pérez	Presidente
Dr. Ricardo Torres Jardón	Vocal
Dr. Omar Amador Muñoz	Secretario
Dr. Oscar Augusto Peralta Rosales	Suplente
Dr. Harry Álvarez Ospina	Suplente

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA

Grupo de Especiación Química de Aerosoles Orgánicos Atmosféricos (EQA OA), Instituto de Ciencias de la Atmósfera y Cambio Climático de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Director: Dr. Omar Amador Muñoz

Sustentante: Q. Eréndira García Ríos

Parte de los resultados de este trabajo se presentaron en:

García-Ríos, E., Amador-Muñoz, O. Distribución espacial de ftalatos en PM_{2.5} de la Zona Metropolitana del Valle de México determinados por CG×CG. **XXXIII Congreso Nacional de Química Analítica**. Junio 9-11, 2021. Coahuila, México. (Presentación oral)

García-Ríos, E., Amador-Muñoz, O. Modificadores endócrinos en el aire de la Zona Metropolitana del Valle de México determinados por Cromatografía de Gases Bidimensional. **#LXChem2021 Twitter Conference**. Septiembre 20, 2021. (Cartel)

AGRADECIMIENTOS

Al Programa de Apoyos para la Superación del Personal Académico de la UNAM (PASPA) por la beca otorgada para la realización de mis estudios de Maestría.

Al Dr. Omar Amador Muñoz por todas sus enseñanzas.

A mis compañeros del Grupo de Especiación Química de Aerosoles Orgánicos Atmosféricos.

Por el apoyo técnico a Abraham Josele Lara Vázquez por el mantenimiento operativo del EQAOA.

Al Ing. Wilfrido Gutiérrez López[†] (Q. E. P. D.) del Laboratorio de Electrónica, al Ing. León Manuel García y Espinoza de los Reyes (Laboratorio de Calibración de Sensores Meteorológicos) y al Ing. Alfredo Rodríguez Manjarrez (Taller Mecánico), por su importante soporte técnico en la instrumentación cromatográfica.

Al M. en B. Saúl Armendáriz por su apoyo y facilidades en la consulta del material bibliográfico. Al Maestro Hicicel Domínguez por el apoyo técnico en el mantenimiento y actualización de la infraestructura de cómputo y de la red utilizadas en este trabajo.

A Pietro Villalobos por su asistencia editorial.

A la Maestra Bárbara Cuesta por mantener los servicios e instalaciones del laboratorio en correcto funcionamiento.

A la M. en C. Carmen Márquez y la M. en C. Lucero Rios del Instituto de Química de la UNAM, muchas gracias por todo su apoyo.

Contenido

INDICE DE TABLAS	i
INDICE DE FIGURAS.....	ii
RESUMEN.....	v
MARCO TEÓRICO.....	1
1.1 Contaminación	1
1.2 Partículas suspendidas en la atmósfera	2
1.3 Composición inorgánica de las partículas	4
1.4 Composición orgánica de las partículas	6
1.5 Modificadores endócrinos	7
1.6 Efectos de los ftalatos sobre la salud	11
1.7 Cromatografía de gases bidimensional exhaustiva CG×CG	12
2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	24
3. JUSTIFICACIÓN.....	24
4. HIPÓTESIS	24
5. OBJETIVOS	25
5.1 Objetivo general	25
5.2 Objetivos específicos	25
6. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	26
6.1 Desarrollo del método cromatográfico	26
6.2 Pruebas del horno para la segunda columna	27
6.3 Identificación de los ftalatos de acuerdo con sus tiempos de retención relativos al estándar interno	28
6.4 Curvas de calibración	29
6.5 Determinación del porcentaje de recuperación	33
6.6 Evaluación de la integridad de los ftalatos en los extractos orgánicos	35
6.7 Concentración de ftalatos en PM_{2.5}	35
6.8 Contaminantes criterio y parámetros meteorológicos	37
6.9 Análisis estadístico	38
7. RESULTADOS.....	38
7.1 Desarrollo del método cromatográfico	38
7.2 Pruebas del horno para la segunda columna	39

7.3	Identificación de los ftalatos de acuerdo con sus tiempos de retención relativos al estándar interno.....	43
7.4	Curvas de calibración	45
7.4.1	Curva de calibración unidimensional	45
7.4.2	Curva de calibración bidimensional.....	47
7.5	Comparación de la sensibilidad entre CG-DIF vs CG×CG-DIF.....	49
7.6	Determinación del porcentaje de recuperación	51
7.6.1	Determinación del porcentaje de recuperación empleando CG×CG-DIF ..	51
7.6.2	Determinación del porcentaje de recuperación empleando CG-EM.....	53
7.7	Evaluación de la integridad de la composición orgánica de las PM_{2.5}	55
7.8	Concentración de ftalatos en PM_{2.5}	56
7.9	Fuentes de emisión.....	61
7.10	Comparación de ftalatos con otros estudios	68
8.	CONCLUSIONES.....	72
9.	REFERENCIAS	72
	Anexo A. Evaluación de la elución del Estándar Interno	80
	Anexo B. Concentración diaria de ftalatos en aire.....	81

INDICE DE TABLAS

Tabla I. Propiedades fisicoquímicas de los ftalatos

Tabla II. Condiciones cromatográficas

Tabla III. Disoluciones para la curva de calibración y de fortificación para evaluar recuperación (la DM está en $\mu\text{g}/\mu\text{L}$, mientras que el resto de las disoluciones en $\text{ng}/\mu\text{L}$)

Tabla IV. Microgramos de ftalatos adicionados en un veinteavo de filtro con $\text{PM}_{2.5}$

Tabla V. Tiempos de retención uni y bidimensionales de los once ftalatos

Tabla VI. Condiciones finales del análisis de ftalatos por CG×CG-DIF, sin el segundo horno

Tabla VII. Tiempos de retención absolutos y relativos a 1-FIPir, tanto uni y bidimensionales (n=26)

Tabla VIII. Parámetros de la curva de calibración instrumental, regresión lineal ponderada, UNIDIMENSIONAL

Tabla IX. Parámetros de la curva de calibración instrumental, regresión lineal ponderada, BIDIMENSIONAL

Tabla X. Relación entre las áreas y alturas de los picos modulados y no modulados, la concentración de todos los ftalatos es aproximadamente $5 \text{ ng}/\mu\text{L}$

Tabla XI. Recuperación de ftalatos fortificados a 20, 30 y 50 μg . Analizados por CG×CG-DIF (inyecciones por triplicado)

Tabla XII. Recuperación de ftalatos fortificados a 10 y 20 μg . Analizados por CG-EM (inyecciones por triplicado)

Tabla XIII. Medianas, promedios y desviaciones estándar (DE) de los ftalatos encontrados en la ZMVM entre noviembre y diciembre del 2016, ng/m^3

Tabla XIV. Correlaciones de Spearman entre los ftalatos y medianas de los contaminantes criterio. Los valores en rojo fueron significativos a $p < 0.05$

Tabla XV. Correlaciones de Spearman entre los ftalatos y los P95 de los contaminantes criterio. Los valores en rojo fueron significativos a $p < 0.05$

Tabla XVI. Métodos para la determinación de ftalatos en material particulado

Tabla AI. HAP-F usados como estándares internos

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Composición promedio de $PM_{gruesas}$ (PM_{10} - $PM_{2.5}$) y $PM_{2.5}$ en los supersitios T0 y T1 de la ZMVM, basados en los resultados de Querol *et al.* 2008. (Modificada de Molina, *et al.* 2010).

Figura 2. Volumen de las importaciones, exportaciones, producción y consumo nacional aparente de bis(2-etilhexil) ftalato de 2012 a 2016 en México (Tomado de Anuario Estadístico de la Industria Química Mexicana 2017).

Figura 3. Cromatografía multidimensional: A) Análisis de una sola fracción o *heart-cut*, B) Análisis de dos fracciones y C) Análisis de todas las fracciones por CG×CG (Tomada de Górecki *et al.* 2004).

Figura 4. Diagrama de un equipo de CG×CG, la segunda columna puede colocarse en un horno separado (línea discontinua).

Figura 5. Generación de cromatogramas en CG×CG: a) Coelución de dos especies (X y Y) con el mismo tiempo de retención en la primera dimensión (1t_R) y separados en la segunda dimensión con tiempos de retención diferentes ($^2t_{RX}$ y $^2t_{RY}$). b) Señales moduladas de ambas especies. c) Gráficas de contorno bidimensional a partir de las señales moduladas (Modificado de Ramos 2009).

Figura 6. Modulador de flujo inverso (Modificado de Agilent Reversed Flow Modulator Technical Overview, Agilent Technologies 2018).

Figura 7. Modulador térmico de circuito de dos etapas (Marca ZOEX): a) 1 Propulsor caliente, 2 Propulsor frío y 3 Segmento de retraso que une a las dos columnas, b) Chorro de criogénico (azul) enfoca a los analitos y c) Chorro de aire caliente (rojo) para liberarlos.

Figura 8. a) Cromatograma unidimensional. b) Cromatograma bidimensional para el mismo compuesto, la altura de los picos modulados se incrementa ~1 orden de magnitud. Observaciones de este trabajo.

Figura 9. Cromatogramas CG×CG-DIF de diésel con dos diferentes arreglos de columnas. Se aprecia el orden estructurado de los analitos por familias. a) no polar – polar y b) polar – polaridad media (Modificado de Adahchour *et al.* 2006).

Figura 10. Cromatógrafo de gases Agilent Technologies 6890 configurado para CG×CG. a: primera columna, b: segmento de retraso, c: propulsor frío, d: propulsor caliente y e: horno de la segunda columna.

Figura 11. Estaciones de monitoreo de la calidad del aire. Los círculos en rojo muestran las estaciones donde se colectaron las $PM_{2.5}$ utilizadas para este trabajo. (Tomado de www.aire.cdmx.gob.mx).

Figura 12. Cromatograma unidimensional de 11 ftalatos ($25 \text{ ng } \mu\text{L}^{-1}$) con sus tiempos de retención unidimensionales indicados en la tabla V.

Figura 13. Cromatograma bidimensional de los 11 ftalatos ($25 \text{ ng } \mu\text{L}^{-1}$).

Figura 14. Cromatogramas bidimensionales de 11 ftalatos a $5 \text{ ng}/\mu\text{L}$, 1er Horno: inicial 60°C [2 min] rampa $3^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 320°C [0.33 min] total 89 min; Flujo de H_2 : 5 mL/min; Periodo de modulación 4250 ms / duración 150 ms. a) 2do Horno: **inicial 80°** [2 min] rampa $3^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 320°C ; b) 2do Horno: **inicial 140°** [2 min] rampa $3^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 320°C .

Figura 15. 11 Ftalatos + HAP + HAP-metilados + Oxi-HAP + Aldehídos + Alcanos (C8-C40) + HAP-F $5 \text{ ng}/\mu\text{L}$. 1er Horno: inicial 60° [2 min] **rampa $6^\circ\text{C}/\text{min}$** hasta 320°C [20.67 min]

Total 66 min, 2do Horno: inicial 140° [2 min] rampa 6°C/min hasta 320°C, flujo de H₂ 5 mL/min, periodo de modulación 4250 ms / duración 150 ms. Presencia del efecto “wrap-around”.

Figura 16. 11 Ftalatos + HAP + HAP metilados + Oxi-HAP + Aldehídos + Alcanos (C8-C40) + HAP-F 5ng/ μL. 1er Horno: inicial 60° [2 min] rampa 6°C/min hasta 320°C [20.67 min] Total 66 min, 2do Horno: inicial 140° [2 min] rampa 6°C/min hasta 320°C, flujo de H₂ 5 mL/min. Periodo de modulación: a) 3000 ms, b) 5500 ms y c) 7000 ms / duración 150 ms.

Figura 17. 11 Ftalatos + HAP metilados (señalados con el número 1) + HAP (número 2) + Oxi-HAP (número 3) + Aldehídos (número 4) + Alcanos (C8-C40) + HAP-F 5ng/μL. 1er Horno: inicial 60° [2 min] rampa 6°C/min hasta 320°C [20.67 min] Total 66 min. Datos obtenidos sin segundo horno. Flujo de H₂ 5 mL/min. Periodo de modulación: 4250 ms / duración 150 ms.

Figura 18. Factores de respuesta relativos para los diferentes niveles de concentración de la CC unidimensional. La barra de dispersión es la desviación estándar, n=3.

Figura 19. Curvas de calibración unidimensionales, la línea roja representa la regresión lineal (mínimos cuadrados ponderados). Las barras de error muestran la desviación estándar, n=3.

Figura 20. Curvas de calibración bidimensionales, la línea roja representa la regresión lineal (mínimos cuadrados ponderados). Las barras de error muestran la desviación estándar, n=2.

Figura 21. Factores de respuesta relativos para los diferentes niveles de concentración de la CC bidimensional, la barra de dispersión es la desviación estándar, n=2.

Figura 22. Comparación de la intensidad de las señales (pA) entre 1D por CG-DIF (superior) (~25 pA) y 2D por CG×CG-DIF (inferior) (~300 pA) de DnBF, 1FIPir, DAF, BBF y DnHF, a ~ 5 ng/μL.

Figura 23. Recuperación de ftalatos analizados por CG×CG-DIF.

Figura 24. Recuperación de ftalatos analizados por CG-EM.

Figura 25. Comparación de medianas de las áreas relativas analizadas en febrero del 2018 vs. aquellas analizadas en septiembre del 2018, n=10.

Figura 26. Cromatogramas bidimensionales a) 11 estándares de ftalatos y EI, b) Coyoacán, c) San Agustín, d) Merced, e) Tlalnepantla y f) UAM-I del 02-12-2016 (tomado como ejemplo). 1: DMF, 2: DEF, 3: DiBF, 4: DnBF, 5: DAF, 6: BBF, 7: DnHF, 8: DCHF, 9: DEHF, 10: DnOF, 11: DnNF, IV: 1-FIPir, V: 3-FICri y VI: 9-FIBkF.

Figura 27. Diagramas de superficie a) 11 estándares de ftalatos y EI, b) Coyoacán, c) San Agustín, d) Merced, e) Tlalnepantla y f) UAM-I del 02-12-2016. 1: DMF, 2: DEF, 3: DiBF, 4: DnBF, 5: DAF, 6: BBF, 7: DnHF, 8: DCHF, 9: DEHF, 10: DnOF, 11: DnNF, III: 3-FIFen, IV: 1-FIPir, V: 3-FICri y VI: 9-FIBkF.

Figura 28. Concentración de ftalatos en la ZMVM. Medianas: cuadrados internos, 25-75% de los datos: cajas, mínimo y máximo: bigotes, “outliers”: círculos. N descrito en tabla XIII.

Figura 29. Distribución especial de la mediana de los ftalatos en PM2.5 en la ZMVM determinados entre el 20 de noviembre y el 20 de diciembre de 2016. La abundancia es sólo indicativa, sin evaluación estadística.

Figura 30. Comparación de la mediana de los ftalatos en $PM_{2.5}$ entre los cinco sitios de la ZMVM.

Figura 31. Correlaciones entre **(a)** DnBF vs BBF y **(b)** DnNF vs DEHF en la ZMVM durante diciembre-noviembre de 2016.

Figura 32. Correlación de Spearman entre DEHF vs P95 de O_3 , los datos fueron separados de acuerdo con los sitios de muestreo.

Figura 33. Correlación de Spearman entre DEHF vs P95 de O_3 en, **(a)** el noroeste (TLA) y **(b)** sureste (UIZ), de la ZMVM.

Figura 34. Correlación entre DEHF vs P95 de O_3 en el noreste **(a)**, centro **(b)** y suroeste **(c)** de la ZMVM.

Figura 35. Retrotrayectorias en los 5 sitios de la ZMVM durante el 26 de noviembre del 2016 calculadas entre 2 y 6 pm, a 200 msnm (rojo), 400 msnm (azul) y 600 msnm (verde).

Figura 36. Retrotrayectorias en los 5 sitios de la ZMVM durante el 14 de diciembre del 2016 calculadas entre 2 y 6 pm, a 200 msnm (rojo), 400 msnm (azul) y 600 msnm (verde).

RESUMEN

Las partículas atmosféricas suspendidas de tamaño menor o igual a $2.5 \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2.5}$) son un problema de salud pública. Contiene especies inorgánicas y miles de especies orgánicas. Esta complejidad hace difícil la especiación química molecular y justifica el uso de técnicas analíticas avanzadas como la cromatografía de gases bidimensional exhaustiva (CG×CG) que permite la identificación y cuantificación de sus componentes individuales con mínimo tratamiento de la muestra. Dentro de esta mezcla de compuestos orgánicos, los ftalatos son de interés por ser considerados modificadores endócrinos. Se usan en la industria como plastificantes y se encuentran ampliamente distribuidos en el ambiente. Debido a que existe muy poca información sobre el tipo y la concentración de ftalatos en el aire de la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM), en el presente trabajo se determinó su presencia en $\text{PM}_{2.5}$, así como su comportamiento espacial analizados por CG×CG con detector de ionización de flama (CG×CG-DIF).

El método desarrollado por CG×CG-DIF permitió la cuantificación de nueve ftalatos en extractos de $\text{PM}_{2.5}$ con recuperaciones entre 90 y 101% y coeficientes de variación entre 11 y 17%. Los límites de detección se encontraron entre 0.6 y 6.7 ng/ μL . La sensibilidad del CG×CG-DIF con respecto a CG-DIF fue de 9 a 22 veces superior. Se analizaron 30 muestras colectadas en cinco sitios alrededor de la ZMVM durante noviembre y diciembre de 2016. Se identificaron y cuantificaron 7 ftalatos en los extractos de $\text{PM}_{2.5}$. Las medianas de su concentración oscilaron entre 2.3 y 22.0 ng/ m^3 . Únicamente di-n-butilftalato (DnBF) y bis(2-etilhexil) ftalato (DEHF) se encontraron en todas las muestras, siendo también los más abundantes. Las retrotrayectorias determinadas para parcelas de aire con inicio en los sitios de muestreo indicaron que el principal origen de los ftalatos es del noreste de la ZMVM. La zona norte, considerada área industrial, presentó la mayor concentración de DEHF. Actualmente el grado de contaminación por estos compuestos se puede considerar como bajo con respecto a otras ciudades del mundo.

Este trabajo no solo representa un diagnóstico preliminar para evaluar el grado de contaminación por ftalatos en la ZMVM, también expone la necesidad de llevar a cabo mediciones confiables al exacerbar la importancia que tiene la selectividad y la sensibilidad en el análisis de mezclas complejas, como el aerosol atmosférico. Con ello, se crean metodologías robustas que apoyen la toma de decisiones e implementación de políticas

públicas para reducir la generación de sustancias tóxicas a la atmósfera en beneficio de la sociedad.

MARCO TEÓRICO

1.1 Contaminación

De acuerdo con la Ley General de Equilibrio Ecológico y protección al ambiente (promulgada en 1988 y cuya última reforma fue publicada en el Diario Oficial de la Federación el 18 de enero de 2021), contaminación se define como la presencia en el ambiente de uno o más contaminantes o de cualquier combinación de ellos que cause desequilibrio ecológico. Así mismo, contaminante es toda materia o energía en cualesquiera de sus estados físicos y formas, que al incorporarse o actuar en la atmósfera, agua, suelo, flora, fauna o cualquier elemento natural, altere o modifique su composición y condición natural. Desequilibrio ecológico se refiere a la alteración de las relaciones de interdependencia entre los elementos naturales que conforman el ambiente, que afecta negativamente la existencia, transformación y desarrollo de los seres vivos.

Los contaminantes primarios son aquellos emitidos directamente de la fuente a la atmósfera, como monóxido de carbono (CO), monóxido de nitrógeno (NO), plomo (Pb), dióxido de azufre (SO₂) y partículas suspendidas (PM). Los secundarios se forman como productos de reacciones (fotoquímicas, oxidación, etc.) que ocurren en la atmósfera, algunos ejemplos son ozono (O₃), nitrato de peroxiacilo (PAN), dióxido de nitrógeno (NO₂) y también una parte de las partículas suspendidas.

La Comisión Federal para la Protección contra Riesgos Sanitarios expide, en el seno del Comité Consultivo Nacional de Normalización de Regulación y Fomento Sanitario, Normas Oficiales Mexicanas (NOM), que en el caso de la calidad aire tienen por objetivo proteger la salud de la población expuesta. Las NOM establecen la concentración máxima permisible de contaminantes en el aire ambiente en un tiempo determinado (<http://transparencia.cofepris.gob.mx/index.php/es/marco-juridico/normas-oficiales-mexicanas/calidad-del-aire>).

El Sistema de Monitoreo Atmosférico (SIMAT) es responsable de la medición permanente de los principales contaminantes atmosféricos en la Ciudad de México y cuenta con más de 40 estaciones de monitoreo en la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM) que comprende la Ciudad de México y la zona conurbada del Estado de México y de Hidalgo.

En dichas estaciones se miden los contaminantes criterio Pb, SO₂, CO, NO₂, O₃ y PM de manera continua (SEDEMA 2018a).

1.2 Partículas suspendidas en la atmósfera

Los aerosoles son una mezcla de partículas sólidas y líquidas suspendidas en un gas. Los aerosoles atmosféricos se producen por diversos procesos de manera natural y antropogénica. Por su origen, las partículas pueden definirse como primarias, emitidas directamente por alguna fuente, o secundarias, las cuales se forman en la atmósfera (Seinfeld y Pandis 2006).

Las partículas suspendidas en la atmósfera presentan diferentes diámetros aerodinámicos, este se define como el diámetro de una esfera de densidad 1 g/cm³ que tiene la misma velocidad de sedimentación que la partícula de interés (Seinfeld y Pandis 2006) y se pueden clasificar por su diámetro en menores o iguales a 10 micrómetros (PM₁₀) y en menores o iguales a 2.5 micrómetros (PM_{2.5}).

Las partículas atmosféricas son higroscópicas, su contenido de agua varía entre 5 y 10% cuando la humedad relativa es menor a 50% y puede alcanzar hasta el 50% en masa de las partículas finas cuando la humedad relativa excede el 70% (Rood *et al.* 1987, Zhang y McMurry 1993). Estas partículas tienen la capacidad de penetrar al sistema respiratorio, por lo que representan un problema de salud pública, sus efectos dependen de la concentración, composición química, tamaño y número. El riesgo a la salud es mayor a medida que se reduce el tamaño de la partícula. La exposición a largo plazo está asociada con enfermedades respiratorias, cardiovasculares, estrés oxidativo, diferentes morbilidades y mortalidad prematura (Pope y Dockery 2006, Martinelli *et al.* 2013). Las partículas entre 2.5 y 10 µm se depositan en la tráquea y la región bronquial, mientras que las partículas ultrafinas (<0.1µm) pueden ingresar a los alvéolos y atravesar la membrana alvéolo capilar hacia el torrente sanguíneo (Elmes y Gasparon 2017).

Por lo anterior, en México la Norma Oficial Mexicana NOM-025-SSSA1-2014 establece los criterios para regular su concentración:

PM₁₀: 40 µg/m³, promedio anual; 75 µg/m³, promedio de 24 horas.

PM_{2.5}: 12 µg/m³, promedio anual; 45 µg/m³, promedio de 24 horas.

La cuantificación y caracterización de las partículas que se emiten en la ZMVM es importante por los daños ambientales que ocasionan y por las afectaciones a la salud de la población. En la Ciudad de México, en 2016 se emitieron a la atmósfera más de 5000 toneladas de $PM_{2.5}$, siendo los automotores la principal fuente de partículas finas (SEDEMA 2018b).

De acuerdo con el informe de la calidad del aire de la Secretaría del Medio Ambiente de la Ciudad de México de 2016, los promedios anuales de PM_{10} , $PM_{10-2.5}$ (fracción gruesa) y $PM_{2.5}$ (fracción fina) en la ZMVM fueron de 43, 20 y 23 $\mu g m^{-3}$ respectivamente. La mayor concentración de PM_{10} fue 178 $\mu g m^{-3}$ y se presentó en Villa de las Flores en el municipio de Coacalco de Berriozábal en el Estado de México el 25 de diciembre, mientras que la concentración más alta de $PM_{2.5}$ se midió en la estación de monitoreo Xalostoc en Ecatepec de Morelos en el Estado de México el 1 de enero y fue de 112 $\mu g m^{-3}$ (SEDEMA 2017).

Durante la temporada invernal (de noviembre a febrero) se observa un incremento en la concentración de partículas suspendidas en la ZMVM, debido a la disminución de temperatura provocada por la entrada de masas de aire polar, la reducción de la capa de mezcla y los episodios de inversiones térmicas (SEDEMA 2018a).

La composición y concentración de los aerosoles atmosféricos varía notablemente en el tiempo y espacio. La concentración de especies producto de reacciones fotoquímicas usualmente es más alta durante la época seca caliente, además de que mayores temperaturas provocan que algunas especies permanezcan en la fase gaseosa. Durante la época seca fría las temperaturas más bajas y altura menor de la capa de mezcla provoca un incremento en la concentración de las partículas (Seinfeld y Pandis 2006).

Las partículas varían en composición. Están formadas por compuestos inorgánicos y orgánicos. Las PM_{10} , contienen principalmente materiales de la corteza terrestre (Fe, Si, Al, etc.), iones como sulfatos (SO_4^{2-}), nitratos (NO_3^-) y amonio (NH_4^+), además de carbono elemental y se originan en su mayoría por procesos de desintegración de partículas más grandes, erosión (eólica y/o mecánica), suspensión y resuspensión. También pueden contener material biológico completo o fragmentado, como polen, esporas, virus o bacterias o provenir de la combustión incompleta de combustibles fósiles. Las $PM_{2.5}$ se forman primordialmente por material proveniente de la combustión, así como por especies secundarias formadas en la atmósfera. La quema de combustibles fósiles en los automóviles y en la industria genera carbono negro, partículas ultrafinas y gases que se

condensan para formar partículas de mayor tamaño (Finlayson-Pitts y Pitts 1997, Seinfeld y Pandis 2006).

1.3 Composición inorgánica de las partículas

La fracción inorgánica de las partículas está compuesta principalmente por materiales provenientes de la corteza terrestre (Fe, Si, Al, etc.), iones como sulfatos (SO_4^{2-}), nitratos (NO_3^-) y amonio (NH_4^+) además de carbono elemental (Finlayson-Pitts y Pitts 1999 y Seinfeld y Pandis 2006).

En la ZMVM la composición de las PM_{10} consiste principalmente de materiales de la corteza terrestre. Durante la campaña MILAGRO (Megacity Initiative: Local and Global Research Observations) llevada a cabo en 2006, aproximadamente 50% de las muestras colectadas para su estudio observadas en microscopio electrónico de barrido (SEM) estaban compuestas por dichos materiales, principalmente silicatos (cuarzo, arcillas, micas y feldespatos), fosfatos, carbonatos (calcita y siderita) y sulfatos (yeso) (Querol *et al.* 2008).

La **figura 1** muestra la composición de las PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ en dos sitios de la ZMVM, T0 (Instituto Mexicano del Petróleo) y T1 (Universidad Tecnológica de Tecámac, Estado de México) determinada durante la campaña MILAGRO. Entre paréntesis se muestran los intervalos de concentración de partículas en muestreos de 24 horas en todo el periodo de colecta. La materia orgánica contribuyó con el 55% de la composición de las $\text{PM}_{2.5}$ en la zona urbana (T0) y con el 24% en la zona rural (T1). Esta última, al verse afectada de manera importante por la resuspensión de polvo, presentó alta contribución de minerales en su composición (Querol *et al.* 2008, Molina *et al.* 2010).

También durante la campaña MILAGRO en 2006, Castro *et al.* (2018) determinaron SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} en $\text{PM}_{3.2}$ y PM_{10} colectadas en el supersitio T1. En $\text{PM}_{3.2}$ se encontraron SO_4^{2-} ($3.42 \mu\text{g}/\text{m}^3$ promedio de 24 h), NO_3^- ($1.81 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y NH_4^+ ($1.09 \mu\text{g}/\text{m}^3$) como los iones más abundantes, mientras que en PM_{10} fueron SO_4^{2-} ($3.76 \mu\text{g}/\text{m}^3$), NO_3^- ($2.34 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y Ca^{2+} ($1.47 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

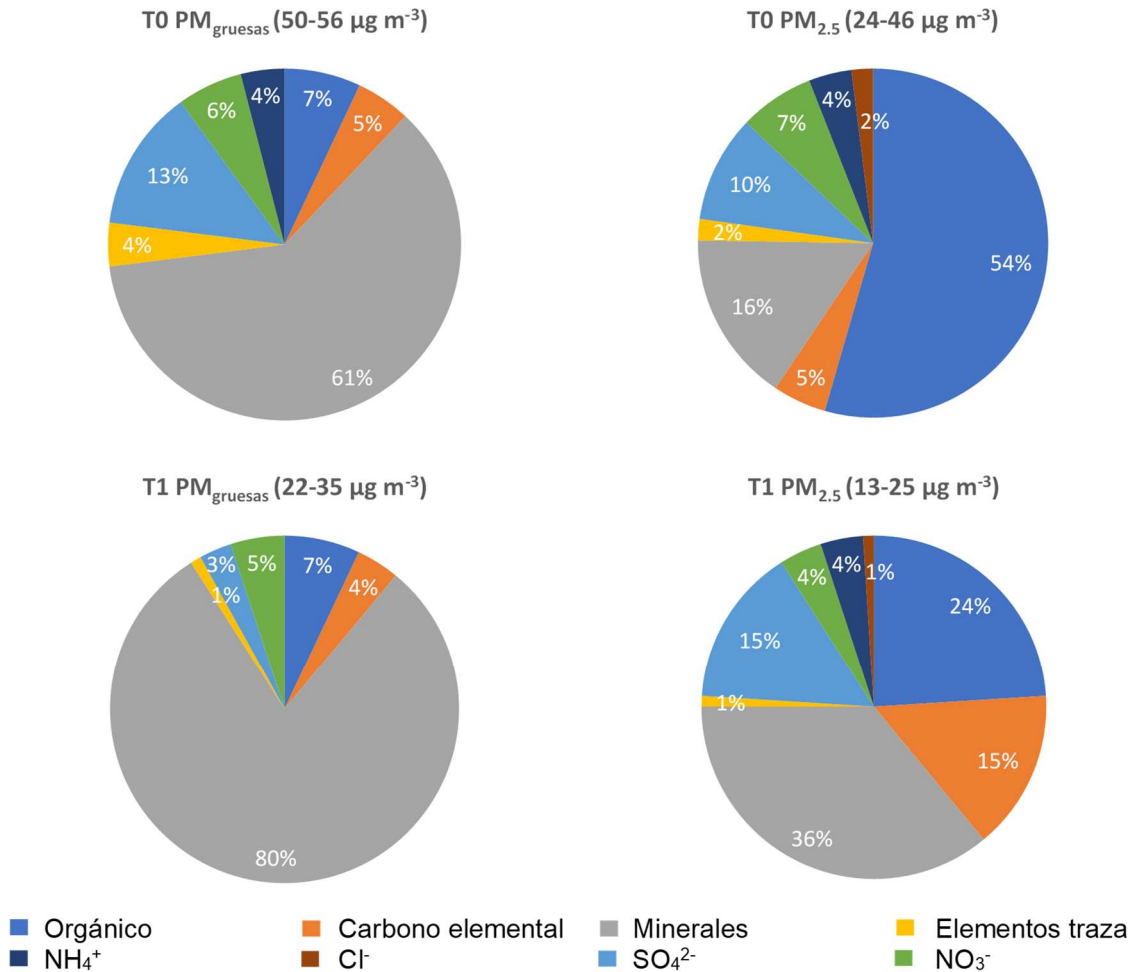


Figura 1. Composición promedio de PM_{gruesas} (PM₁₀-PM_{2.5}) y PM_{2.5} en los supersitios T0 y T1 de la ZMVM, basados en los resultados de Querol *et al.* 2008 (Modificada de Molina *et al.* 2010).

En un estudio realizado en 2011 por Morton-Bermea *et al.* (2018) relativo al contenido de metales en PM_{2.5} en la ZMVM, cuantificaron veinte metales incluyendo tierras raras (titanio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, rubidio, estroncio, cadmio, antimonio, cesio, torio, plomo, talio, lantano, cerio, samario y europio). Los metales presentes en mayor abundancia fueron Fe (media 762.4 ng/m³, igual al 67.7 % del contenido total de metales), Ti (113.8 ng/m³, igual al 10.1 %) y Sr (94.3 ng/m³, igual al 8.4 %). Encontraron que la resuspensión de polvo y material geogénico fue la principal fuente de metales asociados a las PM_{2.5}, siendo las fuentes antropogénicas las de menor contribución al total de la masa de las partículas. Reciente se evidenció que el cobre y el manganeso fueron dos de los metales de mayor abundancia en las PM₁₀, adjudicando su origen a

fuentes geogénicas, no obstante, el creciente aumento de platino, níquel y vanadio como resultado del incremento en el número de vehículos en los últimos años (Morton-Bermea et al. 2021).

1.4 Composición orgánica de las partículas

La fracción orgánica de las PM está constituida por compuestos de origen biogénico como la biomasa microbiana, los productos del metabolismo y descomposición de plantas y animales, así como la combustión de biomasa y la quema de combustibles fósiles. Está compuesta por miles de especies con diferentes propiedades, muchos de los cuales no han sido identificados ni se conoce su fuente ni destino en la atmósfera (Goldstein y Galbally 2007). Un análisis de los datos en la literatura del contenido de materia orgánica en PM_{2.5} de 38 megaciudades (con más de cinco millones de habitantes e incluida la Ciudad de México), muestra que el porcentaje promedio es del $30 \pm 8\%$ con respecto a la masa total de las partículas (Cheng *et al.* 2016).

La fracción orgánica es muy compleja, se ha estimado que la componen miles de especies (Goldstein y Galbally 2007). Hamilton *et al.* (2004) analizaron muestras de PM_{2.5} colectadas en Londres encontrando más de 10000 especies que incluían alcanos, aromáticos, HAP y compuestos orgánicos volátiles oxigenados. Sólo se identificaron 137 compuestos como aldehídos, cetonas, alcoholes, fenoles, lactonas y ácidos carboxílicos, estos últimos resultaron uno de los grupos más abundantes.

Dentro de la fracción orgánica que conforma a las partículas suspendidas, existen compuestos que producen diferentes efectos adversos sobre la salud humana. En México, se han llevado a cabo estudios sobre la determinación de algunas familias de interés por sus efectos adversos a la salud humana como los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) y sus nitro-derivados (nitro-HAP) (Villalobos-Pietrini *et al.* 2007, Amador-Muñoz *et al.* 2010, 2011, 2013, 2020, Mugica *et al.* 2010, Saldarriaga *et al.* 2008, Valle-Hernández *et al.* 2010), los plaguicidas organoclorados (Arias-Loaiza *et al.* 2018, Beristain-Montiel *et al.* 2020, Alegria *et al.* 2006, 2008, Wong *et al.* 2008, 2009) los retardantes de llama (Beristain-Montiel *et al.* 2020), las quinonas (Barradas-Gimate *et al.* 2017, Ojeda-Castillo *et al.* 2018) y los ftalatos (Quintana-Belmares *et al.* 2018), entre otros. Esta última familia es objeto de estudio del presente trabajo y cuya importancia de su determinación se describirá en las siguientes secciones.

1.5 Modificadores endócrinos

Los ftalatos son una de las familias más abundantes en las partículas y ubicuas en el ambiente. Se consideran modificadores endócrinos, que se definen como agentes exógenos que interfieren con la síntesis, secreción, transporte, metabolismo, enlace o eliminación de las hormonas presentes en el organismo, siendo responsables de la homeostasis, la reproducción y el desarrollo. Inicialmente se pensó que los modificadores endócrinos actuaban sobre los receptores hormonales nucleares, pero actualmente se sabe que los mecanismos por los que actúan son mucho más complejos y que afectan receptores hormonales nucleares no esteroideos, receptores no esteroideos, receptores huérfanos, rutas enzimáticas involucradas en la biosíntesis y/o metabolismo de esteroides y otros numerosos mecanismos que convergen en los sistemas endócrino y reproductivo. Desde el punto de vista fisiológico, un modificador endocrino es un compuesto, natural o sintético, que altera los sistemas hormonal y homeostático de organismos expuestos al modificador (Diamanti-Kandarakis *et al.* 2009).

Las sustancias que actúan como modificadores endócrinos son diversas e incluyen disolventes y lubricantes industriales y sus subproductos [bifenilos policlorados (PCBs), bifenilos polibromados (PBBs) y dioxinas], plásticos [bisfenol A (BPA)], plastificantes (ftalatos), plaguicidas [1,1,1-tricloro-2,2-bis(4-metoxifenil)etano (metoxicloro), O,O-dietil O-(3,5,6-tricloro-2-piridinil) fosfotioato (clorpirifos) y dicloro difenil tricloroetano (DDT)], fungicidas (vinclozolin) y fármacos [dietilestilbestrol (DES)]. También pueden actuar como modificadores endócrinos sustancias químicas encontradas naturalmente en los alimentos humanos y animales, por ejemplo, los fitoestrógenos (Diamanti-Kandarakis *et al.* 2009).

De todos los contaminantes que actúan como modificadores endócrinos, los ftalatos son los más distribuidos en el planeta. Han sido detectados en diversas matrices como aire, agua (ríos, océanos, agua potable, agua residual y tratada), sedimentos, suelo, fluidos y tejidos de seres vivos (Net *et al.* 2015a). Su presencia se ha determinado en lugares tan remotos como la selva amazónica, lo que sugiere su transporte por el viento, tanto en la fase gaseosa como en las partículas atmosféricas (Lenoir *et al.* 2016).

Los ftalatos (ésteres alquílicos o arílicos del ácido benceno-1,2-dicarboxílico o ftálico) son sustancias químicas que se usan en la industria como plastificantes, se agregan a los plásticos para conferirles flexibilidad, resistencia y durabilidad, alrededor del 80% de los ftalatos producidos se usan con esta finalidad.

Entre los numerosos productos que contienen ftalatos se encuentran los adhesivos, plásticos automotrices, detergentes, aceites lubricantes, artículos médicos de curación y quirúrgicos, disolventes y losetas vinílicas. Los ftalatos se usan frecuentemente en artículos de cloruro de polivinilo como bolsas plásticas, mangueras, bolsas para almacenar sangre y juguetes. El contenido de ftalatos en un producto plástico terminado varía entre el 10 y el 60% en peso. Los ftalatos de baja masa molecular, como dimetil ftalato (DMF), dietil ftalato (DEF) y di-n-butil ftalato (DnBF) se utilizan en cosméticos y productos de higiene personal, como jabones, desodorantes, champús, lociones, perfumes, fijadores para el cabello y esmalte de uñas. En perfumes se agrega DMF y DEF para que las fragancias se evaporen más lentamente, haciendo que el aroma perdure por mayor tiempo. El DnBF se utiliza para desnaturalizar alcohol etílico y en las tintas de impresión (Net *et al.* 2015a).

La producción mundial de estos compuestos es de varios millones de toneladas al año, lo que hace a esta industria de importancia social y económica. Sólo en México se produjeron alrededor de 50,000 toneladas de bis(2-etilhexil) ftalato (DEHF o dioctil ftalato) durante 2016, a pesar de que la producción de este plastificante disminuyó, el consumo aparente en México se ha incrementado debido a un aumento en las importaciones como se muestra en la **figura 2** (ANIQ 2017).

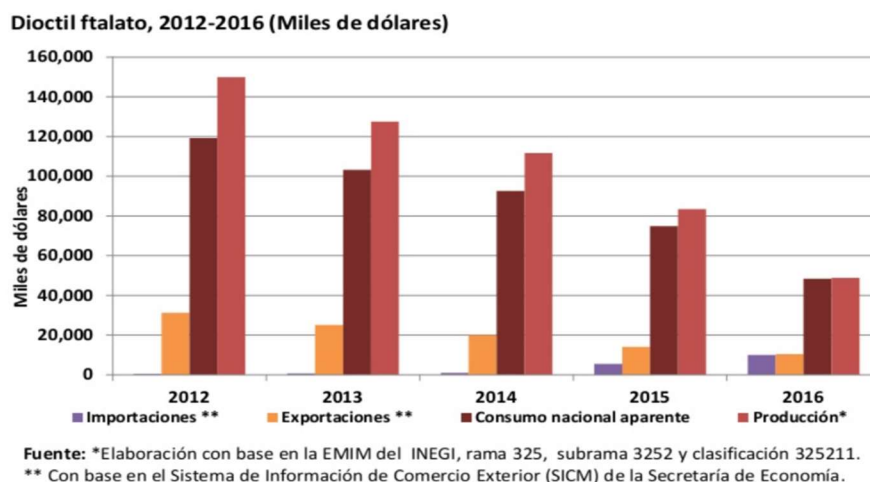


Figura 2. Volumen de las importaciones, exportaciones, producción y consumo nacional aparente de bis(2-etilhexil) ftalato de 2012 a 2016 en México (Tomado de Anuario Estadístico de la Industria Química Mexicana 2017).

Debido a que no están enlazados químicamente a los productos que los contienen, pueden liberarse al ambiente durante la fabricación, el uso o la disposición final (CDC 2009).

La distribución y el transporte de los ftalatos entre la atmósfera, litósfera, hidrósfera y biosfera puede describirse de acuerdo con sus propiedades fisicoquímicas como la solubilidad en agua (S_w), presión de vapor (V_p), constante de la ley de Henry (H) y los coeficientes de partición (o reparto) aire-agua (K_{aw}), octanol-aire (K_{oa}) y octanol-agua (K_{ow}) (Staples *et al.* 1997, Net *et al.* 2015b) (**tabla I**).

La solubilidad de los ftalatos en agua es baja, disminuye al aumentar el número de átomos de carbono en la cadena alquílica (o arílica) y controla su distribución entre agua, suelo-sedimentos y atmósfera. Su presión de vapor disminuye al incrementar la longitud de la cadena, por lo que los ftalatos de menor masa molecular son más volátiles. La constante H se calcula a partir de los valores de V_p y S_w . Para los ftalatos con cadenas alquílicas de cuatro a trece átomos de carbono, esta constante varía entre 0.133 y 275 Pa m³ mol⁻¹, lo que indica que la transferencia de la fase acuosa a la gaseosa depende de su estructura y masa molecular.

El coeficiente de partición octanol-agua describe la afinidad de un compuesto orgánico con material lipídico y puede ser usado para predecir la tendencia de un compuesto a bioacumularse. El logaritmo de K_{ow} se incrementa al aumentar el tamaño de la cadena lo que indica que los ftalatos más pesados se acumulan más en los organismos que los ftalatos ligeros. Los coeficientes de partición K_{aw} y K_{oa} controlan la distribución de los ftalatos en las diferentes matrices del entorno, $\log K_{aw}$ y $\log K_{oa}$ aumentan con el aumento de la longitud de la cadena hidrocarbonada. Si el valor de $\log K_{oa}$ de un ftalato presente en la atmósfera es alto, se depositará en la fase particulada, el suelo y/o la vegetación. Valores altos de $\log K_{aw}$ ($K_{aw} = H/RT$) sugieren que el ftalato se evaporará más rápidamente del medio acuoso. Los ftalatos de menor masa molecular son muy volátiles y su valor del $\log K_{aw}$ es bajo, por lo que en estado puro se volatilizan rápidamente, pero en disolución acuosa lo harán muy lentamente.

En la atmósfera, los ftalatos con cadenas de menos de 6 carbonos se encuentran principalmente en la fase gaseosa mientras que los que tienen cadenas más largas se encuentran preferentemente asociados a la fase particulada (Teil *et al.* 2006), lo que indica que esta distribución depende de su masa molecular. Entre mayor sea la masa molecular mayor proporción del ftalato pasará de la fase gaseosa a la fase particulada (Weschler 1984, 2008). Los ftalatos pueden ser eliminados de la atmósfera por depósito seco (principalmente los de cadena larga) o húmedo (los de cadena corta) (Net *et al.* 2015a).

Tabla I. Propiedades fisicoquímicas de los ftalatos

	Acronimo	Fórmula	CAS	Masa molecular (g/mol)	Punto de fusión ^b (°C)	Punto de ebullición ^a (°C)	Presión de vapor (Vp), a 25°C (Pa)	Solubilidad en agua ^{b,c} Sw (mg/L)	Constante de la ley de Henry, H (Pa m ³ mol ⁻¹) ^c	log Kow (octanol-agua) ^c	log Koa (octanol-aire) ^c	log Kaw (aire-agua) ^c
dimetil ftalato	DMF	R=R' CH ₃	131-11-3	194.18	5.5	283-284	0.263	4200	9.78E-3	1.61	7.01	-5.40
dietyl ftalato	DEF	R=R' CH ₂ -CH ₃	84-66-2	222.24	-40	296-298	6.48E-2	1100	2.44E-2	2.54	7.55	-5.01
di-isobutil ftalato	DiBF	R=R' CH ₂ -CH-(CH ₃) ₂	84-69-5	278.34	-58	327	4.73E-3	20	0.133	4.27	8.54	-4.27
di-n-butyl ftalato	DnBF	R=R' (CH ₂) ₃ -CH ₃	84-74-2	278.34	-35	339-340	4.73E-3	11.2	0.133	4.27	8.54	-4.27
di-n-pentil ftalato	DnPF	R=R2' (CH ₂) ₄ -CH ₃	131-18-0	306.40	ne	342	1.28E-3	1.3	0.302	5.12	9.03	-3.91
butilbencil ftalato	BBF	R CH ₂ -C ₆ H ₅ R' (CH ₂) ₃ -CH ₃	85-68-7	312.36	-35	370	2.49E-3	2.7	0.205	4.70	8.78	-4.08
diciclohexil ftalato	DCHF	R=R' C ₆ H ₁₁	84-61-7	330.42	63-67	ne	ne	ne	ne	ne	ne	ne
di-n-hexil ftalato	DnHF	R=R' (CH ₂) ₅ -CH ₃	84-75-3	334.45	-27.4	489-492 185-187 (0.5 mmHg)	3.45E-4	0.05	0.726	6.00	9.53	-3.53
bis(2-etilhexil) ftalato	DEHF	R=R' CH ₂ -CH(CH ₂ -CH ₃)[(CH ₂) ₃ -CH ₃]	117-81-7	390.56	-47	460 230 (5 mmHg)	2.52E-5	1.2	3.95	7.73	10.53	-2.80
di-n-octil ftalato	DnOF	R=R' (CH ₂) ₇ -CH ₃	117-84-0	390.56	-25	380	2.52E-5	0.0005	3.95	7.73	10.53	-2.80
di-n-nonil ftalato	DnNF	R=R' (CH ₂) ₈ -CH ₃	84-76-4	418.61	ne	ne	6.81E-6	3.08E-4	9.26	8.60	11.03	-2.43

ne – No encontrado

^a – NIST (2018)

^b – Staples *et al.* (1997)

^c – Net *et al.* (2015a)

1.6 Efectos de los ftalatos sobre la salud

Los humanos están expuestos a los ftalatos a través de la ingestión, inhalación y en menor medida por contacto de la piel con productos que los contengan. La ingesta se considera la principal causa de exposición a estas sustancias, seguida de la inhalación de aire ambiental (CDC 2009). Un adulto puede llegar a estar expuesto a niveles tan altos como 70 µg/kg/día de ftalatos (Net *et al.* 2015a).

Numerosos estudios alertan sobre los posibles efectos adversos de la exposición a ftalatos, la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US EPA) ha sugerido seis ftalatos (DMF, DEF, DnBF, BBF, DEHF y DnOF) en la lista de contaminantes prioritarios de la Ley de Agua Limpia que regula la calidad de las aguas superficiales (EPA 2014), mientras que la Unión Europea considera al DEHF como contaminante prioritario bajo la Directiva 2008/105/CE, que establece normas de calidad ambiental relativas a aguas superficiales (EU 2008). DnBF y DEHF se consideran como contaminantes peligrosos del aire de acuerdo con la Ley de Aire Limpio de los EUA (EPA 1990).

No existe reglamentación referente a la concentración máxima de ftalatos permitida en aire ambiente en México. En los Estados Unidos, la Administración de Seguridad y Salud Ocupacional (OSHA por sus siglas en inglés) ha establecido límites permisibles de exposición en el ambiente de trabajo para DMF, DnBF y DEHF de una concentración máxima de 5 mg/m³ durante una jornada de 8 horas diarias y 40 horas semanales (OSHA 2019).

Una revisión sistemática de los efectos de seis ftalatos: DEF, DnBF, DiBF, DEHF, BBF y DiNF, sobre el sistema reproductivo masculino muestra evidencia moderada de que la exposición prenatal a DEHF y DnBF produce disminución en la distancia ano-genital, un marcador de acción antiandrogénica. La revisión de los resultados de diversos estudios sobre la exposición a DnBF, BBF, DEHF y DiNF sobre la concentración, motilidad y morfología de los espermatozoides, muestra que, al aumentar la exposición, decrece su calidad. Esta evidencia se encontró como moderada a robusta. Además, se observó evidencia moderada de que la exposición a DEHF, diisonil ftalato (DiNF) y DiBF decrece los niveles de testosterona en hombres adultos (Radke *et al.* 2018).

En un estudio sobre adipogénesis (Pereira-Fernandes *et al.* 2013), BBF y DiBF mostraron tener débil actividad obesogénica en ausencia de insulina. En estudios del efecto de ftalatos

sobre la diferenciación de adipocitos en presencia de insulina, se observó que el DiBF presentó fuerte efecto.

Hao *et al.* (2013) reportaron que la exposición perinatal a DEHF en ratones activa factores de transcripción requeridos para la adipogénesis, con incremento en el peso corporal, mayor acumulación de grasa y altos niveles de colesterol, triglicéridos y glucosa en sangre de la descendencia.

En un estudio realizado en Puerto Rico, donde se ha observado alta incidencia de telarquia prematura en niñas menores de ocho años sin algún otro signo de pubertad, se encontraron niveles significativamente altos de DMF, DEF, DnBF y DEHF (y su principal metabolito el mono-(2-etilhexil) ftalato) en 68% de las muestras de sangre de 41 pacientes con telarquia. Los autores concluyeron que la etiología de este padecimiento puede ser multifactorial y que es necesario realizar más estudios para clarificar si los ftalatos por sí solos son causa del desarrollo sexual prematuro de las pacientes (Colón *et al.* 2000).

1.7 Cromatografía de gases bidimensional exhaustiva CG×CG

El aerosol atmosférico es una mezcla compleja de multicomponentes, lo que complica la identificación y cuantificación de sus constituyentes individuales. Existen diversas metodologías para el análisis de su composición molecular, como la cromatografía de líquidos, la de gases y sus acoplamientos con la espectrometría de masas, por mencionar algunas de las más empleadas. En este trabajo se empleó una novedosa y poco común técnica instrumental para determinar los ftalatos en PM_{2.5} llamada cromatografía de gases bidimensional exhaustiva, mejor conocida como CG×CG (o GC×GC en inglés). Esta herramienta tiene la ventaja de minimizar el tratamiento de la muestra al no necesitar la purificación preliminar al análisis instrumental de los constituyentes no deseados para un objetivo específico. Así como permitir la caracterización de múltiples especies en un solo análisis.

1.7.1 Fundamentos

En el primer trabajo donde se utilizó la cromatografía de dos dimensiones (Consdén *et al.* 1944), se analizaron cualitativamente aminoácidos presentes en hidrolizados de proteína usando papel filtro como fase estacionaria. La elución se desarrollaba primero en una

dirección con un disolvente y posteriormente a 90° con otro, así los aminoácidos colocados casi en la esquina del papel filtro se distribuían en un patrón de dos dimensiones característico de cada par de disolventes utilizados.

La separación en una dimensión se puede explicar como aquella que depende de un solo parámetro, por ejemplo, la temperatura de ebullición en un proceso de destilación. En cromatografía de gases, donde la separación depende del coeficiente de partición del analito entre la fase estacionaria y la fase gaseosa, influyen, por un lado, la composición química, la polaridad, el espesor de la fase estacionaria, etc y por otro, la naturaleza del analito y los parámetros instrumentales como la temperatura y la presión del gas acarreador. Para que se lleve a cabo la separación entre diversos analitos en una fase estacionaria específica, es necesario que su coeficiente de partición difiera entre ellos. En una mezcla compleja, frecuentemente es imposible separar los compuestos utilizando un solo parámetro o dimensión, lo que ha dado lugar al desarrollo de técnicas que llevan a cabo la separación en múltiples dimensiones. La dimensionalidad de una separación se puede ver como el número de diferentes mecanismos involucrados en la separación (Górecki et al. 2004).

Aunque en teoría la combinación de múltiples mecanismos de separación para crear sistemas multidimensionales sería posible (Giddings 1984), su acoplamiento es el principal obstáculo y pocas combinaciones tienen un uso práctico, como la cromatografía de gases en sus modalidades multidimensional (MDCG) o bidimensional exhaustiva (CG×CG) (Ramos 2009).

En la MDCG, columnas de diferente fase estacionaria se acoplan en serie. Con esto, la capacidad de las columnas y la resolución en la separación de los componentes aumenta (siempre y cuando mantengan el mismo desempeño que cuando no están acopladas). En esta técnica, solo ciertas fracciones de la muestra que contienen los analitos de interés se transfieren a la segunda columna (*heart cutting*), eliminando la mayor parte de la muestra antes de entrar a la segunda columna (**figuras 3A y 3B**). Si todo el efluente de la primera columna pasara a la segunda, se generaría un cromatograma equivalente al de una mezcla de fases, la segunda columna mejoraría la separación de algunos analitos, pero empeoraría la de otros. Esta técnica generalmente equivale a hacer un pretratamiento de la muestra para eliminar interferencias y solo se usa cuando el análisis de la muestra completa no es necesario (Liu y Phillips 1991).

En una separación CG×CG toda la muestra que eluye de la primera columna se somete a separación en la segunda columna (**figura 3C**). El análisis de cada fracción de efluente debe completarse antes de que la siguiente fracción llegue al inicio de la segunda columna para mantener la resolución obtenida en la primera (Ramos 2009). En 1991 Liu y Phillips desarrollaron un equipo donde dos columnas de diferente fase estacionaria se conectaban en serie, siendo la segunda columna más corta que la primera. Utilizando un modulador térmico consiguieron que cada pico que eluía de la primera se cortara en una serie de pulsos que pasaban a la segunda columna donde ocurría una nueva separación en pocos segundos. Mientras esta nueva separación se llevaba a cabo, el modulador acumulaba efluente para el siguiente pulso. El conjunto de todos estos cromatogramas secundarios producía un cromatograma bidimensional exhaustivo. Este trabajo se ha considerado como el primer estudio donde se utilizó CG×CG.

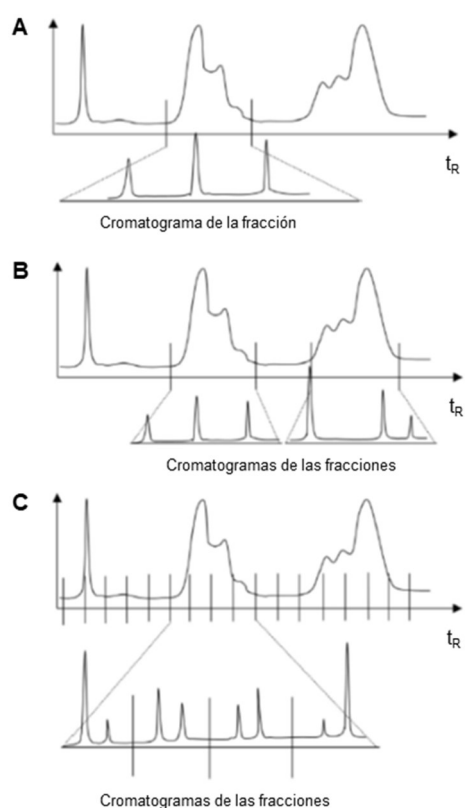


Figura 3. Cromatografía multidimensional: A) Análisis de una sola fracción o *heart-cut*, B) Análisis de dos fracciones y C) Análisis de todas las fracciones por CG×CG (Tomada de Górecki *et al.* 2004).

Los criterios para que una separación bidimensional sea considerada exhaustiva son (Schoenmakers *et al.* 2003):

- Cada parte de la muestra introducida a la primera columna con polaridad específica se transfiere completamente a la segunda columna de polaridad diferente a la primera (mecanismo ortogonal). Sin embargo, cuando una parte de la muestra se remueve antes del análisis (en la preparación de la muestra) o durante el análisis (venteo del disolvente) aún se puede considerar a la separación como exhaustiva.
- Iguales porcentajes de todos los componentes de la muestra pasan a través de ambas columnas y llegan al detector.
- La separación (resolución) obtenida en la primera dimensión “esencialmente” se conserva y aunque en la práctica esto no se cumple completamente, esta reducción debe ser insignificante.

1.7.2 Instrumentación

La **figura 4** muestra un arreglo de CG×CG. Dos columnas de diferente fase estacionaria se conectan en serie, la primera generalmente de 15 a 30 m y la segunda, entre 0.5 y 2 m para lograr una separación rápida entre 2 y 8 s. En este tiempo se producen fracciones (modulaciones) para cada pico eluido de la primera dimensión, con ancho de base entre 5 y 30 s (Ramos 2009). El modulador es la parte más importante en este arreglo, aquí se colecta una parte del efluente de la primera columna en cierto periodo de tiempo y después se introduce a la segunda rápidamente imitando una inyección instantánea lo que resulta en bandas muy delgadas de analitos, minimizando el ensanchamiento de pico y maximizando la capacidad de pico en la separación 2D. Mientras la separación en la segunda columna se lleva a cabo, el modulador colecta la siguiente fracción y así sucesivamente. El tiempo entre dos inyecciones sucesivas se conoce como periodo de modulación (Górecki *et al.* 2004, Ramos 2009).

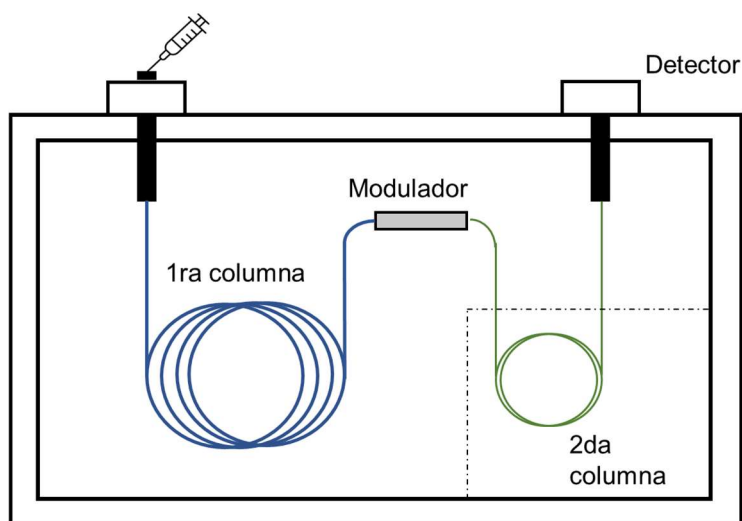


Figura 4. Diagrama de un equipo de CG×CG, la segunda columna puede colocarse en un horno independiente (línea discontinua).

Cada analito en CG×CG se caracteriza por dos tiempos de retención independientes y la identificación se realiza indicando su posición en un plano 2D donde cada uno de los ejes corresponde al tiempo de retención en cada una de las dimensiones, por lo que esta identificación se vuelve más confiable que en CG unidimensional (Ramos 2009).

La **figura 5** muestra los cromatogramas de dos compuestos separados en CG×CG. La **figura 5a** ilustra los compuestos coeluidos (X y Y) en la primera dimensión en un tiempo de retención de la primera dimensión (1t_R). A medida que el proceso de modulación se produce durante un periodo de modulación definido, las bandas estrechas de analitos entran a la segunda columna eluyendo en tiempos de retención diferentes, ${}^2t_{RX}$ y ${}^2t_{RY}$. La **figura 5b** muestra los datos sin procesar registrados por el detector en todo el proceso de separación y la **figura 5c** muestra la reconstrucción de las señales moduladas mostradas en la **figura 5b**, en una gráfica de contorno bidimensional en los que se conectan intensidades de señal similares mediante líneas de contorno (Ramos 2009).

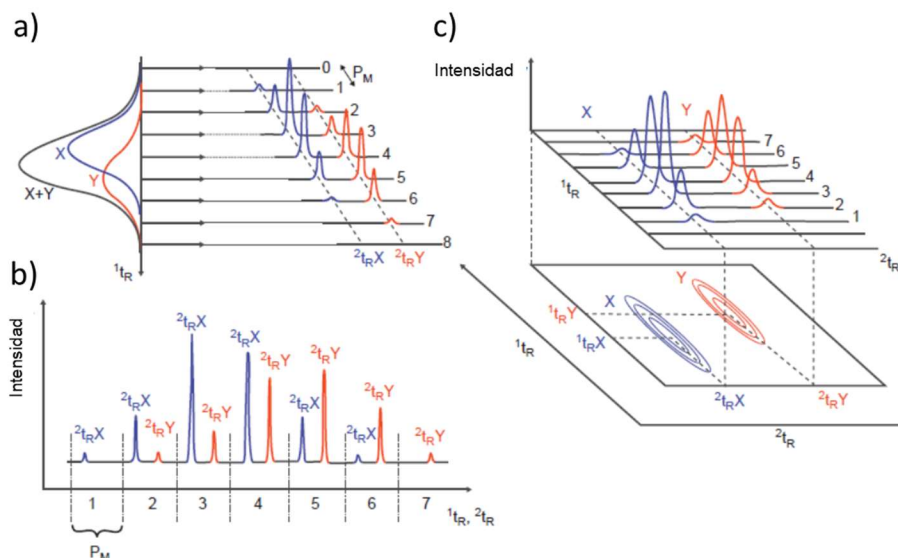


Figura 5. Generación de cromatogramas en CG×CG: a) Coelución de dos especies (X y Y) con el mismo tiempo de retención en la primera dimensión ($1t_R$) y separados en la segunda dimensión con tiempos de retención diferentes ($2t_{R,X}$ y $2t_{R,Y}$). b) Señales moduladas de ambas especies. c) Gráficas de contorno bidimensional a partir de las señales moduladas (Modificado de Ramos 2009).

1.7.3 Moduladores

El modulador es la parte más importante de un equipo de CG×CG, porque es el que conecta ambas columnas, retiene una fracción de compuestos en la primera y los libera hacia la segunda de forma modulada. Los moduladores usados actualmente se pueden clasificar en tres tipos, de válvula, de flujo y térmicos (Prebihalo et al. 2018, Amaral et al. 2020).

- De válvula: en este tipo de moduladores se usan válvulas de varias vías para pasar los analitos a la segunda columna o para almacenarlos en un bucle durante el ciclo de modulación. No utilizan gases criogénicos y no hay límite en la temperatura de ebullición de los analitos ya que no se requiere una captura térmica.
- De flujo: al igual que en los de válvula se utilizan flujos para colectar e inyectar el efluente de 1D, durante la operación, el modulador se encuentra en estado de carga o inyección, en el modo carga el efluente se acumula y en el modo inyección el efluente se dirige a la 2D. Para que el flujo se transfiera rápidamente a la segunda columna y la modulación sea eficiente, se requieren flujos altos en la 2D, lo que no es compatible con muchos espectrómetros de masas. Para evitar este inconveniente, una parte de este flujo se puede transferir a una columna de purga o se puede dividir a dos detectores. La **figura 6** muestra el esquema de un modulador

comercial de flujo inverso que utiliza una válvula solenoide de tres vías, en el modo de carga el efluente se dirige al canal de colecta y durante el modo inyección el flujo se invierte y se dirige a la 2D, el flujo de gas portador proveniente del módulo de control de presión (PCM).

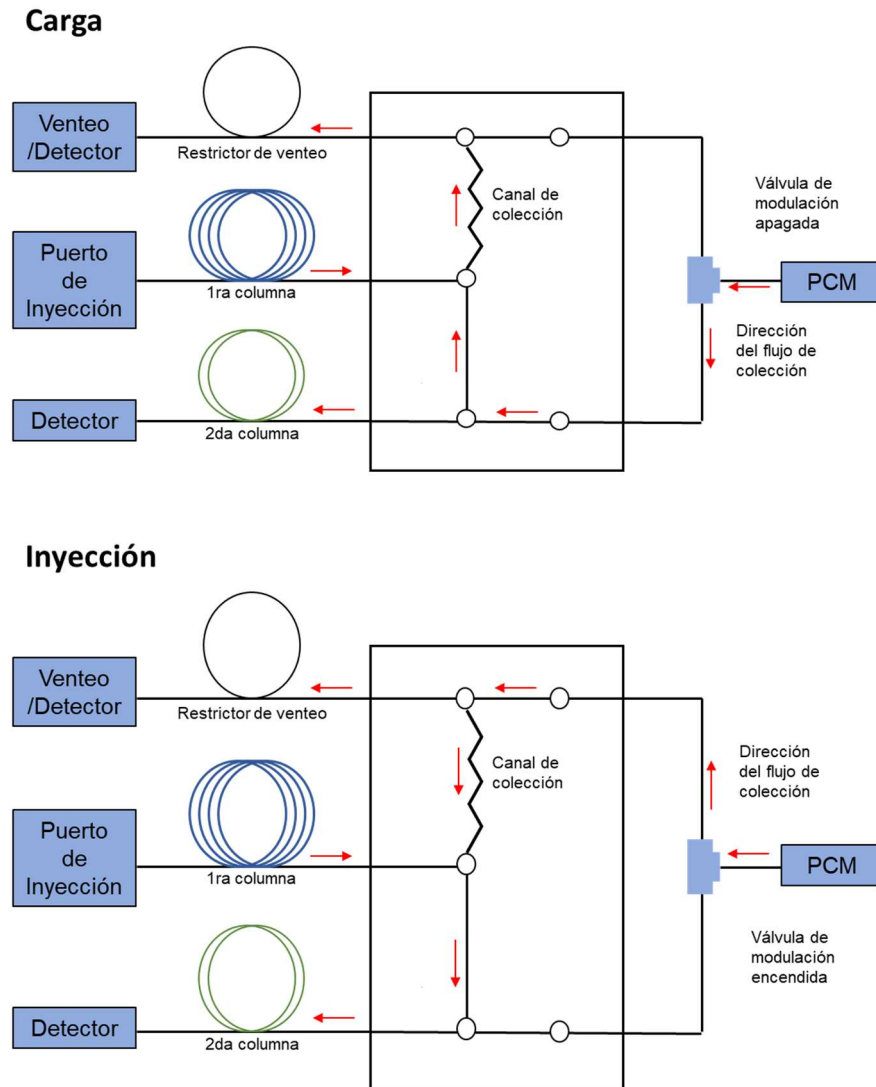


Figura 6. Modulador de flujo inverso (Modificado de Agilent Reversed Flow Modulator Technical Overview, Agilent Technologies 2018).

- **Térmicos:** en este tipo de modulador, los analitos se enfocan al disminuir la temperatura que eluyen de la 1D y posteriormente se liberan a la segunda columna, cuando el modulador se calienta. Existen tres tipos, de *trampa caliente* (heated trap)

donde un segmento de capilar se recubre con material conductor y se calienta eléctricamente para liberar los analitos retenidos en este segmento, *barrido caliente* (heated sweeper) donde el calentador se mueve en dirección del gas portador a través del segmento de columna donde se retienen los analitos y *enfoco criogénico* (cryogenic focusing) que utiliza nitrógeno líquido o CO₂. Algunos equipos comerciales usan cuatro propulsores (dos fríos y dos calientes) donde los analitos se enfocan/liberan en dos secciones de la columna, mientras que otros usan uno frío y otro caliente como se muestra en la **figura 7**. En este último, las dos columnas se unen con un trozo de tubo de sílice fundida desactivada formando un bucle llamado segmento de retraso (mostrado con el número 3 en la **figura 7**), el flujo del gas criogénico enfría el bucle (aspersión en azul) y los analitos se retienen al salir de la primera columna (**figura 7b**), pasado el periodo de modulación un chorro de aire caliente (aspersión en rojo) libera los analitos hacia la segunda columna (**figura 7c**). En el presente trabajo se usó este tipo de modulador.

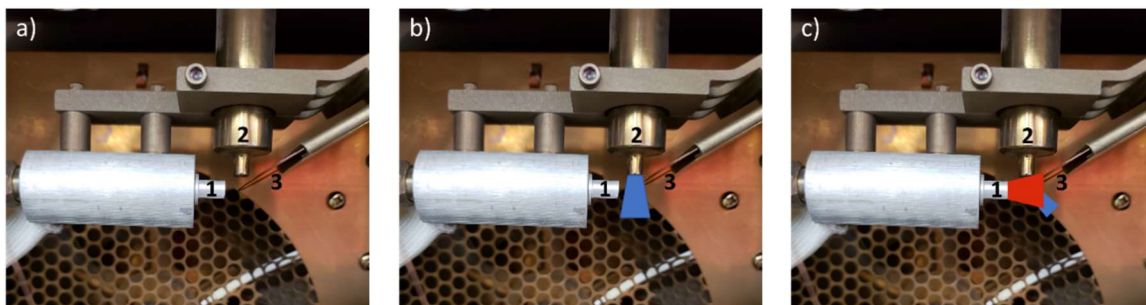


Figura 7. Modulador térmico de circuito de dos etapas (Marca ZOEX): a) 1 Propulsor caliente, 2 Propulsor frío y 3 Segmento de retraso que une a las dos columnas, b) Chorro de gas criogénico (azul) enfoca a los analitos y c) Chorro de aire caliente (rojo) para liberarlos.

Los moduladores térmicos actuales producen mayor resolución y permiten analizar muestras de mayor complejidad, además la optimización de los parámetros de modulación es fácil y rápida, la mayor desventaja es que el intervalo de volatilidad de los compuestos que se pueden modular es limitado. Por otro lado, los moduladores de flujo son robustos y su operación es más económica al no necesitar gases criogénicos, son útiles para análisis de rutina y el intervalo de volatilidad de los compuestos que se pueden analizar es amplio, sin embargo, la resolución es menor que la obtenida con los moduladores térmicos.

Uno de los principales atributos de la CG×CG es el incremento en la capacidad de pico y la resolución (Amaral 2020). Al enfocar el compuesto eluido de la primera columna, se reduce el ancho de banda y se incrementa la relación señal-ruido y la altura de las señales moduladas, con ello, se mejora la sensibilidad con respecto a la cromatografía unidimensional (Górecki *et al.* 2004). La **figura 8** muestra un ejemplo del incremento en la altura de los picos modulados para un analito determinado, en este caso el aumento es alrededor de un orden de magnitud.

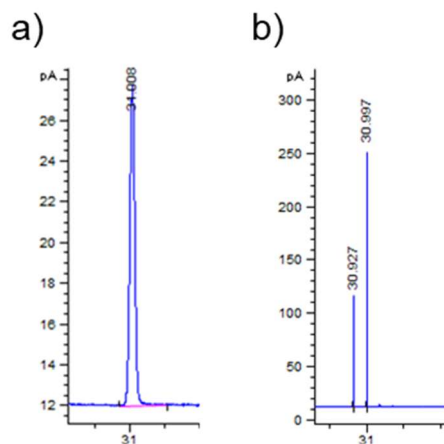


Figura 8. a) Cromatograma unidimensional. b) Cromatograma bidimensional para el mismo compuesto, la altura de los picos modulados se incrementa ~1 orden de magnitud. Observaciones de este trabajo.

Esta no es la única ventaja de la técnica, la representación 2D de la cromatografía permite identificar cada componente de acuerdo con sus propiedades fisicoquímicas y su interacción con la fase estacionaria, creando cromatogramas estructurados. Con ello, se facilita la identificación de los componentes (Amaral 2020). La **figura 9** muestra el análisis de diésel en dos arreglos de columnas diferentes. La **figura 9a** muestra el análisis usando un arreglo no polar – polar; en la primera dimensión los analitos se separaron en función de su presión de vapor y en la segunda de su polaridad. De esta forma, a menores 2t_R se observaron alcanos, seguidos de monoaromáticos y di-aromáticos por ser más polares. Por otro lado, la **figura 9b** ilustra la separación de la muestra usando un arreglo de columnas polar – polaridad media. Es decir, el orden de elución en la segunda dimensión se invirtió, siendo los alcanos los de mayor 2t_R .

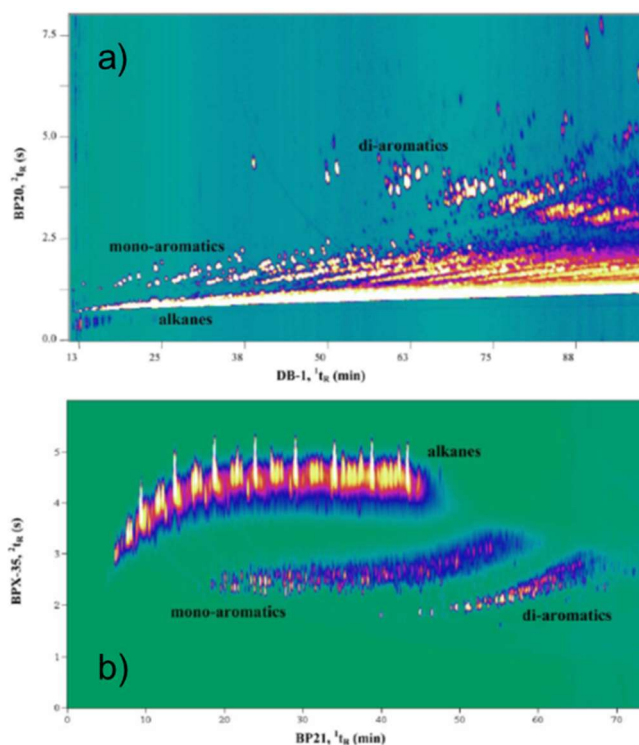


Figura 9. Cromatogramas CG×CG-DIF de diésel con dos diferentes arreglos de columnas. Se aprecia el orden estructurado de los analitos por familias. a) no polar – polar y b) polar – polaridad media (Modificado de Adahchour *et al.* 2006).

1.7.4 Detectores

Diversos detectores se han utilizado en CG×CG. Debido a que las señales moduladas tienen una amplitud de base de pico muy estrecha (del orden de milisegundos) se requieren detectores que puedan adquirir datos entre 50 y 200 Hz. Entre los detectores más usados se encuentran el de masas (TOF y cuadrupolo) y de ionización de flama (Seeley y Seeley 2013), sin embargo, también se han utilizado el de captura de electrones, quimioluminiscente de azufre, quimioluminiscente de nitrógeno y el de ultravioleta al vacío (Amaral *et al.* 2020).

1.7.5 Aplicaciones

La CG×CG se puede utilizar para realizar tanto análisis cualitativos como cuantitativos, pero a diferencia de la CG unidimensional, los tiempos de retención, altura y área del pico no son resultado de una sola señal, si no de múltiples picos modulados (Amador-Muñoz y Marriott 2008), así, el tamaño y complejidad de los datos obtenidos constituyen un gran reto

para su análisis, ya sea para la identificación de compuestos o para su cuantificación (Ramos 2009). Numerosos métodos se han planteado para abordar este reto, incluidos la deconvolución, reconocimiento de patrones, predicción de propiedades y el cálculo de índices de retención.

La cuantificación en CG×CG se ha abordado desde diferentes ángulos, como la quimiometría, la integración de los volúmenes de los picos en un cromatograma 3D, y la suma de las áreas (o alturas) de todos los picos modulados (Amaral *et al.* 2020). Como una manera de simplificar el análisis de los datos, Amador-Muñoz y Marriott (2008) propusieron la suma de solo dos o tres picos modulados más grandes de cada analito, obteniendo resultados equivalentes a la suma del total de las áreas.

El aumento en la resolución y sensibilidad proporcionada por esta técnica la hace útil en el análisis dirigido o no dirigido, de muestras complejas, disminuyendo o eliminando la necesidad de tratamiento previo de la muestra. De acuerdo con una revisión de 300 trabajos obtenidos de SciFinder en octubre de 2019 (Amaral *et al.* 2020), las áreas de aplicación más importantes son, sabores y fragancias (26%), ambiental y contaminación (20%), petróleo y combustibles fósiles (15%) y biológica (15%).

La aplicación de esta técnica para el análisis de aerosoles atmosféricos ha contribuido enormemente al descubrimiento de contaminantes en esta matriz tan compleja. Más de 550 compuestos orgánicos volátiles (COV) fueron identificados al analizar mediante CG×CG-DIF aire urbano en Melbourne Australia, incluidos compuestos alifáticos, con grupos carbonilo, aromáticos y más de 100 compuestos aromáticos multi-sustituidos e hidrocarburos oxigenados volátiles, muchos de los cuales se desconocía su presencia en el aire urbano. Los autores propusieron que especies reactivas de carbono habían sido subestimadas en estudios anteriores y su contribución a la contaminación atmosférica subvalorada (Lewis *et al.* 2000).

Worton *et al.* (2017) reportaron el uso de TD-CG×CG-TOF/EM con el propósito de caracterizar PM_{2.5}. En este caso, se aplicaron dos energías de ionización a los analitos: ionización electrónica (IE, 70 eV) y fotoionización ultravioleta al vacío (VUV, 10.5 eV), que es una técnica de ionización “suave”. CG×CG produce espectros más limpios y cada señal del cromatograma tiene dos espectros de masa asociados, los datos de fragmentación (IE) se compararon con la biblioteca NIST y la fórmula molecular se determinó a partir de datos VUV. Muestras colectadas en las montañas de Sierra Nevada (CA, EUA) se analizaron para demostrar la metodología, 171 compuestos se identificaron combinando ambas técnicas de

ionización, asignando la fórmula molecular a 264 especies mediante VUV. Sin embargo, no todos los compuestos detectados por IE se detectaron por VUV, debido a que el límite de detección fue más alto. Los autores también desarrollaron una biblioteca EM-IE de acceso abierto que permite agregar nuevos compuestos y que incluye índices de retención de Kovats.

En el análisis de aerosoles atmosféricos, la CG×CG-TOF/EM es una poderosa herramienta para analizar matrices complejas de COV y de compuestos orgánicos semi-volátiles (SCOV). A pesar de su alta eficiencia y capacidad de pico, el principal inconveniente de esta técnica es el análisis de datos, debido a la gran cantidad de información generada y al reconocimiento de las señales moduladas. Para abordar este problema, Weggler *et al.* (2014) desarrollaron un algoritmo que permitió la deconvolución de 4500 picos en 32 minutos analizados por CG×CG-TOF/EM. Cuando se implementó la estrategia para analizar muestras reales de partículas suspendidas, el número de compuestos clasificados fue aproximadamente del 75% gracias a un criterio de búsqueda selectiva basado en patrones de fragmentación y fragmentos específicos.

En un análisis no dirigido de PM_{2.5} colectadas en un sitio urbano en Birmingham Reino Unido, y extraídas con diclorometano y metanol analizadas por CG×CG-TOF/EM, se identificaron alrededor de 800 compuestos enfocados en aquellos rara vez reportados en la atmósfera (Alam *et al.* 2013). Este análisis se realizó comparando los datos de fragmentación con la biblioteca NIST, identificando varios grupos de compuestos como alcanos, cicloalcanos, aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres, HAP, oxi-HAP, aromáticos sustituidos, organosulfurados y organofosforados, además de anhídrido ftálico y ftalatos.

2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Debido a que no existe información sistemática sobre el tipo y la concentración de ftalatos en el aire del Valle de México, se lleva a cabo un diagnóstico sobre el tipo de ftalatos y su distribución espacial en la temporada de secas frías, utilizando una metodología de alta resolución cromatográfica no convencional.

3. JUSTIFICACIÓN

Los ftalatos son modificadores endócrinos cuya distribución espacial en el aire se desconoce. Debido a la complejidad de las mezclas atmosféricas, su determinación representa un reto analítico, lo que implica el empleo de novedosos métodos de alta resolución y sensibilidad para eliminar falsos positivos en su identificación, y por lo tanto, en su cuantificación.

4. HIPÓTESIS

- La cromatografía de gases bidimensional permite separar, identificar y cuantificar a los ftalatos de las familias orgánicas más abundantes en la fase particulada del aerosol atmosférico.
- La distribución de los ftalatos en el Valle de México es heterogénea.

5. OBJETIVOS

5.1 Objetivo general

Determinar la distribución espacial de ftalatos en las partículas atmosféricas $\leq 2.5 \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2.5}$) en la Zona Metropolitana del Valle de México.

5.2 Objetivos específicos

- i. Optimizar la cromatografía de gases bidimensional para la determinación de ftalatos en $\text{PM}_{2.5}$.
- ii. Determinar la eficiencia del método analítico, así como su reproducibilidad, linealidad, límites de detección y de cuantificación.
- iii. Determinar la distribución espacial de los ftalatos en el Valle de México.
- iv. Proponer fuentes de emisión de los ftalatos.

6. DESARROLLO EXPERIMENTAL

6.1 Desarrollo del método cromatográfico

Con el objetivo de desarrollar una metodología analítica para la determinación de ftalatos en las $PM_{2.5}$ mediante el uso de CG×CG-DIF, se estableció una estrategia de análisis. Primero, los análisis se llevarían a cabo por cromatografía de gases-DIF (CG-DIF) (modo unidimensional) y posteriormente por CG×CG-DIF (modo bidimensional). El alcance contemplaba el uso de la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM) para confirmar los ftalatos hallados con CG×CG-DIF, pero debido a las restricciones de acceso derivadas de la pandemia por SAR-COV-2, sólo fue posible realizar los análisis con CG-DIF y CG×CG-DIF. La CG-EM sólo se empleó para evaluar los porcentajes de recuperación y confirmar la presencia de los ftalatos en $PM_{2.5}$.

Se analizaron 11 ftalatos: DMF, DEF, DiBF, DnBF, DAF, BBF, DnHF, DEHF, DCHF, DnOF y DnNF (ChemService, West Chester PA, EUA), descritos en la **tabla I** y seis hidrocarburos aromáticos policíclicos fluorados (HAP-F) (Chiron, Trondheim, Noruega): 1-fluoronaftaleno (1-FINaf), 4-fluorobifenilo (4-FIBif), 3-fluorofenantreno (3-FIFen), 1-fluoropireno (1-FIPir), 3-fluorocriseno (3-FICri) y 9-fluorobenzo[k]fluoranteno (9-FIBkFt).

Para identificar los ftalatos y HAP-F por su tiempo de retención y establecer el orden de elución, primero se inyectaron en CG-DIF individualmente utilizando un cromatógrafo de gases Agilent Technologies 6890 bajo las condiciones cromatográficas mostradas en la **tabla II**, optimizadas previamente en el laboratorio por Hernández-López (2014).

Posteriormente, la mezcla de los ftalatos y de HAP-F se inyectaron por CG×CG-DIF utilizando un arreglo de columnas ortogonal no polar – polar descritas en la misma tabla. La modulación se realizó usando un modulador criogénico ZOEX, el gas usado como criogénico fue CO_2 , el periodo de modulación fue 4250 ms y la duración de la modulación 150 ms, los datos se analizaron con el software GC Image (versión 1.9b7 Zoex Corporation Houston, Texas).

Tabla II. Condiciones cromatográficas			
Equipo Agilent Technologies 6890			
Detector DIF		Puerto de inyección Modo sin división	
Temperatura	300°C	Temperatura	300°C
Flujo de H ₂	30 mL/min	Flujo de purga	50 mL/min por 1 min
Flujo de aire	300 mL/min	Inyección automática	1 µL
		Horno	
Gas portador H ₂		Inicial	60°C por 2 min
Flujo	5 mL/min	Rampa	6°C/min hasta 300°C por 6 min
Columnas arreglo No Polar-Polar			
Columna 1 100% dimetilpolisiloxano	DB-1 60m x 0.25mm x 0.25 µm	Columna 2 50% fenil – 50% metilpolisiloxano	DB-17 1.5 m x 0.1mm x 0.1 µm

6.2 Pruebas del horno para la segunda columna

Las dos columnas cromatográficas usadas en CG×CG pueden colocarse en el horno principal del cromatógrafo. Sin embargo, la segunda columna también se puede colocar en un horno adicional. Teóricamente, este arreglo permite tener mayor control sobre la separación en la segunda dimensión. Sin embargo, pueden obtenerse resultados satisfactorios en ambas configuraciones (Mondello 2011).

Con el apoyo del laboratorio de instrumentación del CCA, se configuró un controlador de temperatura (Novus N480D) para conectarlo al segundo horno y operarlo de manera externa al CG (**figura 10**).

Se evaluó el desempeño del segundo horno sobre la resolución de los analitos. Para incrementar el número de señales cromatográficas moduladas, la rampa de temperatura de la primera columna se disminuyó de 6°C/min a 3°C/min. Adicionalmente, se evaluaron dos temperaturas iniciales del segundo horno, la primera 20 °C superior a la temperatura inicial del primer horno y la segunda, 80 °C de diferencia.

Una vez establecidas las condiciones de separación, se inyectó una disolución estándar con 99 compuestos (11 ftalatos, 7 HAP metilados, 25 HAP, 16 oxi-HAP, 4 aldehídos y 36 alcanos) más seis hidrocarburos aromáticos policíclicos fluorados (HAP-F) empleados como estándares internos.

Paralelamente a este análisis, se evaluó el uso de los seis HAP-F (**tabla AI**) como estándares internos. En el anexo A, se explica con mayor detalle este procedimiento.



Figura 10. Cromatógrafo de gases Agilent Technologies 6890 configurado para CG×CG.
a: primera columna, b: segmento de retraso, c: propulsor frío, d: propulsor caliente y e: horno de la segunda columna.

6.3 Identificación de los ftalatos de acuerdo con sus tiempos de retención relativos al estándar interno

A partir de los datos usando el software GC Image, se obtuvieron los tiempos de retención (t_R) absolutos de 11 estándares de ftalatos a diferentes concentraciones y del HAP-F. Este análisis se hizo con las veintiséis inyecciones hechas para la curva de calibración. Aunque se inyectaron 6 estándares internos, sólo se tomó el 1-Fluoropireno (1-FIPir), porque fue el que presentó menor variación en sus tiempos de retención bidimensionales (t_R^2) (< 8%), además de mostrar buena resolución con los compuestos más cercanos. Los EI: 1-

fluoronaftaleno y 3-fluorofenantreno, no se modularon por su baja masa molecular. Se calcularon los tiempos de retención relativos (t_{RR}) al (1-Fluoropireno) unidimensionales (t_{RR}^1) y bidimensionales (t_{RR}^2). Se obtuvo el promedio (\bar{x}) y la desviación estándar (s). El criterio para identificar a los ftalatos fue $t_{RR} - 2s \leq \bar{x} \leq t_{RR} + 2s$ para ambos t_{RR} .

6.4 Curvas de calibración

Las curvas de calibración se desarrollaron para CG-DIF (unidimensional) y para CG×CG-DIF (bidimensional). No se realizó para CG-EM, porque sólo se usó para evaluar porcentajes de recuperación y confirmar la presencia de los ftalatos en PM_{2.5}.

Se propuso hacer una curva de calibración (CC) con estándar interno y doce niveles de calibración (CC1 a CC12, **tabla III**). Las curvas se prepararon de acuerdo con las concentraciones reportadas previamente por Trejo-Pacheco (2018), donde la mediana de la concentración de ftalatos osciló entre 0.2 y 20 ng/m³. Siendo DiBF, DnBF y DEHF los de mayor abundancia.

Suponiendo que la menor concentración de ftalatos fue 0.2 ng/m³ (mediana) y la más alta ~20 ng/m³ (mediana), con un volumen de aire filtrado de ~1600 m³, la masa de ftalatos osciló entre 320 y 32,000 ng (0.32 - 32 µg). El cálculo de la CC consideró la recuperación de 80% determinado previamente para todos los ftalatos (Trejo-Pacheco 2018) y la cantidad de filtro extraído, que como se explicará más adelante, fue la mitad del filtro. Por lo tanto, la cantidad de ftalatos oscilaría entre ~0.13 y 13 µg en 1 mL, que es el volumen final del extracto. Si una alícuota de 80 µL de la disolución de ftalatos se mezcla con 20 µL de EI, el volumen será de 100 µL y en el volumen de inyección (1 µL) habrá una masa entre 0.1 y 10 ng de cada ftalato.

Por lo anterior, la curva se preparó entre 0.05 y 50 ng por cada microlitro de inyección. La concentración de las disoluciones de ftalatos para la curva de calibración se muestra en la **tabla III**. La disolución madre (DM) de cada ftalato se preparó disolviendo 10 µL de ftalato cuya masa fue determinada en una balanza analítica (Sartorius BP 200) y aforando a volumen de 1 mL con isopropanol grado HPLC en un matraz volumétrico.

Se mezclaron 80 µL de la disolución de ftalatos con 20 µL de la disolución de estándares internos (6 HAP-F, 20 ng/µL), 1 µL de esta disolución fue inyectado por triplicado en modo unidimensional y por duplicado en bidimensional.

Tabla III. Disoluciones para la curva de calibración y de fortificación para evaluar recuperación (la DM está en µg/µL, mientras que el resto de las disoluciones en ng/µL)

DT	DM	I 100 µL de DM	II 300 µL de I	III 100 µL de II	IV 1 mL de III	V 500 µL de IV	VI 500 µL de IV	VII 800 µL de VI	VIII 300 µL de VI	IX 400 µL de VI	X 200 µL de VI	XI 200 µL de X	XII 100 µL de X	XIII 100 µL de X	XIV 200 µL de XIII	XV 100 µL de XIII	XVI 50 µL de XIII
Nivel de calibración	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	CC1	CC2	CC3	CC4	CC5	CC6	CC7	CC8	CC9	CC10	CC11	CC12
Aforo (mL)	n.a.	2	0.5	5	2	1	2	1	0.5	1	1	0.5	0.5	1	0.5	0.5	0.5
BBF	11.13	556.5	333.9	222.6	111.3	55.65	27.82	22.26	16.69	11.13	5.57	2.23	1.11	0.56	0.22	0.11	0.06
DAF	10.36	518.0	310.8	207.2	103.6	51.8	25.9	20.72	15.54	10.36	5.18	2.07	1.04	0.52	0.21	0.10	0.05
DCHF	10.21	510.5	306.3	204.2	102.1	51.05	25.52	20.42	15.31	10.21	5.11	2.04	1.02	0.51	0.20	0.10	0.05
DEF	11.41	570.5	342.3	228.2	114.1	57.05	28.52	22.82	17.11	11.41	5.71	2.28	1.14	0.57	0.23	0.11	0.06
DEHF	10.02	501.0	300.6	200.4	100.2	50.1	25.05	20.04	15.03	10.02	5.01	2.00	1.00	0.50	0.20	0.10	0.05
DiBF	10.92	546.0	327.6	218.4	109.2	54.6	27.3	21.84	16.38	10.92	5.46	2.18	1.09	0.55	0.22	0.11	0.05
DMF	11.94	597.0	358.2	238.8	119.4	59.7	29.85	23.88	17.91	11.94	5.97	2.39	1.19	0.60	0.24	0.12	0.06
DnBF	10.67	533.5	320.1	213.4	106.7	53.35	26.67	21.34	16.00	10.67	5.34	2.13	1.07	0.53	0.21	0.11	0.05
DnHF	10.33	516.5	309.9	206.6	103.3	51.65	25.82	20.66	15.49	10.33	5.17	2.07	1.03	0.52	0.21	0.10	0.05
DnNF	10.02	501.0	300.6	200.4	100.2	50.1	25.05	20.04	15.03	10.02	5.01	2.00	1.00	0.50	0.20	0.10	0.05
DnOF	10.08	504.0	302.4	201.6	100.8	50.4	25.2	20.16	15.12	10.08	5.04	2.02	1.01	0.50	0.20	0.10	0.05
Promedio	10.64	532.23	319.34	212.89	106.45	53.22	26.61	21.29	15.97	10.64	5.32	2.13	1.06	0.53	0.21	0.11	0.05
DF		FA	FB	FC	FD	FE		FF		FG							

DM – Disolución madre; DF – Disoluciones de fortificación; DT – Disoluciones de trabajo; DT I a XVI – Disoluciones de trabajo; CC1 a CC12 – Disoluciones de los niveles de la curva de calibración, DF de FA a FG – Disoluciones de fortificación para calcular recuperación; n.a. – no aplica.

6.4.1 Evaluación de los parámetros de calibración

6.4.1.1 Sensibilidad relativa

La sensibilidad también llamada factor de respuesta, es la pendiente de la curva de calibración. Debido a que las curvas de calibración se construyeron con estándar interno, se calcularon la pendiente relativa (b_w) (ecuación 1) y la ordenada al origen relativa (a_w) (ecuación 2) de las rectas de regresión ponderadas (Miller y Miller 2002).

$$b_w = \frac{\sum_i w_i x_i y_i - n \bar{x}_w \bar{y}_w}{\sum_i w_i x_i^2 - n \bar{x}_w^2} \quad \dots \text{ Ec. 1}$$

$$a_w = \bar{y}_w - b_w \bar{x}_w \quad \dots \text{ Ec. 2}$$

Donde:

b_w – pendiente relativa ponderada

w_i – ponderación de cada ftalato (ecuación 5)

a_w – ordenada al origen relativa ponderada

y_i – volumen relativo a 1-FIPir para la curva bidimensional (V_{rel}) o área relativa a 1-FIPir para unidimensional (A_{rel}), ecuaciones 3 y 4, respectivamente, adimensional

x_i – concentración del ftalato en ng/ μ L

\bar{y}_w – promedio ponderado “y”

\bar{x}_w – promedio ponderado “x”

n – número de niveles de calibración

$$V_{rel} = \frac{V_{Ftal}}{V_{EI}} \quad \dots \text{ Ec. 3}$$

$$A_{rel} = \frac{A_{Ftal}}{A_{EI}} \quad \dots \text{ Ec. 4}$$

Donde:

V_{Ftal} – volumen del ftalato

V_{EI} – volumen del 1-FIPir

A_{Ftal} – área del ftalato

A_{EI} – área del 1-FIPir

Los ponderadores individuales (w_i) se calcularon a partir de las correspondientes desviaciones estándar (s), considerando un número n de niveles de calibración.

$$w_i = \frac{s_i^{-2}}{\sum_i s_i^{-2}/n} \quad \dots \text{ Ec. 5}$$

6.4.1.2 Límites de detección y cuantificación

Con la pendiente y el origen ponderados, fue posible calcular los valores de los límites de detección (yLD) y de cuantificación (yLC), de acuerdo con las ecuaciones 6 y 7 (Miller y Miller 2002).

$$yLD = a_w + 3s_{(y/x)_w} \quad \dots \text{ Ec. 6}$$

$$yLC = a_w + 10s_{(y/x)_w} \quad \dots \text{ Ec. 7}$$

Donde, $s_{(y/x)_w}$ es un estimador de los errores aleatorios de la variable dependiente:

$$s_{(y/x)_w} = \left\{ \frac{\sum_i w_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - 2} \right\}^{1/2} \quad \dots \text{ Ec. 8}$$

\hat{y}_i es la respuesta ajustada.

Para calcular los LD y LC en unidades de concentración [ng/μL] se utilizaron las ecuaciones 9 y 10, considerando la pendiente y ordenada ponderadas obtenidas previamente.

$$LD = \frac{(yLD - a_w)}{b_w} \quad \dots \text{ Ec. 9}$$

$$LC = \frac{(yLC - a_w)}{b_w} \quad \dots \text{ Ec. 10}$$

6.4.1.3 Linealidad

La linealidad de la calibración unidimensional y bidimensional se evaluó a partir del coeficiente de correlación de Pearson (r) y el coeficiente de determinación (r^2). La correlación entre la concentración del ftalato y los volúmenes o áreas relativas, se evaluó con una prueba de contraste t de dos colas y $n-2$ grados de libertad de acuerdo con la siguiente ecuación (Miller y Miller 2002):

$$t = \frac{|r|\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}} \quad \dots \text{ Ec. 11}$$

La hipótesis nula es: no hay correlación lineal. El intervalo de confianza fue 95%.

El valor t calculado se comparó con el reportado en tablas de distribución t de acuerdo con el número de grados de libertad (valor tabulado). Si el valor t calculado fue mayor que el valor tabulado, se rechazaba la hipótesis nula.

6.5 Determinación del porcentaje de recuperación

En un estudio previo realizado en nuestro grupo de investigación (Diosdado-Martínez Alejandra, en preparación), se observó que los porcentajes de recuperación empleando el método de adiciones patrones sobre matriz ($PM_{2.5}$) tanto del DnBF como del DEHF fueron superiores al 120%. Estos resultados se obtuvieron extrayendo el material orgánico de las $PM_{2.5}$ (enriquecidas con 11 ftalatos) con una celda de extracción a microescala asistida por ultrasonido con reflujo (CEMAUF) (Amador-Muñoz 2014 a,b) y analizadas por CG-EM. Las recuperaciones mayores al 100 % fueron probablemente consecuencia de la coelución de los ftalatos con otros hidrocarburos presentes en el aerosol atmosférico. Debido a que la manipulación de la muestra reduce el porcentaje de recuperación y aumenta la variación del resultado, esperábamos que al emplear CG×CG, se evitaría la coelución de los ftalatos con otros hidrocarburos, la sobreestimación de su concentración y por lo tanto se obtendrían recuperaciones más cercanas al 100%.

La eficiencia de nuestro método, evaluada con los porcentajes de recuperación, se determinó por el método de adiciones patrón, extrayendo filtros con $PM_{2.5}$ colectadas en enero de 2019 al suroeste de la Ciudad de México. Para ello, los filtros se enriquecieron considerando la concentración más alta reportada por Trejo-Pacheco (2018), establecida en 32 μg de ftalatos en el filtro completo y recuperación de 80%. Por lo tanto, en 1/20 de filtro habría aproximadamente 1.3 μg . Por esta razón las cantidades en 100 μL de disolución adicionadas de ftalatos para evaluar la eficiencia del método fueron 1, 2, 5, 10, 20, 30 y 50 μg , aproximadamente (**tabla IV**). La adición de cada nivel se hizo por triplicado. Para el blanco de la adición (blanco de campo) se extrajo 1/20 de filtro con $PM_{2.5}$ sin adicionar ftalatos. Esto se llevó a cabo por duplicado. Adicionalmente, se llevó a cabo la extracción del material (sin filtro) como blanco del procedimiento.

Tabla IV. Microgramos de ftalatos adicionados en un veinteavo de filtro con PM _{2.5}							
Adición	1	2	3	4	5	6	7
DMF	59.7	35.8	23.9	11.9	6.0	2.4	1.2
DEF	57.0	34.2	22.8	11.4	5.7	2.3	1.1
DiBF	54.6	32.8	21.8	10.9	5.5	2.2	1.1
DnBF	53.3	32.0	21.3	10.7	5.3	2.1	1.1
DAF	51.8	31.1	20.7	10.4	5.2	2.1	1.0
BBF	55.6	33.4	22.3	11.1	5.6	2.2	1.1
DnHF	51.6	31.9	20.7	10.3	5.2	2.1	1.0
DCHF	51.0	30.6	20.4	10.2	5.1	2.0	1.0
DEHF	50.1	30.1	20.0	10.0	5.0	2.0	1.0
DnOF	50.4	30.2	20.2	10.1	5.0	2.0	1.0
DnNF	50.1	30.1	20.0	10.0	5.0	2.0	1.0
Promedio	53.2	31.9	21.3	10.6	5.3	2.1	1.1

Todas las extracciones también se llevaron a cabo en una celda de extracción a microescala asistida por ultrasonido con reflujo (CEMAUF) (Amador-Muñoz *et al.* 2014a). Los filtros con las PM_{2.5} enriquecidas con los ftalatos se dejaron en contacto a -20°C durante 24 horas antes de ser extraídos. Las extracciones se hicieron empleando 50°C de temperatura, por 5 minutos y 40% de potencia a 37 KHz (Diosdado-Hernández en preparación). Posteriormente el extracto se filtró en una cámara de vacío utilizando un filtro de jeringa de PTFE de 13 mm de diámetro y 0.22 µm de tamaño de poro. La extracción se realizó dos veces y los extractos combinados se redujeron a un volumen mínimo con un flujo de N₂ en un sistema de múltiples deflexiones (Amador-Muñoz *et al.* 2014b). El extracto se llevó a un volumen final de 1 mL con diclorometano y se mantuvo a -20°C hasta su análisis instrumental.

Una alícuota de 80 µL del extracto se mezcló con 20 µL de una disolución de 6 HAP-F a 20 ng/µL, 1 µL de esta mezcla se inyectó al CG-DIF en modo unidimensional, por duplicado en CG×CG-DIF y al CG-EM en modo SCAN (utilizando las mismas condiciones cromatográficas, pero con He como gas portador). En el caso de la evaluación de la recuperación de ftalatos por CG-EM, se utilizaron los iones cuantificadores 163 m/z para DMF y 149 m/z para el resto de los ftalatos. DnHF y BBF no se resolvieron por lo que la recuperación se determinó conjuntamente.

Para evaluar los porcentajes de recuperación, la disolución de referencia se preparó tomando 100 µL de la disolución estándar de ftalatos diluida hasta 1 mL. De esta disolución,

se tomaron 80 μL y se adicionaron 20 μL de una disolución de 6 HAP-F, 1 μL se inyectó al cromatógrafo como se describió anteriormente para los extractos.

El porcentaje de recuperación de los extractos obtenidos mediante CG \times CG-DIF se calculó a partir del volumen relativo de los ftalatos con respecto a 1-FIPir usando la ecuación 12:

$$\% \text{ Recuperación} = \frac{V_{rel_{extracto}} - V_{rel_{blanco}}}{V_{rel_{referencia}}} \times 100 \quad \dots \text{ Ec. 12}$$

Mientras que el porcentaje de recuperación por CG-EM se calculó usando las áreas relativas como lo señala la Ec. 13:

$$\% \text{ Recuperación} = \frac{A_{rel_{extracto}} - A_{rel_{blanco}}}{A_{rel_{referencia}}} \times 100 \quad \dots \text{ Ec. 13}$$

6.6 Evaluación de la integridad de los ftalatos en los extractos orgánicos

Con el objetivo de utilizar los extractos orgánicos de las $\text{PM}_{2.5}$ extraídas previamente en el laboratorio (Trejo-Pacheco 2018) y evitar repetir la extracción de la fracción orgánica de las $\text{PM}_{2.5}$ almacenadas en el congelador a -20°C desde 2017, se evaluó la integridad del tipo y cantidad de ftalatos contenidos en los extractos orgánicos almacenados. Para ello, se seleccionaron diez extractos orgánicos de $\text{PM}_{2.5}$ colectadas durante diciembre del 2016, en cinco sitios de la ZMVM.

Los extractos orgánicos fueron adicionados con seis HAP-F utilizados como estándares internos. Estos se inyectaron nuevamente por duplicado en el CG-EM. Se calcularon las áreas relativas y se compararon con las obtenidas previamente (Trejo-Pacheco 2018) empleando el software STATISTICA (versión 10).

6.7 Concentración de ftalatos en $\text{PM}_{2.5}$

Los objetivos originales del presente trabajo eran analizar los ftalatos en $\text{PM}_{2.5}$ colectados de noviembre 2016 a junio 2017 en cinco sitios alrededor de la ZMVM. La pandemia por el SAR-COV-2 impidió que se analizaran todas las muestras. Las restricciones de acceso

permitieron el análisis únicamente de las $PM_{2.5}$ colectadas en noviembre y diciembre del 2016. La **figura 11** muestra la ubicación de las estaciones de muestreo en la ZMVM, localizadas en el noroeste (Tlalnepantla, TLA), noreste (San Agustín, SAG), centro (Merced, MER), suroeste (Coyoacán, COY) y sureste (Universidad Autónoma Metropolitana campus Iztapalapa, UIZ). Las $PM_{2.5}$ se colectaron en filtros de fibra de cuarzo (20 x 25 cm, Pall EUA, previamente horneados a 600°C por 12 h y almacenados en papel aluminio hasta el momento de su uso). Se utilizaron colectores de altos volúmenes con cabezal para separar $PM_{2.5}$ (High Vol, Tisch) con flujo de 1.13 m³/min durante 24 h. Las colectas se realizaron cada seis días simultáneamente en cada uno de los cinco sitios. Un filtro blanco de campo se tomó cada día de muestreo. Los filtros fueron extraídos en un trabajo preliminar (Trejo-Pacheco 2018) y sólo las muestras de noviembre 2016 se analizaron en aquel entonces por CG-EM. Sin embargo, los extractos orgánicos de noviembre 2016 a junio de 2017 se almacenaron a -20°C por casi un año. Posteriormente, sólo los extractos orgánicos de noviembre y diciembre del 2016 fueron descongelados y reanalizados por CG-DIF y CG×CG-DIF.

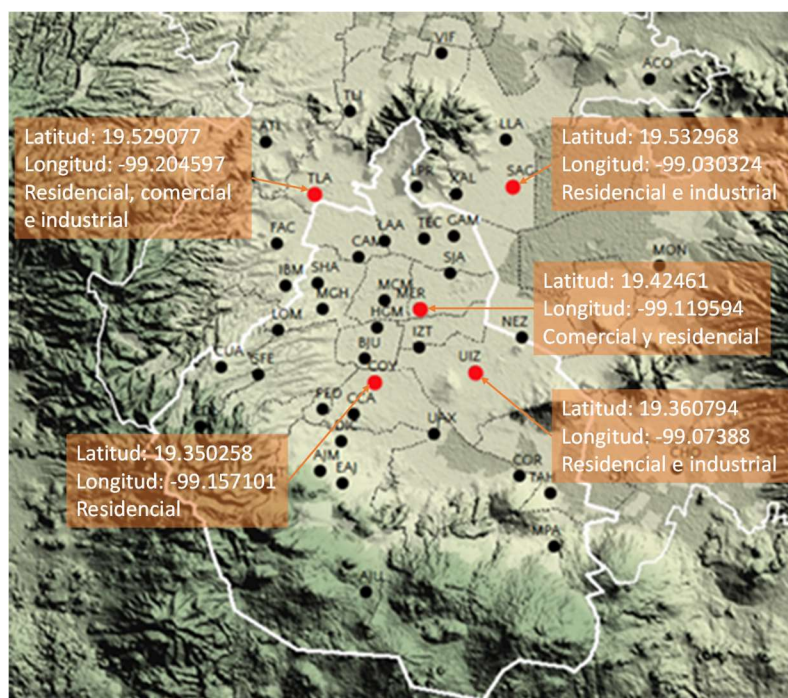


Figura 11. Estaciones de monitoreo de la calidad del aire. Los círculos en rojo muestran las estaciones donde se colectaron las $PM_{2.5}$ utilizadas para este trabajo (Tomado de www.aire.cdmx.gob.mx).

La concentración de ftalatos contenida en los filtros con PM_{2.5} colectados durante noviembre y diciembre de 2016, en cinco estaciones de monitoreo de la ZMVM se determinó mediante CG×CG, para lo cual, una alícuota de 80 µL de extractos y blancos, se mezcló con 20 µL de una disolución de 6 HAP-F a 20 ng/µL, 1 µL de esta mezcla se inyectó por duplicado en modo bidimensional. Para propósitos de comparación con los resultados otorgados por CG×CG, 1 µL de esta mezcla también se inyectó al CG en modo unidimensional. A partir de los datos de las inyecciones en modo bidimensional se calculó el volumen relativo a EI4 y la concentración de ftalatos (ng/µL) en el volumen inyectado (ecuación 14):

$$[Ftalato] = \frac{(V_{rel}) - a}{b} \quad \dots \text{ Ec. 14}$$

y la desviación estándar de dicha estimación se determinó de acuerdo con la ecuación 15:

$$s_{x_{ow}} = \frac{s_{(y/x)_w}}{b_w} \left\{ \frac{1}{w_0} + \frac{1}{n} + \frac{(y_0 - \bar{y}_w)^2}{b_w^2 (\sum_i w_i x_i^2 - n \bar{x}_w^2)} \right\}^{1/2} \quad \dots \text{ Ec. 15}$$

El límite de confianza de las concentraciones predichas fue dado por:

$$[Ftalato] \pm t_{(n-2)} s_{x_{ow}} \quad \dots \text{ Ec. 16}$$

La masa en ng de ftalatos contenida en un metro cúbico de aire muestreado se determinó usando la ecuación 17:

$$[Masa Ftal] = 2 * \frac{[Ftalato]}{Volumen_{aire}} * 1000 \mu L \quad \dots \text{ Ec. 17}$$

donde el valor 2 es el factor de corrección por haber extraído ½ filtro, mientras que 1000 µL se refieren al volumen de aforo. Las concentraciones de ftalato fueron corregidas considerando el porcentaje de recuperación.

6.8 Contaminantes criterio y parámetros meteorológicos

Los parámetros meteorológicos de velocidad y dirección de viento, temperatura y humedad relativa, así como los contaminantes criterio: CO, NO₂, SO y PM_{2.5}, además de NO_x y NO, se obtuvieron de la página de la Secretaría del Medio Ambiente de la Ciudad de México (SEDEMA 2018c). Sin embargo, los datos de la estación UAM-Iztapalapa no se encontraron

disponibles para el periodo de estudio. Se calcularon los datos diarios del promedio, mediana, percentiles 95 (P95) y máximos, a partir de los datos horarios.

6.9 Análisis estadístico

Se aplicó estadística no paramétrica por tener alrededor de 30 observaciones en total, seis por sitio. Se aplicó la prueba no paramétrica U de Mann-Whitney para evaluar las medianas de los ftalatos en las $PM_{2.5}$. Se empleó la prueba de rangos ordenados de Spearman para evaluar las correlaciones entre las variables. Se utilizaron los paquetes Excel (versión 2016) y STATISTICA (TIBCO, v10).

7. RESULTADOS

7.1 Desarrollo del método cromatográfico

Las **figuras 12 y 13** muestran los cromatogramas de la mezcla de ftalatos, unidimensional y bidimensional, respectivamente. La **tabla V** ilustra sus tiempos de retención.

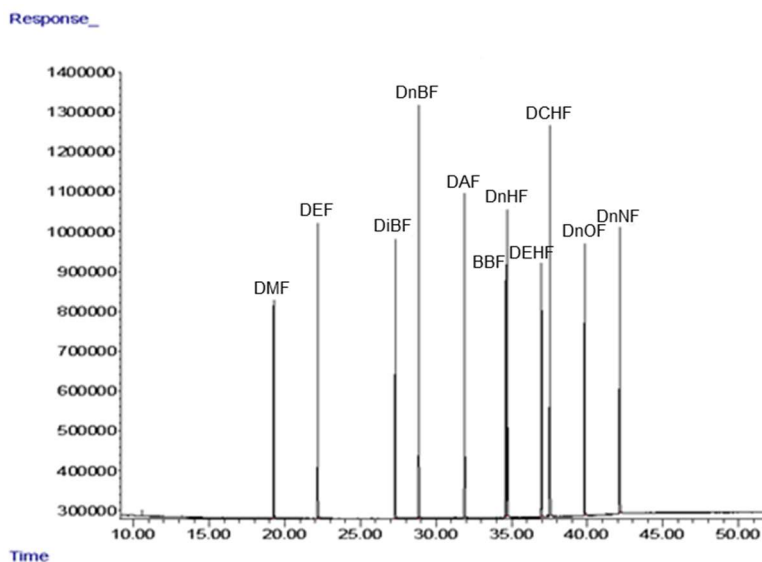


Figura 12. Cromatograma unidimensional de 11 ftalatos ($25 \text{ ng } \mu\text{L}^{-1}$) con sus tiempos de retención unidimensionales indicados en la tabla V.

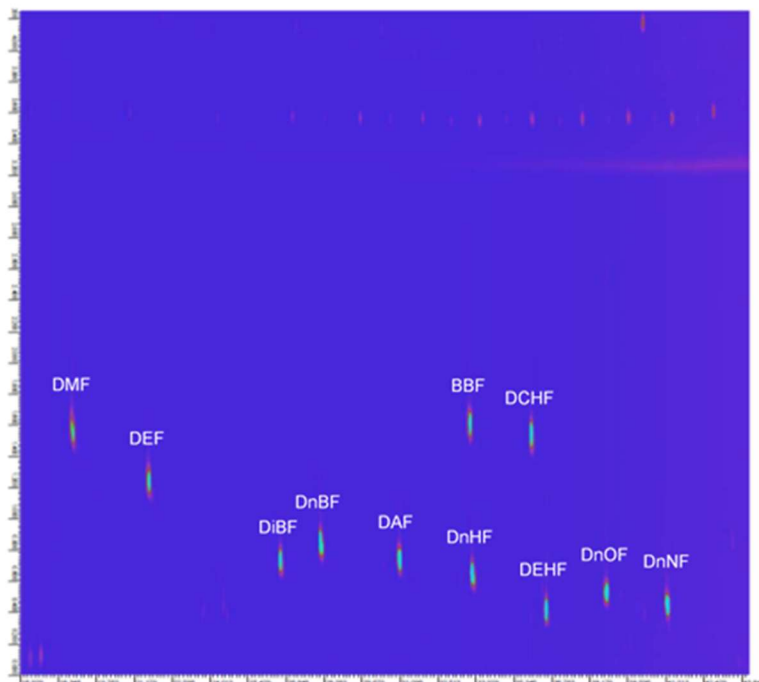


Figura 13. Cromatograma bidimensional de 11 ftalatos (25 ng μL^{-1}).

Tabla V. Tiempos de retención uni y bidimensionales de los once ftalatos			
Pico #	Nombre	t^1_{R} [min]	t^2_{R} [s]
1	DMF	19.26	1.21
2	DEF	22.18	1.10
3	DiBF	27.31	0.94
4	DnBF	28.87	0.99
5	DAF	31.89	0.96
6	DnHF	34.61	1.33
7	BBF	34.72	0.94
8	DEHF	36.98	1.33
9	DCHF	37.53	0.87
10	DnOF	39.82	0.91
11	DnNF	42.15	1.13

7.2 Pruebas del horno para la segunda columna

Los resultados de las pruebas de las tasas de calentamiento mostraron que los picos no ampliaron el ancho de su base al disminuir la velocidad de calentamiento, sin embargo, el tiempo del análisis aumentó de 66 a 86 min, por lo que se decidió continuar con la rampa de 6°C/min. Por otra parte, se observó que al iniciar la cromatografía en la segunda columna

80°C superior a la temperatura inicial de la cromatografía en la primera columna, la resolución y el ensanchamiento de los picos en la segunda columna mejoró significativamente (**figura 14**). Los ftalatos en el cromatograma de la **figura 14a** mostraron mayor resolución que los observados en el cromatograma de la **figura 14b**. Sin embargo, el primero presenta el efecto llamado “*wrap-around*” que ocurre cuando el tiempo de elución en la segunda columna de algún componente excede el periodo de modulación y eluye con los compuestos del siguiente periodo de modulación, lo que puede dar lugar a coelución y confusión en la identificación (Mondello 2011, Varlamova 2014). Este efecto no se observó en el cromatograma de la **figura 14b**, cuya elución fue correcta.

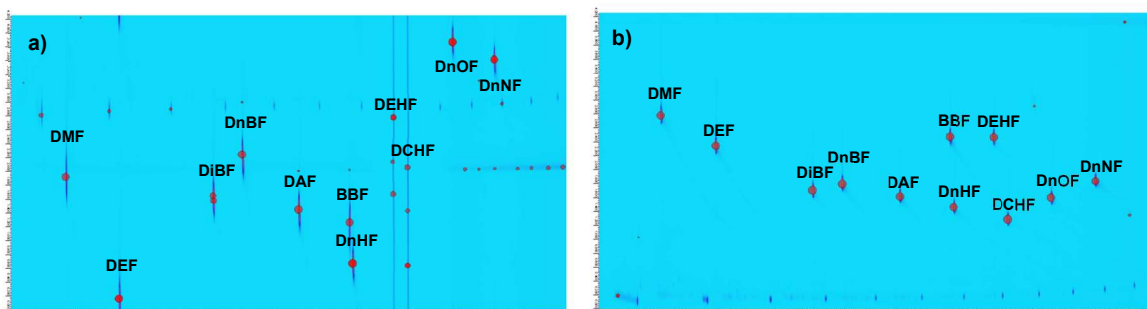


Figura 14. Cromatogramas bidimensionales de 11 ftalatos a 5 ng/μL, 1er Horno: inicial 60°C [2 min] rampa 3°C/min hasta 320°C [0.33 min] total 89 min; Flujo de H₂: 5 mL/min; Periodo de modulación 4250 ms / duración 150 ms. a) 2do Horno: **inicial 80°** [2 min] rampa 3°C/min hasta 320°C; b) 2do Horno: **inicial 140°** [2 min] rampa 3°C/min hasta 320°C.

Los resultados de estos experimentos sugirieron mantener la rampa de calentamiento en 6°C/min y comenzar la cromatografía con la segunda columna a 140°C. Con estas condiciones y las establecidas previamente en la **tabla II**, se analizó la mezcla de 99 compuestos, manteniendo la temperatura inicial a 140°C [2 min] rampa 6°C/min hasta 320°C. La **figura 15** muestra la separación de los compuestos. Sin embargo, el efecto *wrap-around* se volvió a presentar, sobre todo para los oxi-HAP, que son los compuestos más polares, impidiendo su identificación.

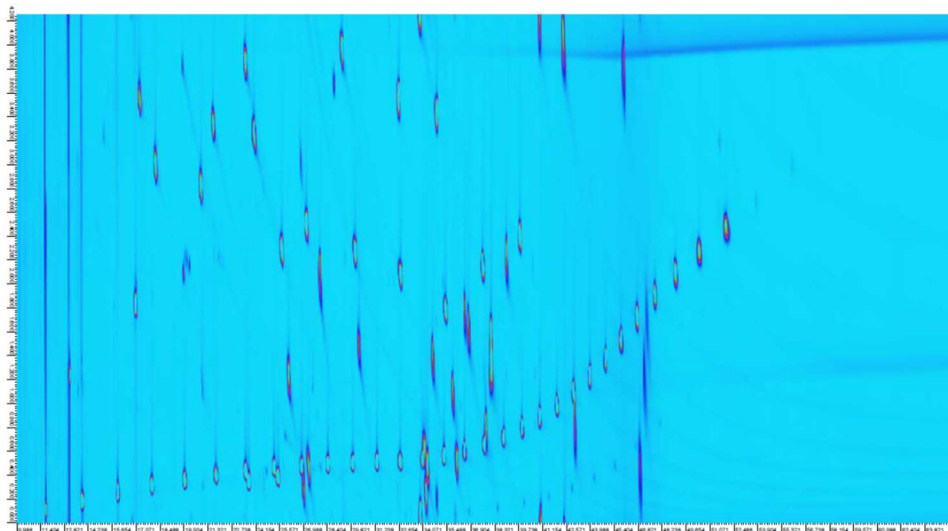


Figura 15. 11 Ftalatos + HAP + HAP-metilados + Oxi-HAP + Aldehídos + Alcanos (C8-C40) + HAP-F 5ng/μL. 1er Horno: inicial 60° [2 min] rampa 6°C/min hasta 320°C [20.67 min] Total 66 min, 2do Horno: inicial 140° [2 min] **rampa 6°C/min** hasta 320°C, flujo de H₂ 5 mL/min, periodo de modulación 4250 ms / duración 150 ms. Presencia del efecto “wrap-around”.

El “*wrap-around*” se puede evitar aumentando el periodo de modulación, modificando la rampa de temperatura o cambiando la dimensión de la segunda columna (Varlamova 2014). Por ello, se modificó el periodo de modulación variando a 3000 ms, 5500 ms y 7000 ms. La **figura 16** ilustra los cromatogramas en cada periodo, sin embargo, aún se siguió observando “*wrap-around*” para algunos compuestos. Debido a que ni la rampa de calentamiento ni el periodo de modulación eliminaron el “*wrap-around*”, se decidió retirar el segundo horno, que fue la única variable introducida a las condiciones originales. Al hacer esto, se logró eliminarlo como lo muestra la **figura 17**. Con estas condiciones los 99 compuestos contenidos en la mezcla se lograron separar, pero sobre todo, se demostró el poder de resolución que tiene el CG×CG al separar completamente ftalatos y HAP-F del resto de los componentes.

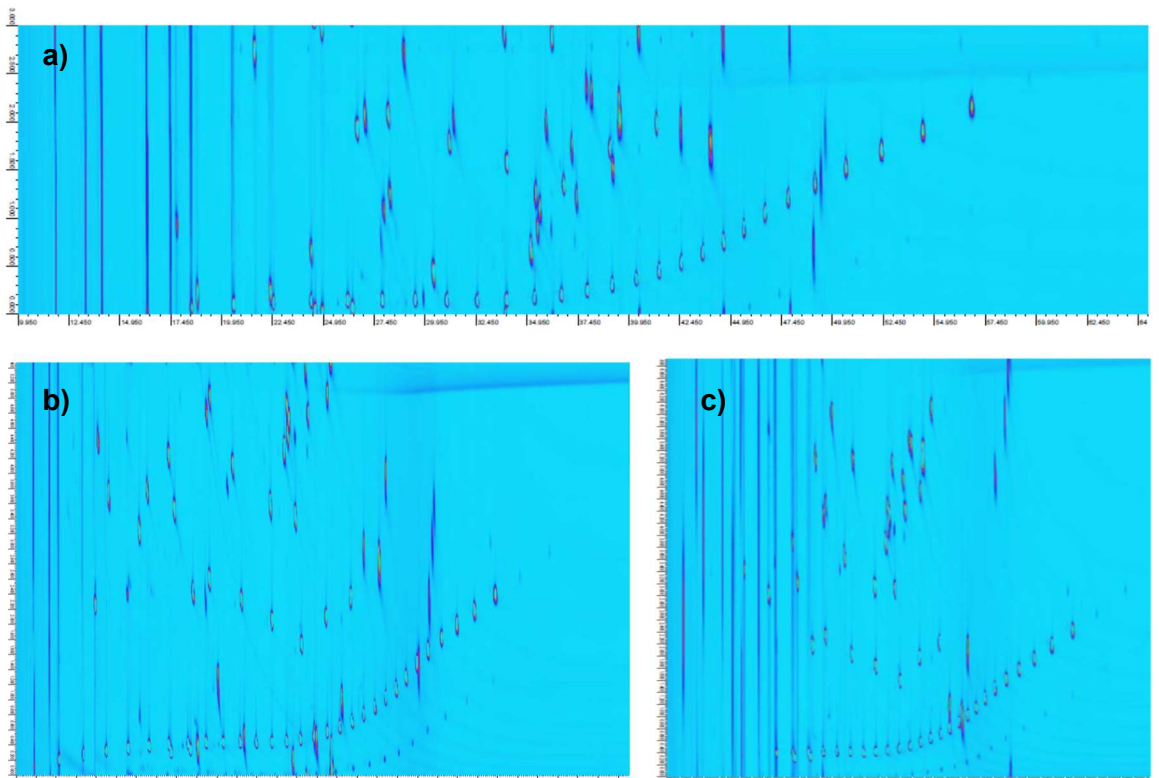


Figura 16. 11 Ftalatos + HAP + HAP metilados + Oxi-HAP + Aldehídos + Alcanos (C8-C40) + HAP-F 5ng/ μ L. 1er Horno: inicial 60° [2 min] **rampa 6°C/min** hasta 320°C [20.67 min] Total 66 min, 2do Horno: inicial 140° [2 min] rampa 6°C/min hasta 320°C, flujo de H₂ 5 mL/min. Periodo de modulación: a) 3000 ms, b) 5500 ms y c) 7000 ms / duración 150 ms.

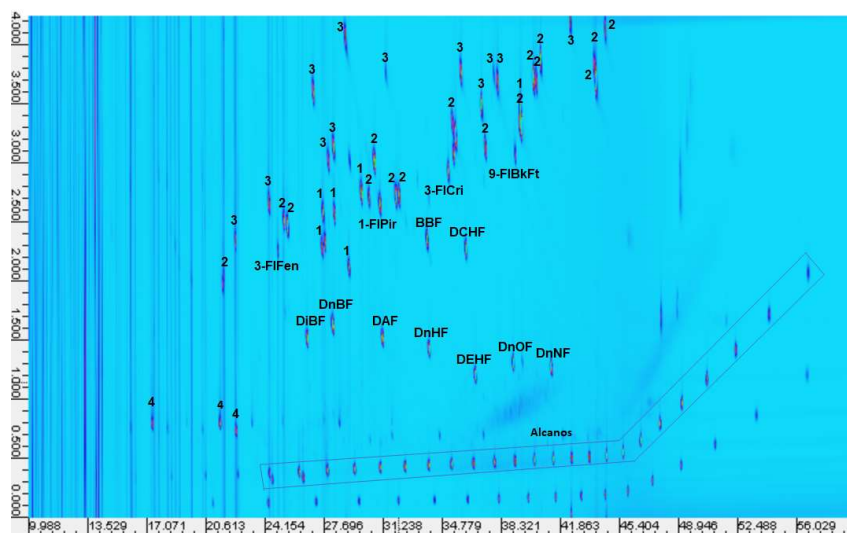


Figura 17. 11 Ftalatos + HAP metilados (señalados con el número 1) + HAP (número 2) + Oxi-HAP (número 3) + Aldehídos (número 4) + Alcanos (C8-C40) + HAP-F 5ng/ μ L. 1er Horno: inicial 60° [2 min] rampa 6°C/min hasta 320°C [20.67 min], total 66 min. Datos obtenidos sin segundo horno. Flujo de H₂ 5 mL/min. Periodo de modulación: 4250 ms / duración 150 ms.

El resto de los análisis se llevó a cabo sin el segundo horno. La **tabla VI**, describe las condiciones finales empleadas en este estudio.

Tabla VI. Condiciones finales del análisis de ftalatos por CG×CG-DIF, sin el segundo horno			
Equipo Agilent Technologies 6890			
Detector DIF		Puerto de inyección Modo sin división	
Temperatura	300°C	Temperatura	300°C
Flujo de H ₂	30 mL/min	Flujo de purga	50 mL/min por 1 min
Flujo de aire	300 mL/min	Inyección automática	1 µL
Horno			
Gas portador H ₂		Inicial	60°C por 2 min
Flujo	5 mL/min	Rampa	6°C/min hasta 300°C por 6 min
Columnas arreglo No Polar-Polar			
Columna 1 100% dimetilpolisiloxano	DB-1 60m x 0.25mm x 0.25 µm	Columna 2 50% fenil – 50% metilpolisiloxano	DB-17 1.5 m x 0.1mm x 0.1 µm
Modulador ZOEX			
Periodo	4250 ms	Duración	150 ms

7.3 Identificación de los ftalatos de acuerdo con sus tiempos de retención relativos al estándar interno

La identificación de los ftalatos en los cromatogramas 1D y 2D tanto de disoluciones estándar como de las muestras, se basó en los tiempos de retención relativos a 1-FIPir (**tabla VII**). La desviación estándar (*s*) para los tiempos relativos t_{RR}^1 y t_{RR}^2 es, en la mayoría de los casos, por lo menos un orden de magnitud menor en comparación con la obtenida para los tiempos de retención absolutos (t_R^1 y t_R^2). Para identificar positivamente un ftalato o El el intervalo considerado fue $t_{RR} - 2s \leq \bar{x} \leq t_{RR} + 2s$ para ambos tiempos de retención relativos.

Tabla VII. Tiempos de retención absolutos y relativos a 1-FIPir, tanto uni como bidimensionales (n=26)

	t_R^1 Tiempo de retención unidimensional				t_R^2 Tiempo de retención bidimensional				t_{RR}^1 Tiempo de retención relativo unidimensional				t_{RR}^2 Tiempo de retención relativo bidimensional			
	\bar{x}	s	- 2s	+ 2s	\bar{x}	s	- 2s	+ 2s	\bar{x}	s	- 2s	+ 2s	\bar{x}	s	- 2s	+ 2s
DMF	21.370	0.066	21.238	21.501	1.312	0.120	1.072	1.551	0.641	0.001	0.639	0.644	0.866	0.017	0.832	0.901
DEF	24.271	0.049	24.174	24.369	1.199	0.120	0.959	1.439	0.729	0.001	0.727	0.730	0.791	0.021	0.748	0.834
DiBF	29.363	0.036	29.291	29.435	1.039	0.114	0.811	1.267	0.881	0.001	0.880	0.883	0.686	0.024	0.638	0.733
DnBF	30.900	0.064	30.771	31.028	1.093	0.112	0.868	1.317	0.928	0.001	0.926	0.929	0.721	0.021	0.679	0.764
1-FIPir	33.314	0.059	33.195	33.432	1.513	0.119	1.274	1.751	1.000	0.000	1.000	1.000	1.000	0.000	1.000	1.000
DAF	33.886	0.053	33.779	33.992	1.060	0.115	0.830	1.290	1.017	0.001	1.016	1.018	0.699	0.024	0.651	0.747
BBF	36.624	0.058	36.507	36.740	1.433	0.155	1.122	1.743	1.099	0.001	1.097	1.101	0.946	0.060	0.827	1.066
DnHF	36.692	0.057	36.578	36.805	1.047	0.141	0.764	1.329	1.101	0.001	1.099	1.104	0.690	0.059	0.571	0.809
DCHF	39.021	0.050	38.920	39.122	1.448	0.134	1.180	1.717	1.171	0.001	1.169	1.174	0.957	0.020	0.917	0.997
DEHF	39.462	0.061	39.340	39.585	0.962	0.109	0.744	1.181	1.185	0.001	1.183	1.187	0.635	0.024	0.586	0.683
DnOF	41.732	0.062	41.607	41.857	1.005	0.112	0.781	1.230	1.253	0.001	1.251	1.255	0.663	0.025	0.614	0.712

7.4 Curvas de calibración

Como se comentó previamente, las curvas de calibración se desarrollaron para CG-DIF (unidimensional) y para CG×CG-DIF (bidimensional). No se realizó para CG-EM, porque únicamente se utilizó para evaluar porcentajes de recuperación y confirmar la presencia de los ftalatos en PM_{2.5}.

7.4.1 Curva de calibración unidimensional

Se inyectaron doce disoluciones de 11 ftalatos de diferentes niveles de concentración, sin embargo, solo se observaron señales en las diez disoluciones de mayor concentración (0.2 a 50 ng/μL) (**tabla III**).

Los factores de respuesta relativos (F_{RR}) calculados como área relativa/concentración de ftalato se describen en la **figura 18**. Se observa que, al disminuir la concentración, la variación (desviación estándar) aumenta, así como los FRR para algunos analitos. El criterio para incluir las concentraciones en la CC fue que el coeficiente de variación de los $F_{RR} < 30\%$. De esta forma, el nivel de concentración a 0.2 ng/μL fue retirado de la CC y, por lo tanto, el intervalo de las CC en CG-DIF osciló entre 0.5 y 50 ng/μL, es decir, nueve niveles de calibración.

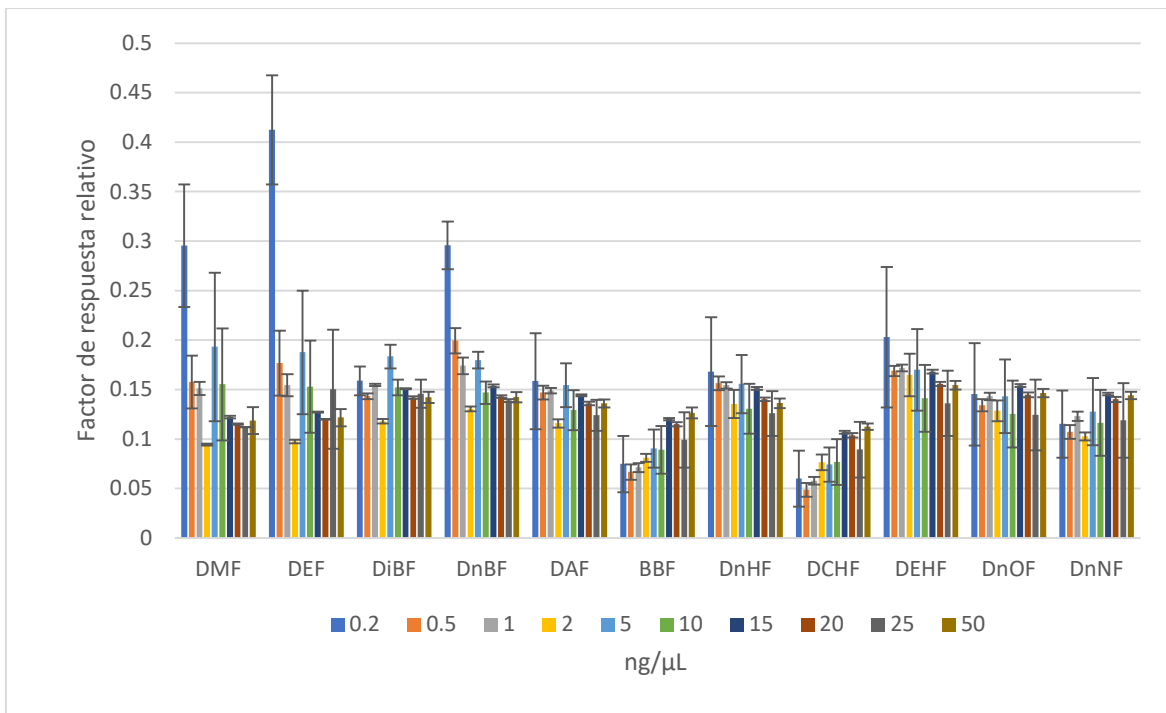


Figura 18. Factores de respuesta relativos para los diferentes niveles de concentración de la CC unidimensional. La barra de dispersión es la desviación estándar, n=3.

Las curvas de calibración basada en la regresión lineal ponderada calculada como Área relativa (Área ftalato/Área 1-fluoropireno) vs Concentración del ftalato, se muestran en la **figura 19**. En general, los coeficientes de correlación de Pearson fueron mayores a 0.99 para los 11 ftalatos analizados (> 0.2 ng/μL). La **tabla VIII**, muestra la ordenada y pendiente ponderadas y los límites de detección (LD) y cuantificación (LC). Las sensibilidades se encontraron entre 0.11 (DMF y DCHF) y 0.16 (DEHF). Los LD se encontraron entre 0.46 (DEHF) y 5.42 (DMF) ng/μL, mientras que los LC entre 1.54 (DEHF) y 18.06 (DMF) ng/μL.

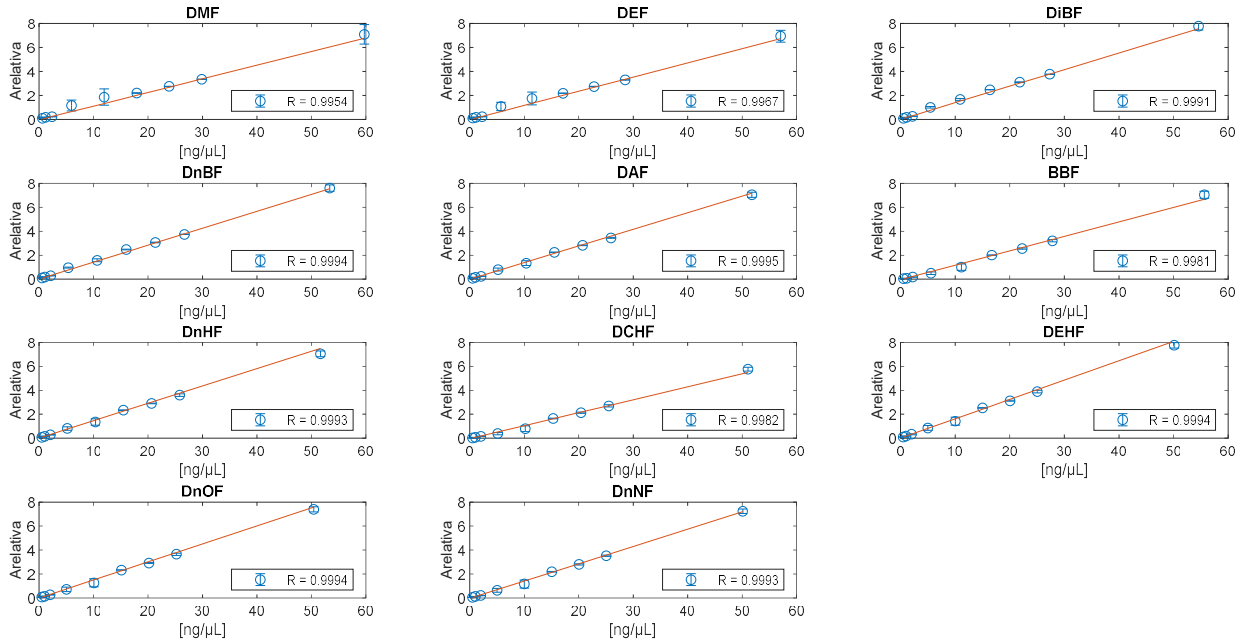


Figura 19. Curvas de calibración unidimensionales, la línea roja representa la regresión lineal (mínimos cuadrados ponderados). Las barras de error muestran la desviación estándar, n=3.

Tabla VIII. Parámetros de la curva de calibración instrumental, regresión lineal ponderada, UNIDIMENSIONAL											
	DMF	DEF	DiBF	DnBF	DAF	BBF	DnHF	DCHF	DEHF	DnOF	DnNF
r	0.9954	0.9967	0.9991	0.9994	0.9995	0.9981	0.9993	0.9982	0.9994	0.9994	0.9993
r²	0.9908	0.9935	0.9982	0.9987	0.9991	0.9962	0.9986	0.9965	0.9988	0.9987	0.9986
Pendiente (b) (sensibilidad)	0.11	0.12	0.14	0.14	0.14	0.12	0.14	0.11	0.16	0.15	0.14
Ordenada (a)	-0.04	-0.02	0.01	0.01	0.01	-0.05	0.01	-0.04	0.01	-0.01	-0.03
s(y/x)w	0.21	0.18	0.07	0.08	0.03	0.14	0.04	0.12	0.02	0.04	0.07
yLD	0.58	0.53	0.24	0.26	0.08	0.37	0.14	0.31	0.08	0.10	0.18
LD [ng/μL]	5.42	4.60	1.62	1.80	0.55	3.45	0.90	3.21	0.46	0.71	1.45
yLC	2.02	1.79	0.76	0.86	0.26	1.34	0.44	1.12	0.26	0.35	0.67
LC [ng/μL]	18.06	15.32	5.41	6.01	1.85	11.51	3.00	10.71	1.54	2.35	4.85

7.4.2 Curva de calibración bidimensional

En este caso, se inyectaron doce disoluciones de 11 ftalatos de diferentes niveles de concentración, sin embargo, solo se observaron señales en las disoluciones de 2 a 50 ng/μL, es decir en las siete disoluciones de mayor concentración (**tabla III**). Con ello se calcularon los parámetros de la regresión lineal ponderada (**tabla IX**).

Las curvas de calibración basada en la regresión lineal ponderada calculadas como Volumen relativo (Volumen ftalato/Volumen del 1-fluoropireno) vs concentración del ftalato, se muestran en la **figura 20**. En general, los coeficientes de correlación de Pearson fueron mayores a 0.9. La **tabla IX**, muestra la ordenada y pendiente ponderadas y los límites de detección (LD) y cuantificación (LC). Las sensibilidades se encontraron entre 0.09 (DMF) y 0.17 (DEHF y DnOF). Los LD se encontraron entre 0.56 (DnNF) y 22.27 (DMF) ng/μL, mientras que los LC entre 1.87 (DnNF) y 74.25 (DMF) ng/μL. Este análisis excluyó a DMF y DEF debido a la falta de modulación y/o a la elevada variación en sus F_{RR} , con $CV > 30$ %.

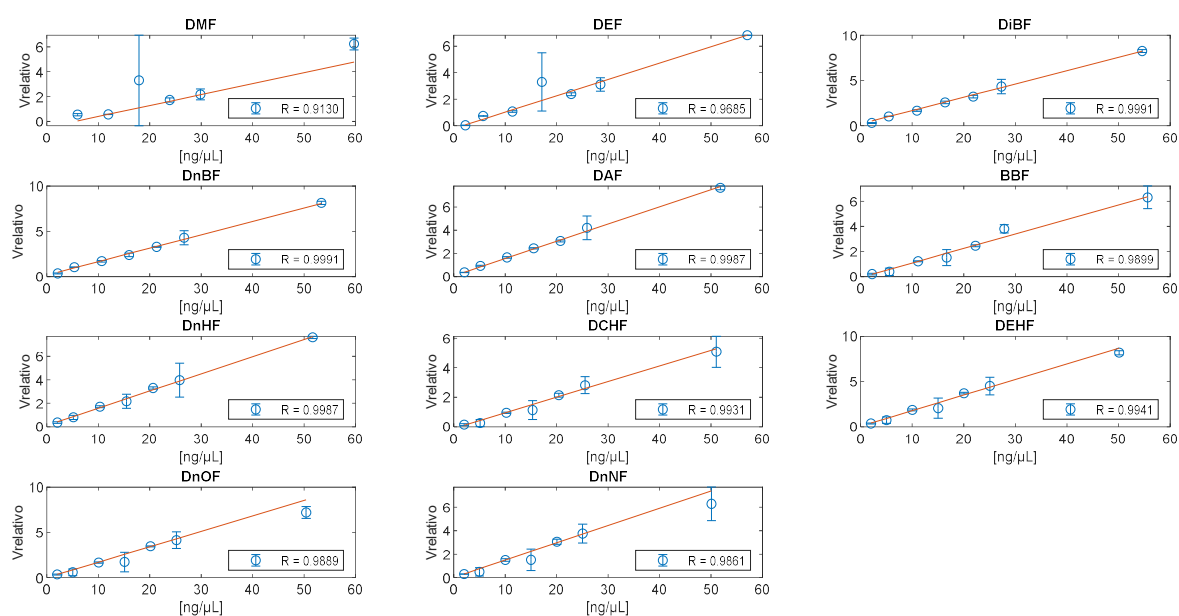


Figura 20. Curvas de calibración bidimensionales, la línea roja representa la regresión lineal (mínimos cuadrados ponderados). Las barras de error muestran la desviación estándar, n=2.

Tabla IX. Parámetros de la curva de calibración instrumental, regresión lineal ponderada, BIDIMENSIONAL

	DMF	DEF	DiBF	DnBF	DAF	BBF	DnHF	DCHF	DEHF	DnOF	DnNF
R	0.9130	0.9685	0.9991	0.9991	0.9987	0.9899	0.9987	0.9931	0.9941	0.9889	0.9861
R²	0.8335	0.9381	0.9983	0.9983	0.9973	0.9800	0.9975	0.9862	0.9882	0.9779	0.9724
Pendiente (b)	0.09	0.12	0.15	0.15	0.15	0.12	0.15	0.11	0.17	0.17	0.15
Ordenada (a)	-0.48	-0.22	0.20	0.17	0.08	-0.07	0.11	-0.11	0.06	0.00	0.02
s(y/x)_w	0.65	0.25	0.15	0.12	0.09	0.09	0.10	0.08	0.18	0.38	0.03
y_{LOD}	1.48	0.55	0.64	0.54	0.35	0.20	0.42	0.14	0.60	1.14	0.10
LOD [ng/μL]	22.27	6.18	3.00	2.52	1.85	2.40	2.12	2.37	3.18	6.69	0.56
y_{LOQ}	6.05	2.33	1.67	1.42	0.99	0.85	1.15	0.73	1.88	3.80	0.30
LOQ [ng/μL]	74.25	20.60	9.99	8.41	6.16	8.01	7.06	7.91	10.59	22.31	1.87

El gráfico de barras de la **figura 21** muestra los factores de respuesta relativos (F_{RR}) para los diferentes ftalatos. Se puede observar que la variación (desviación estándar) para DEF y DMF fueron las mayores. No hubo dependencia lineal entre los FRR y la concentración para los 11 ftalatos.

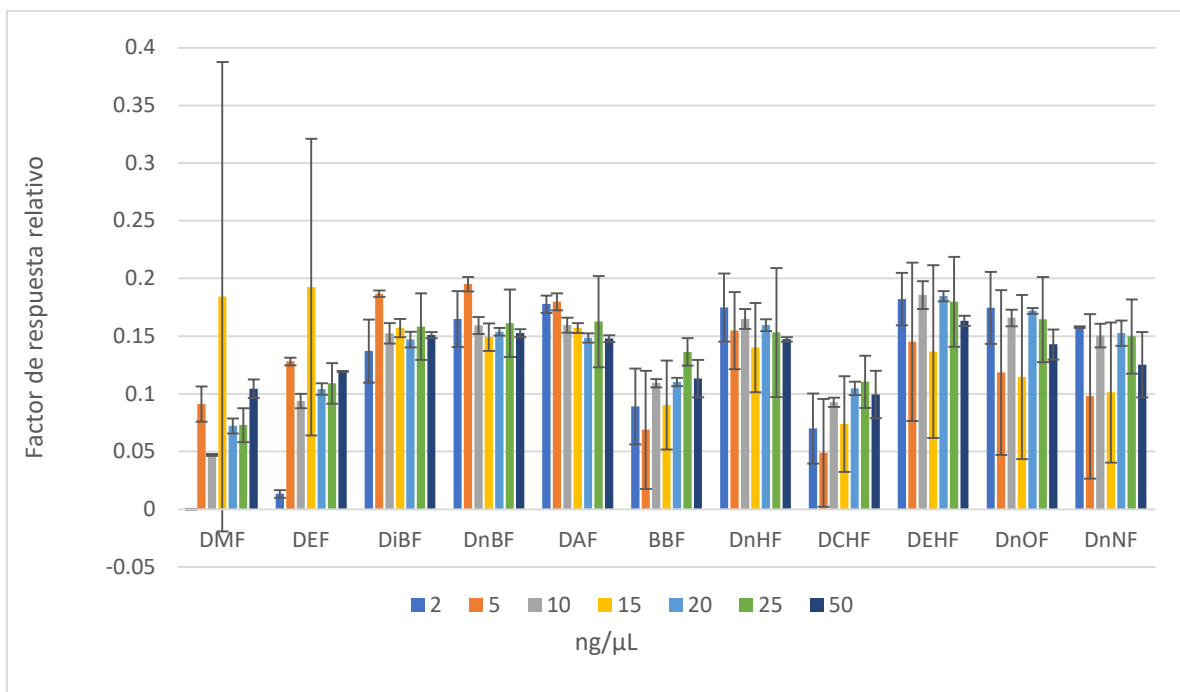


Figura 21. Factores de respuesta relativos para los diferentes niveles de concentración de la CC bidimensional, la barra de dispersión es la desviación estándar, $n=2$.

7.5 Comparación de la sensibilidad entre CG-DIF vs CG×CG-DIF

Una de las ventajas de la CG×CG-DIF con respecto a CG-DIF es que la sensibilidad de la primera técnica es mucho mayor que la que ofrece la segunda (Górecki *et al.* 2004, Ramos 2009). Esto se aprecia en la **tabla X**, donde al comparar las alturas (en pico amperes/s, $\mu\text{A s}^{-1}$), la intensidad (sensibilidad) de las señales por CG×CG-DIF con respecto a las señales en 1D, fue de 9 a 22 veces mayor. Esto es consistente con lo observado en otros estudios (Lee *et al.* 2001, Amador-Muñoz y Marriott 2008). Por otra parte, también se observa que al relacionar las áreas bajo la curva entre 2D vs 1D, las tasas fueron similares a la unidad, esto se debe a que las áreas de cada ftalato a la misma concentración deberían ser similares entre las áreas no moduladas en 1D y la suma de las áreas moduladas en 2D,

comprimidas en señales más angostas como lo muestra la **tabla X**, donde el ancho de base de una señal no modulada es alrededor de 2 s, mientras que en 2D, alrededor de 60 ms.

Tabla X. Relación entre las áreas y alturas de los picos modulados y no modulados, la concentración de todos los ftalatos es aproximadamente 5 ng/ μ L

	1D			2D			Relación		
	Ancho [s]	Área	Altura [pA]	Ancho [s]	Suma de áreas	Altura (pico más alto) [pA]	Ancho 1D/2D	Área 1D/2D	Altura 2D/1D
DMF	1.68	26	14	0.06	12	128	28	2	9
DEF	1.74	27	14	0.05	19	237	32	1	17
DiBF	1.86	31	16	0.05	21	343	34	1	22
DnBF	1.92	32	16	0.05	22	243	36	1	16
1-FIPir	1.92	32	15	0.06	22	299	32	1	20
DAF	1.92	28	14	0.05	19	303	36	1	22
BBF	1.86	19	9	0.06	12	128	31	2	14
DnHF	2.10	28	13	0.05	18	269	39	2	20
DCHF	1.98	15	7	0.06	9	103	33	2	15
DEHF	2.10	31	14	0.05	21	266	39	1	19
DnOF	2.04	26	12	0.05	18	259	38	1	22
DnNF	2.58	24	8	0.06	15	178	43	2	21

La **figura 22** muestra un ejemplo de la comparación de las intensidades de las señales de cuatro ftalatos y el 1-fluoropireno. En este caso, se aprecia el incremento alrededor de 10 veces entre las señales moduladas vs las no moduladas.

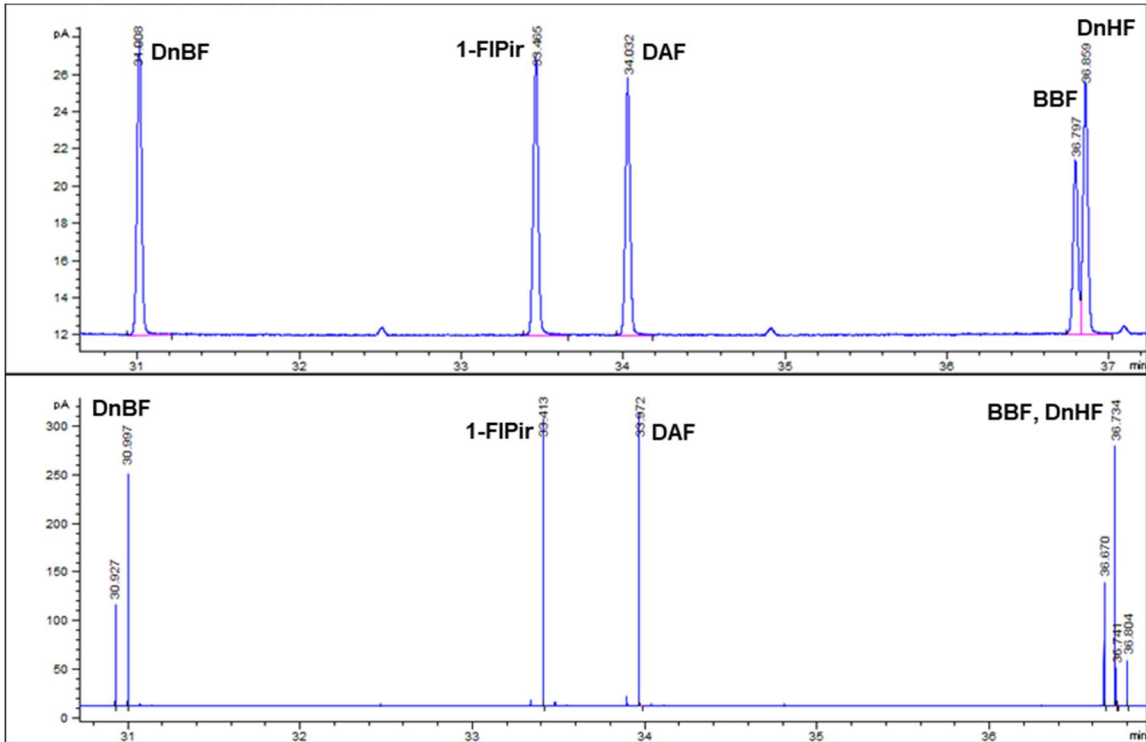


Figura 22. Comparación de la intensidad de las señales (pA) entre 1D por CG-DIF (superior) (~25 pA) y 2D por CG×CG-DIF (inferior) (~300 pA) de DnBF, 1FIPir, DAF, BBF y DnHF, a ~ 5 ng/μL.

7.6 Determinación del porcentaje de recuperación

Como se mencionó anteriormente, la eficiencia del método analítico se evaluó con los porcentajes de recuperación de los ftalatos en PM_{2.5} analizados por CG×CG-DIF y CG-EM.

7.6.1 Determinación del porcentaje de recuperación empleando CG×CG-DIF

La **figura 23** muestra los porcentajes de recuperación de los 11 ftalatos. No hubo dependencia lineal entre la concentración y el porcentaje de recuperación para ninguno de los ftalatos ($p > 0.05$).

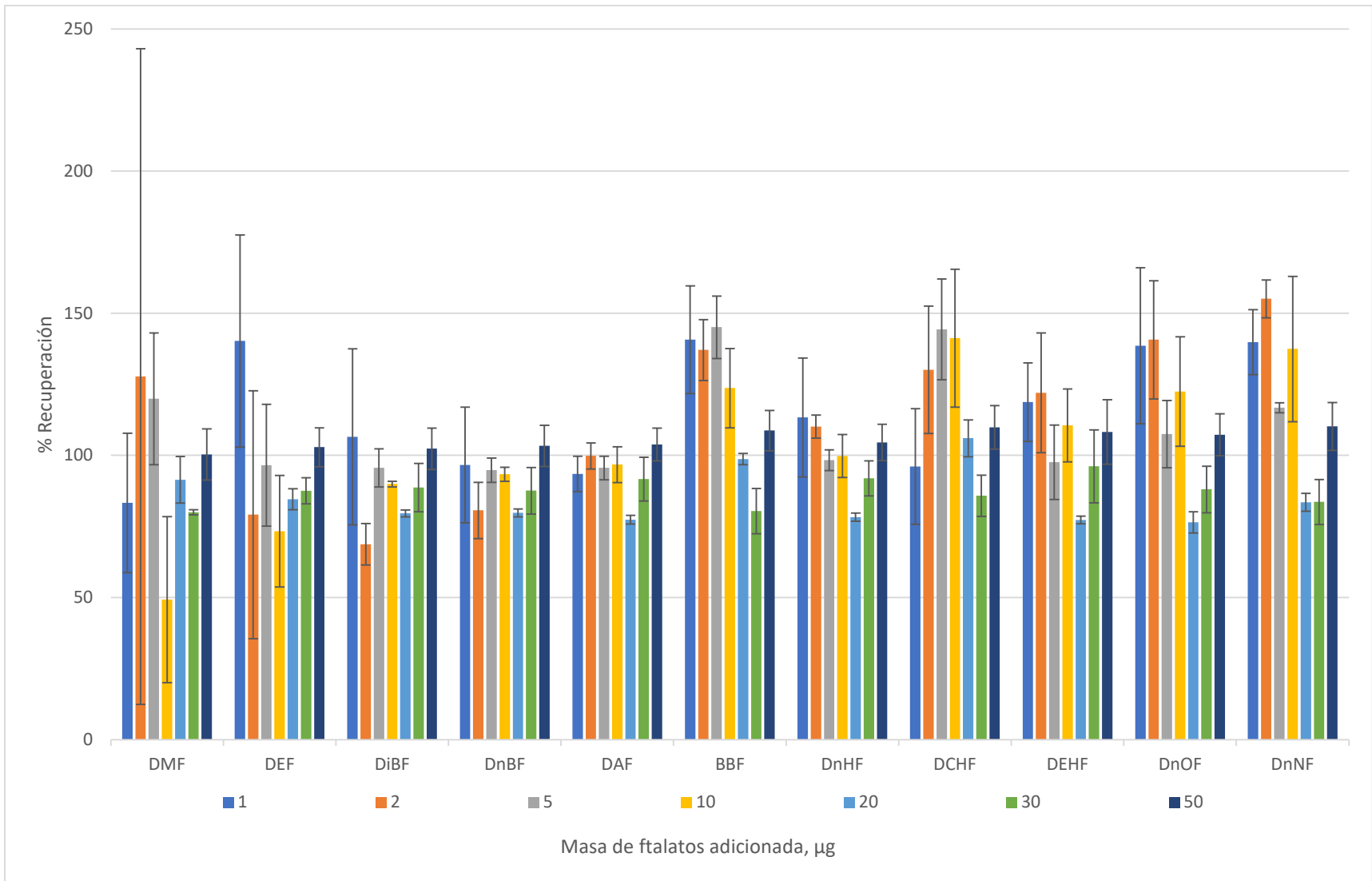


Figura 23. Recuperación de ftalatos analizados por CGxCG-DIF.

Debido a que las recuperaciones de las concentraciones adicionadas entre 1 y 10 µg, fueron superiores a 100 % para 9 de 11 ftalatos, estos niveles de fortificación se eliminaron para calcular los porcentajes de recuperación promedio y desviaciones estándar finales (**tabla XI**).

Tabla XI. Recuperación de ftalatos fortificados a 20, 30 y 50 µg. Analizados por CG×CG-DIF (inyecciones por triplicado)			
	Promedio	Desviación estándar	Coefficiente de variación, %
DMF	91	11	12
DEF	92	10	11
DiBF	90	11	13
DnBF	90	12	13
DAF	91	12	14
BBF	96	14	14
DnHF	92	12	13
DCHF	101	13	13
DEHF	94	16	17
DnOF	91	15	16
DnNF	92	15	16

7.6.2 Determinación del porcentaje de recuperación empleando CG-EM

La **figura 24** muestra el porcentaje de recuperación de la extracción de ftalatos en los 5 niveles de adición. El coeficiente de variación entre los triplicados fue mayor a 15% solo en una ocasión (15.1% DiBF, 1 µg/mL). Al igual que en CG×CG, se observó un incremento en la recuperación y en la variación al disminuir la concentración. Sin embargo, el resultado de la prueba de contraste *t* no mostró correlación lineal significativa entre la concentración y el porcentaje de recuperación para ninguno de los ftalatos.

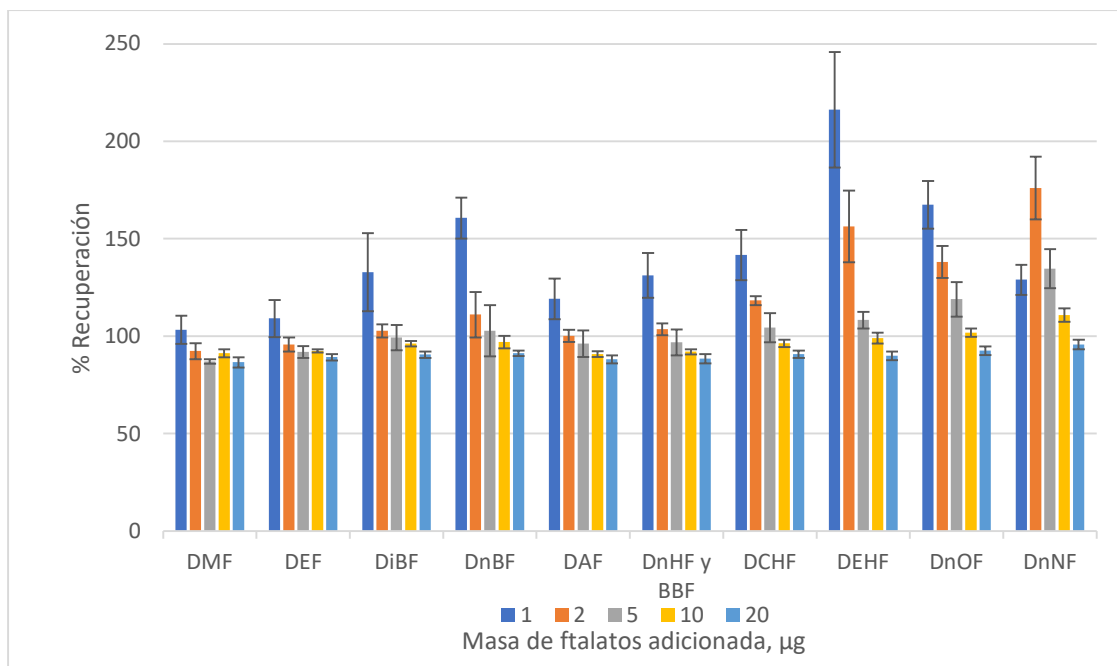


Figura 24. Recuperación de ftalatos analizados por CG-EM

Debido a que las recuperaciones de las concentraciones adicionadas entre 1 y 5 µg, fueron superiores a 100 % para los 11 ftalatos, se eliminaron para calcular los porcentajes de recuperación promedio y desviaciones estándar totales (**tabla XII**).

Tabla XII. Recuperación de ftalatos fortificados a 10 y 20 µg. Analizados por CG-EM (inyecciones por triplicado)			
	Promedio	Desviación estándar	Coficiente de variación, %
DMF	89	3	4
DEF	91	2	3
DiBF	93	4	4
DnBF	94	4	4
DAF	90	2	2
DnHF y BBF	90	3	3
DCHF	94	4	4
DEHF	95	6	7
DnOF	97	7	7
DnNF	103	11	10

Las **tablas XI y XII** muestran los porcentajes de recuperación analizados por CG×CG-DIF (20-50 ug/mL) y CG-EM (10-20 ug/mL). El análisis con CG×CG-DIF proporcionó recuperaciones entre 90 y 101% con CV entre 11 y 17%. Para el caso de aquellas determinadas utilizando CG-EM, oscilaron entre 89 y 103%, con CV entre 2 y 10%. En ambos caso, la extracción se vuelve menos selectiva cuando la concentración de ftalatos adicionada es menor. Sin embargo, por CG-EM no se lograron separar al DnHF y el BBF, lo que representa una deventaja con respecto a CG×CG-DIF.

7.7 Evaluación de la integridad de la composición orgánica de las PM_{2.5}

La **figura 25** ilustra la comparación de la concentración de 6 ftalatos: DEF, DiBF, DnBF, BBF, DEHF y DCHF, determinados por CG-EM previamente por Trejo-Pacheco (2018) y en el presente estudio, también determinados por CG-EM, pero varios meses después del primer análisis. El análisis estadístico mostró que las medianas no fueron significativamente diferentes ($p>0.05$). Por consecuencia, el análisis sugirió que la composición de los extractos orgánicos relacionada con los ftalatos no se alteró por el proceso de almacenamiento al que los extractos fueron sometidos. De esta forma, los extractos orgánicos se utilizaron para ser reanalizados por CG×CG-DIF.

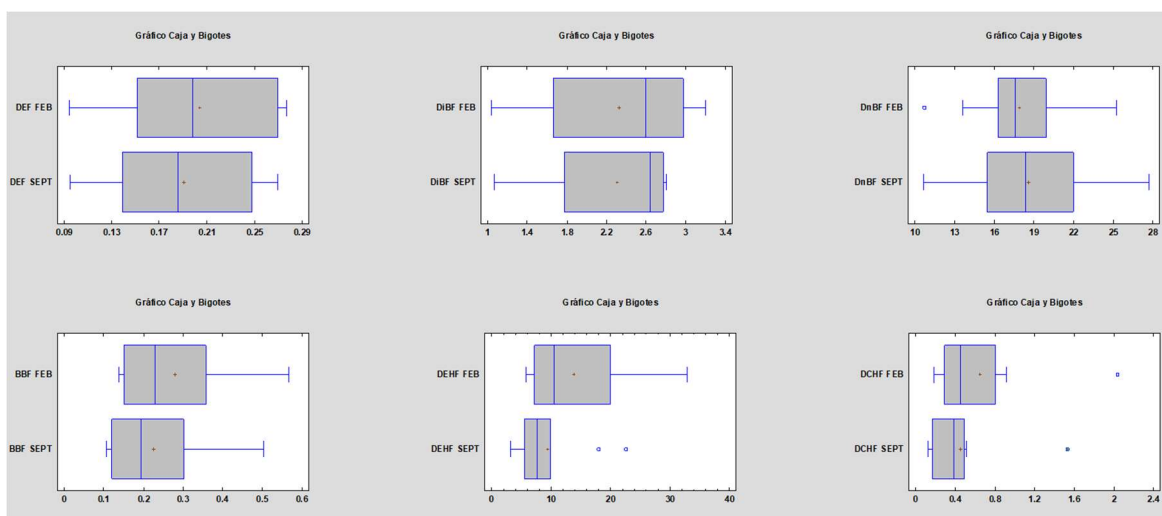


Figura 25. Comparación de medianas de las áreas relativas analizadas en febrero de 2018 vs. aquellas analizadas en septiembre del 2018, n=10.

7.8 Concentración de ftalatos en PM_{2.5}

Las **figuras 26 y 27** muestran los cromatogramas bidimensionales en una representación 2D y 3D (diagrama de superficie), respectivamente, de la mezcla de 11 ftalatos y el estándar interno, además de los extractos de PM_{2.5} de las cinco estaciones de monitoreo del 2 de diciembre de 2016 (tomado como ejemplo). Se muestra la complejidad de los extractos orgánicos en PM_{2.5}, especialmente al noroeste (Tlalnepantla) de la Ciudad, donde la tonalidad de la fracción no resuelta se expresa en amarillo. Debido a la posición en los cromatogramas bidi y tridimensionales, esta fracción contiene la familia de alcanos lineales y ramificados de cadena larga. Estos resultados demuestran el poder de separación que la cromatografía de gases bidimensional tiene sobre la unidimensional, al evitar la sobreposición de los ftalatos con otros compuestos y, por lo tanto, eliminar/minimizar errores tanto en la identificación como en su cuantificación.

Las concentraciones de los ftalatos en PM_{2.5} se corrigieron con los porcentajes de recuperación para CG×CG indicados en la **tabla XI**. La concentración de ftalatos determinada (mayor al límite de detección) en los extractos de PM_{2.5} se muestra en el **Anexo B**. DMF, DEF y DAF no se detectaron en ninguna muestra y DnOF solo en 6 de ellas en concentraciones menores al LD. DnBF y DEHF fueron los únicos que se encontraron en todas las muestras en concentraciones mayores al LD.

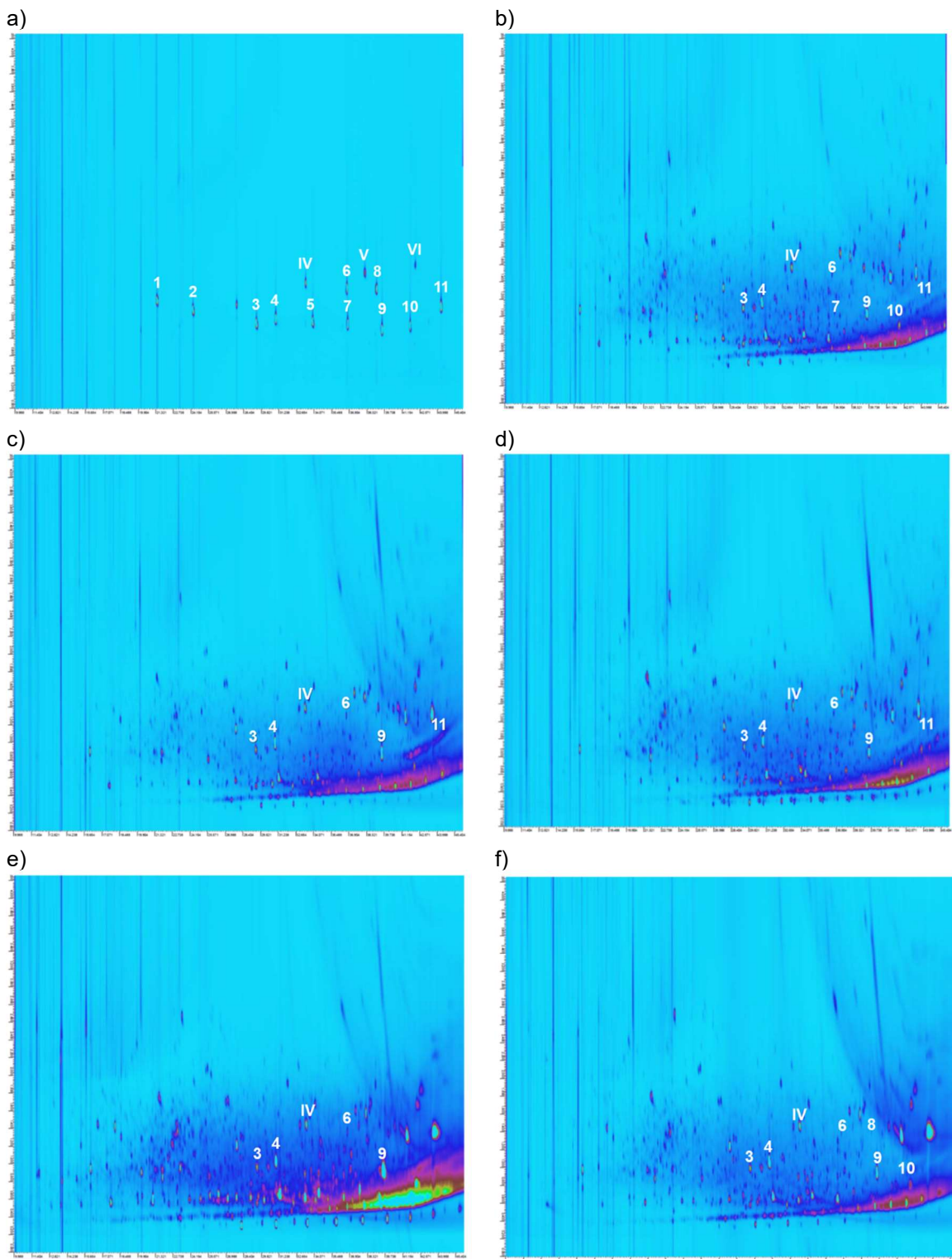


Figura 26. Cromatogramas bidimensionales a) 11 estándares de ftalatos y EI, b) Coyoacán, c) San Agustín, d) Merced, e) Tlalnepantla y f) UAM-I del 02-12-2016 (tomado como ejemplo). 1: DMF, 2: DEF, 3: DiBF, 4: DnBF, 5: DAF, 6: BBF, 7: DnHF, 8: DCHF, 9: DEHF, 10: DnOF, 11: DnNF, IV: 1-FIPir, V: 3-FICri y VI: 9-FIBkFt.

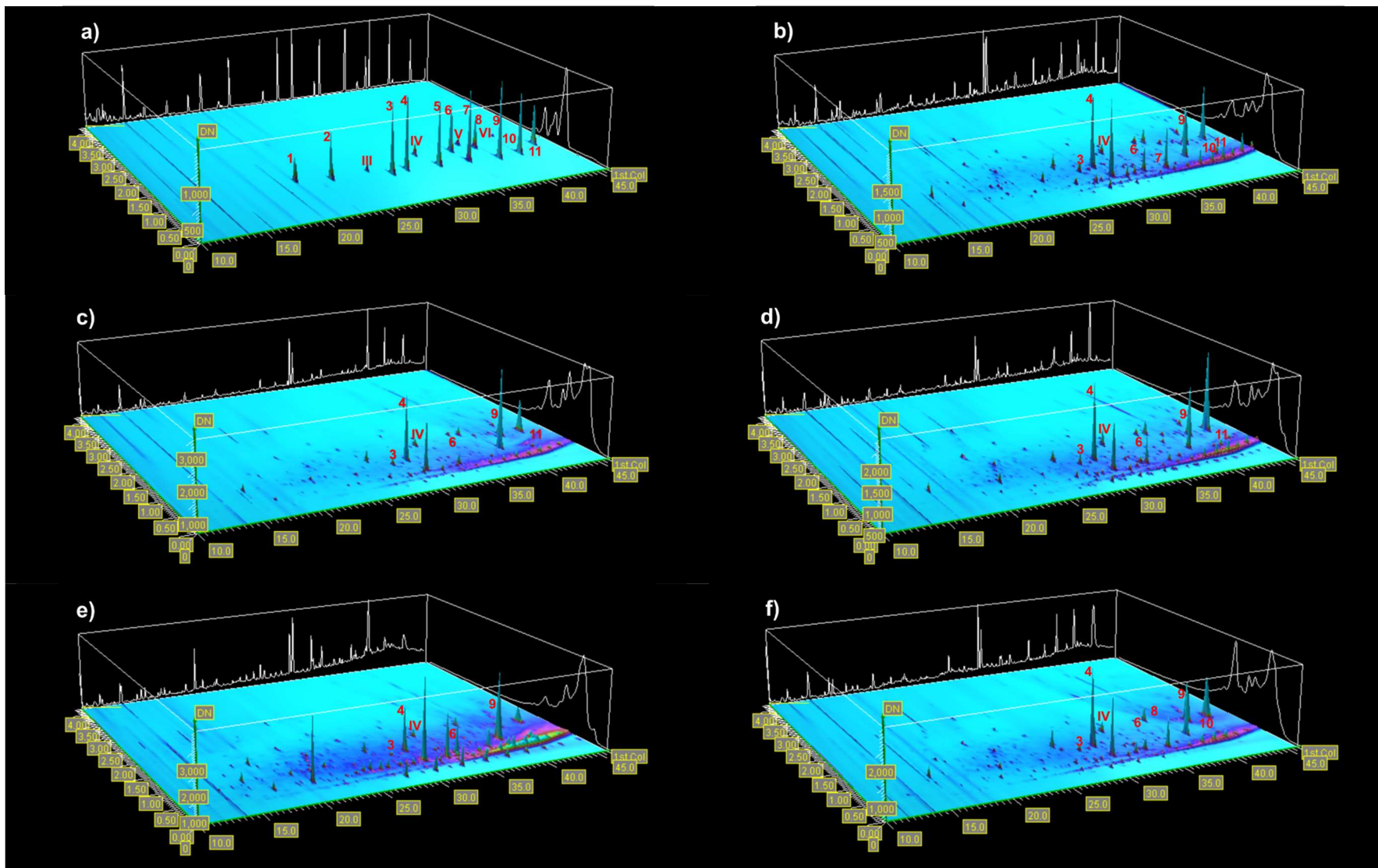


Figura 27. Diagramas de superficie a) 11 estándares de ftalatos y EI, b) Coyoacán, c) San Agustín, d) Merced, e) Tlalnepantla y f) UAM-I del 02-12-2016. 1: DMF, 2: DEF, 3: DiBF, 4: DnBF, 5: DAF, 6: BBF, 7: DnHF, 8: DCHF, 9: DEHF, 10: DnOF, 11: DnNF, III: 3-FIFen, IV: 1-FIPir, V: 3-FICri y VI: 9-FIBkFt.

Debido a que el número de observaciones entre noviembre y diciembre de 2016 no excedieron 30 mediciones, se optó por calcular medianas, promedios y desviaciones estándar considerando toda la ZMVM y no por sitio (**tabla XIII**). La **figura 28**, muestra que los dos ftalatos más abundantes en este periodo fueron el DnBF y el DEHF ($p < 0.05$).

Tabla XIII. Medianas, promedios y desviaciones estándar (DE) de los ftalatos encontrados en la ZMVM entre noviembre y diciembre del 2016, ng/m ³				
Ftalato	N	Mediana	Promedio	DE
DiBF	18	6.0	6.6	2.1
DnBF	30	22.0	23.3	8.8
BBF	16	3.9	3.9	0.7
DnHF^a	4	3.5	3.6	0.8
DCHF^a	5	2.8	4.2	2.5
DEHF	30	20.9	24.3	15.1
DnNF	11	2.3	2.8	1.4

^a Resultados poco robustos debido al restringido número de observaciones

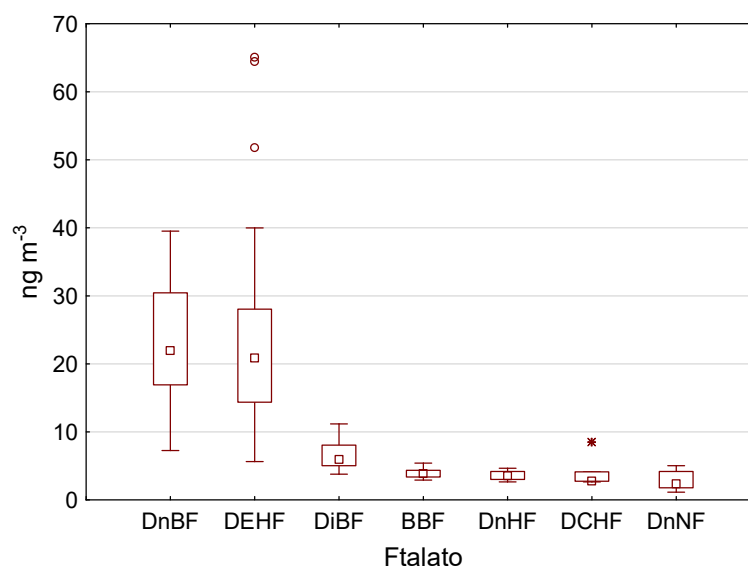


Figura 28. Concentración de ftalatos en la ZMVM. Medianas: cuadrados internos, 25-75% de los datos: cajas, mínimo y máximo: bigotes, “outliers”: círculos. N descrito en tabla XIII.

Las **figuras 29 y 30**, sugieren la abundancia de los ftalatos en cada uno de los cinco sitios alrededor de la ZMVM. Sin embargo, debido al número limitado de observaciones por sitio, esta distribución es sólo indicativa.



Figura 29. Distribución espacial de la mediana de los ftalatos en PM_{2.5} en la ZMVM determinados entre el 20 de noviembre y el 20 de diciembre de 2016. La abundancia es sólo indicativa, sin evaluación estadística.

El único ftalato que aparentemente mostró las mayores abundancias fue el DEHF, con las mayores concentraciones observadas en el noroeste de la ZMVM (estación TLA) ($p < 0.02$) (**figuras 29 y 30** superior). El resto de los ftalatos no mostraron variación espacial entre sus medianas ($p > 0.05$) (**figura 30** inferior), aunque se debe considerar que el DnHF y DCHF se observaron en 4 y 5 muestras respectivamente y por ello, la discusión de su variabilidad espacial es poco robusta. Por lo que se debe incrementar el número de observaciones.

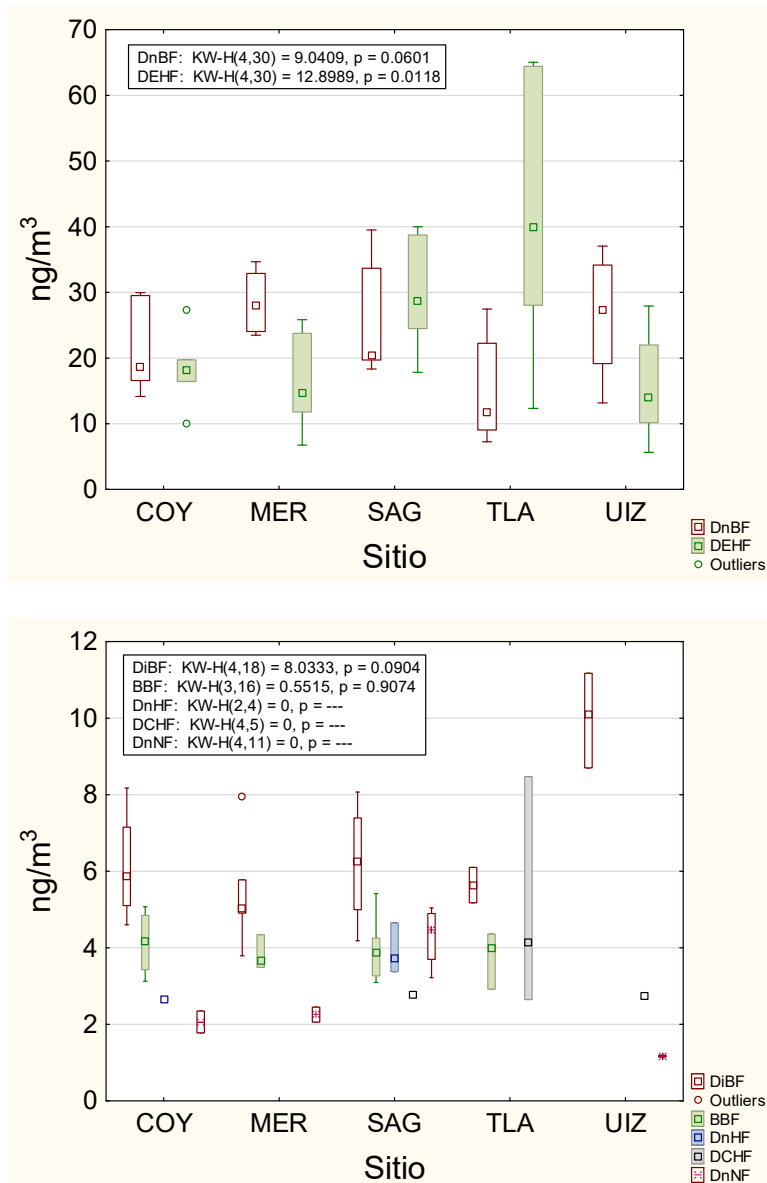


Figura 30. Comparación de la mediana de los ftalatos en $PM_{2.5}$ entre los cinco sitios de la ZMVM.

7.9 Fuentes de emisión

Las fuentes de emisión de los ftalatos se estimaron basadas en el análisis de correlación entre ellos y los contaminantes criterio del 2016 y apoyados con los datos meteorológicos.

La **tabla XIV** muestra las correlaciones de Spearman entre los ftalatos y las medianas de los contaminantes criterio en la ZMVM. Las asociaciones entre las medianas de los

contaminantes criterio siguen el comportamiento observado en otros estudios, es decir, correlaciones positivas entre los gases de combustión, los cuales provienen principalmente de fuentes vehiculares, y negativas entre los contaminantes primarios y los secundarios como el O₃ producido a partir de la reacción de COV y NO_x en presencia de radiación solar (Seinfeld y Pandis 2006). Las PM_{2.5} mostraron correlaciones positivas con los gases de combustión, sugiriendo fuentes similares, y negativas con el O₃ indicando diferente origen o proceso de formación. El SO₂ no mostró correlaciones significativas con ningún contaminante ni ftalato. En el caso de la correlación con los ftalatos, DnBF fue el único que mostró correlaciones significativas con los contaminantes criterio, excepto con SO₂. Mientras que el DEHF solo mostró correlación significativa con CO.

También se evaluaron las correlaciones utilizando el P95 de los contaminantes criterio (**tabla XV**). En general se observaron asociaciones similares que al usar las medianas, excepto para las correlaciones con el O₃ que fueron positivas en lugar de negativas, probablemente explicado por el transporte, más que por procesos de emisión o formación. Las correlaciones con los ftalatos fueron significativas únicamente con el DEHF, a diferencia que lo observado al usar las medianas, donde las correlaciones sólo se observaron con el DnBF.

Entre los ftalatos se encontraron asociaciones significativas entre BBF y DnBF (**figura 31a**), y entre DEHF y DnNF (**figura 31b**). En estos dos últimos casos, las correlaciones fueron más fuertes que con los anteriores pares de variables, sugiriendo similar origen.

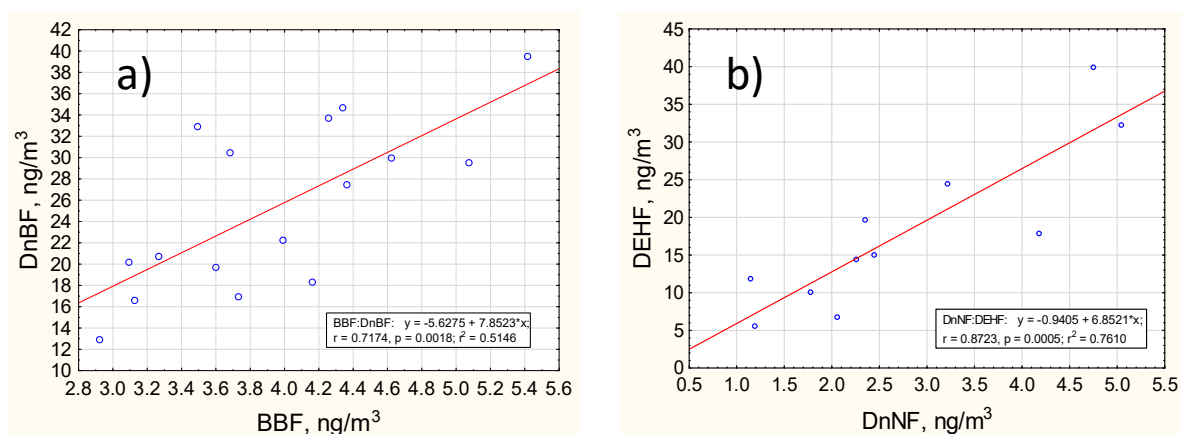


Figura 31. Correlaciones de Spearman entre (a) DnBF vs BBF y (b) DnNF vs DEHF en la ZMVM durante diciembre-noviembre de 2016.

Independientemente de la métrica empleada, es evidente que la fuente de emisión de los contaminantes criterio es similar a la de los ftalatos (excepto para O_3 y SO_2).

Un caso interesante entre los contaminantes criterio y ftalatos se muestra en la **figura 32**. En ella, se ilustran dos correlaciones con diferente pendiente calculadas entre la concentración de DEHF y el P95 de ozono. La asociación con mayor pendiente fue observada al noroeste (Tlalnepantla) y al sureste (UAM Iztapalapa), mientras que las asociaciones contenidas en el grupo con menor pendiente se observaron en el noreste (San Agustín-Ecatepec), centro (Merced) y suroeste (Coyoacán). Esto no ocurrió con la mediana de O_3 , ni con otro ftalato. Debido a que el ozono es un contaminante secundario y el ftalato es primario, su asociación probablemente se deba al transporte de ambas especies con la misma trayectoria. La **figura 33** muestra las asociaciones entre DEHF y O_3 en el noroeste y sureste, mientras que la **figura 34** muestra las correlaciones entre las mismas variables en los otros tres sitios.

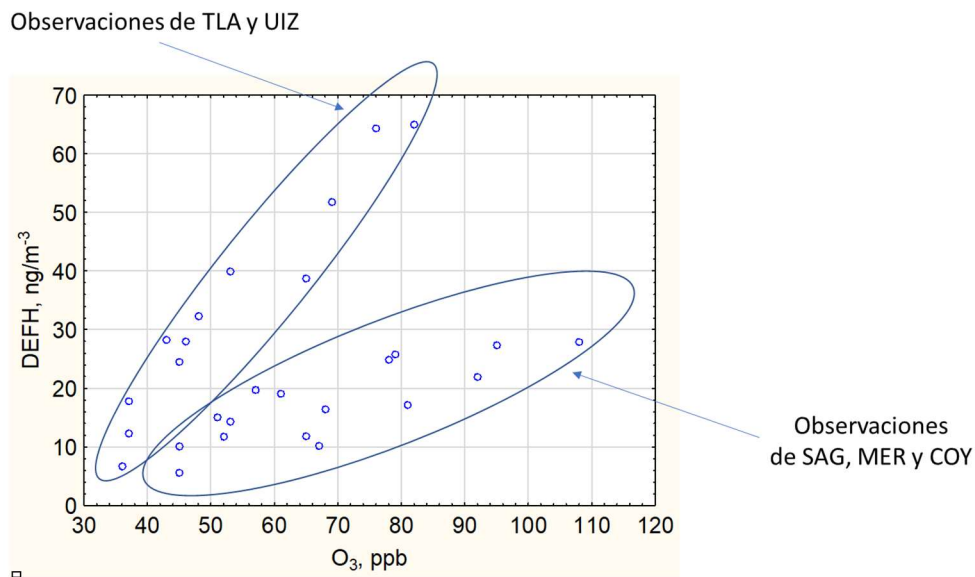


Figura 32. Correlación de Spearman entre DEHF vs P95 de O_3 , los datos fueron separados de acuerdo con los sitios de muestreo.

Tabla XIV. Correlaciones de Spearman entre los ftalatos y medianas de los contaminantes criterio.
Los valores en rojo fueron significativos a $p < 0.05$

Variable	CO	NO	NO ₂	NOx	O ₃	SO ₂	PM _{2.5}	DnBF	DEHF	DiBF	BBF	DnNF
CO	1.000											
NO	0.611	1.000										
NO ₂	0.791	0.648	1.000									
NOx	0.784	0.849	0.904	1.000								
O ₃	-0.108	-0.661	-0.366	-0.532	1.000							
SO ₂	0.009	0.381	-0.005	0.242	-0.411	1.000						
PM _{2.5}	0.641	0.603	0.877	0.849	-0.633	0.041	1.000					
DnBF	0.357	0.489	0.422	0.488	-0.500	0.041	0.500	1.000				
DEHF	0.482	0.246	0.385	0.353	-0.072	0.104	0.422	0.006	1.000			
DiBF	0.011	0.282	0.436	0.323	-0.256	0.167	0.478	-0.005	-0.065	1.000		
BBF	-0.158	-0.248	-0.455	-0.491	-0.438	0.028	0.283	0.638	0.265	-0.056	1.000	
DnNF	-0.198	0.120	-0.228	-0.024	0.046	0.095	0.262	0.227	0.882	-0.257	-0.429	1.000

Tabla XV. Correlaciones de Spearman entre los ftalatos y los P95 de los contaminantes criterio.
Los valores en rojo fueron significativos a $p < 0.05$

Variable	CO	NO	NO ₂	NOx	O ₃	SO ₂	PM _{2.5}	DnBF	DEHF	DiBF	BBF	DnNF
CO	1.000											
NO	0.967	1.000										
NO ₂	0.645	0.709	1.000									
NOx	0.942	0.983	0.756	1.000								
O ₃	0.900	0.756	0.738	0.759	1.000							
SO ₂	0.360	0.258	0.178	0.343	0.309	1.000						
PM _{2.5}	0.743	0.810	0.858	0.848	0.614	0.322	1.000					
DnBF	0.390	0.420	0.301	0.431	0.287	0.027	0.257	1.000				
DEHF	0.452	0.558	0.489	0.512	0.413	0.182	0.657	0.006	1.000			
DiBF	0.231	0.297	0.289	0.292	0.378	0.545	0.419	-0.005	-0.065	1.000		
BBF	0.169	-0.212	-0.467	-0.333	0.350	0.037	0.052	0.638	0.265	-0.056	1.000	
DnNF	0.134	0.571	-0.180	0.190	-0.078	-0.109	0.455	0.227	0.882	-0.257	-0.429	1.000

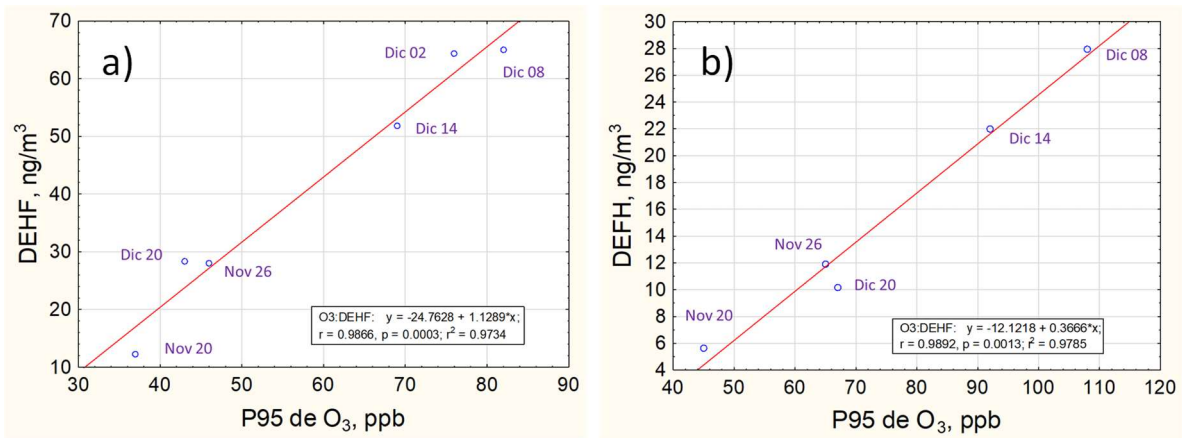


Figura 33. Correlación de Spearman entre DEHF vs P95 de O₃ en, (a) el noroeste (TLA) y (b) sureste (UIZ), de la ZMVM.

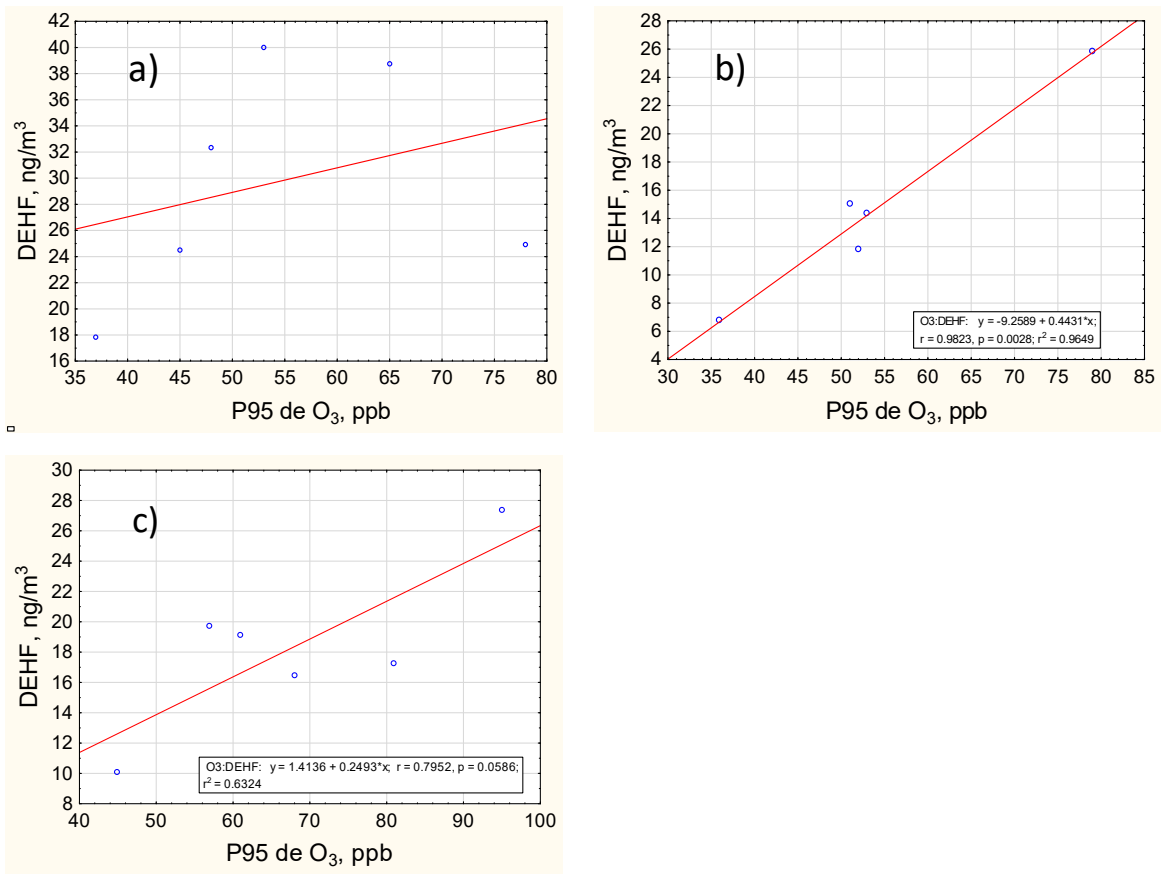


Figura 34. Correlación entre DEHF vs P95 de O₃ en el noreste (a), centro (b) y suroeste (c) de la ZMVM.

Para observar con mayor detalle el posible origen de los falatos, se obtuvieron las retrotrayectorias de dos días del periodo noviembre-diciembre de 2016 en los 5 sitios de muestreo entre 2 y 6 pm, que es cuando se observaron las máximas concentraciones de O_3 . De acuerdo con las **figuras 35 y 36**, las retrotrayectorias se llevaron a cabo para el 26 de noviembre y 14 de diciembre de 2016, cuando se observaron bajas y altas concentraciones de DEHF, respectivamente. Las retrotrayectorias se obtuvieron a 200, 400 y 600 metros sobre el nivel del suelo (msns) usando el modelo de trayectoria integrada langrangiana híbrida (HYSPLIT) desarrollado por el laboratorio de recursos aéreos (ARL) de la Administración Nacional Oceánica y Atmosférica de los Estados Unidos (NOAA) usado para modelar el transporte y dispersión de masas de aire, disponible en <https://www.ready.noaa.gov/hypub-bin/trajtype.pl?runtime=archive>.

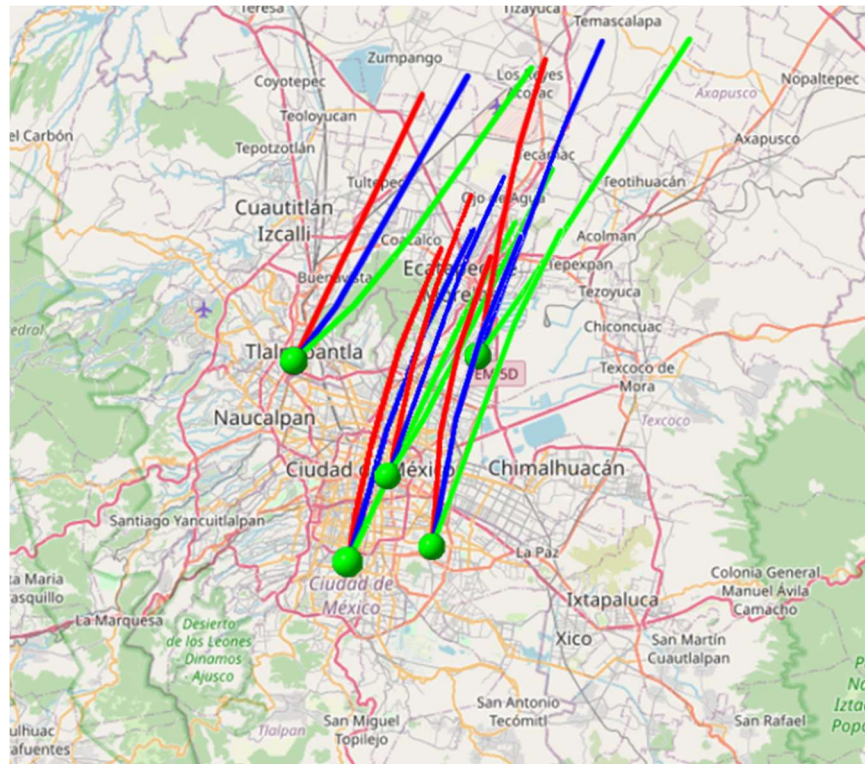


Figura 35. Retrotrayectorias en los 5 sitios de la ZMVM durante el 26 de noviembre del 2016 calculadas entre 2 y 6 pm, a 200 msns (rojo), 400 msns (azul) y 600 msns (verde).

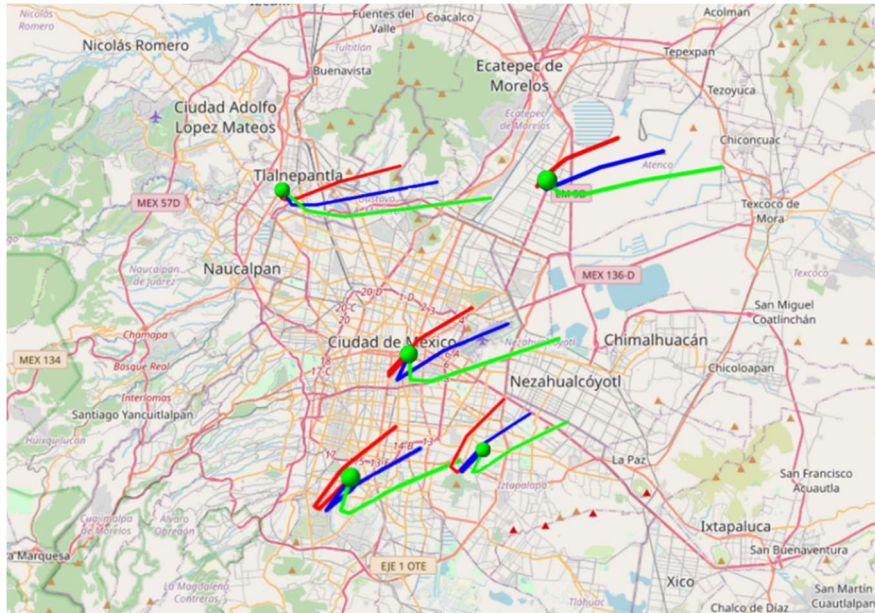


Figura 36. Retro trayectorias en los 5 sitios de muestro de la ZMVM durante el 14 de diciembre del 2016 calculadas entre 2 y 6 pm, a 200 msns (rojo), 400 msns (azul) y 600 msns (verde).

Los resultados sugieren que los ftalatos se originan principalmente del noreste de la Ciudad de México, con mayores concentraciones cuando la dirección del viento proviene del nortee-este, y menos abundantes cuando provienen del noreste-este.

La mayor parte de la industria en la ZMVM se concentra en el norte. En la ciudad de México solo tres alcaldías concentran el 47% de la industria, Iztapalapa, Azcapotzalco y Gustavo A. Madero, siendo las industrias alimenticias, química, de impresión, de fabricación de productos metálicos y del plástico y del hule las más representativas. En el Estado de México, la industria química, la fabricación de productos metálicos, la industria del plástico y hule y la industria metálica básica son las más abundantes y se concentran en los municipios Tlalnepantla de Baz, Naucalpan de Juárez y Ecatepec de Morelos.

Durante 2016 se emitieron en la ZMVM 15 433 toneladas de $PM_{2.5}$, se estima que la industria del plástico y del hule es responsable del 0.7% de dichas emisiones. Además, esta industria produjo 2358 toneladas al año de compuestos tóxicos, de los cuales 192 toneladas son producidas en la Ciudad de México y 2166 en el Estado de México (SEDEMA 2018b).

En general, no se observó correlación significativa entre los ftalatos y los parámetros meteorológicos, probablemente debido a lo reducido del periodo de mediciones.

7.10 Comparación de ftalatos con otros estudios

Con el objeto de conocer el grado de contaminación por ftalatos en las partículas suspendidas en el aire, se realizó la comparación de sus concentraciones con otros estudios (**tabla XVI**). La tabla muestra la comparación de diversos métodos descritos en la literatura sobre la determinación de ftalatos en el material particulado atmosférico. En el método más comúnmente empleado, las partículas se colectan en filtros de fibra de vidrio, los ftalatos se extraen con ultrasonido y se analizan por CG-EM. En la mayoría de los sitios analizados el DEHF es el ftalato que se encuentra en mayor concentración, coincidiendo con nuestros resultados. Se observa, además, un incremento en la concentración de ftalatos en los meses cálidos, excepto en la República Checa donde la concentración en invierno es de 5 a 10 veces más alta debido probablemente a la quema de plásticos para producir calor (Růžičková *et al.* 2016).

Los resultados presentados en este trabajo coinciden con lo reportado en la literatura en diversas ciudades alrededor del mundo (**tabla XVI**), siendo DnBF, DiBF y DEHF los ftalatos más frecuentes y abundantes. Las medianas de las concentraciones de los ftalatos en nuestro estudio fueron mayores a las reportadas en Tarragona, España y Tesalónica, Grecia, similares y menores a las reportadas en algunas ciudades de China, lo que sugiere que el grado de contaminación por estos compuestos es comparable con otras partes del mundo. Un estudio realizado con muestras en el centro de la Ciudad de México durante noviembre de 2012 y mayo de 2013 (Quintana Belmares *et al.* 2018) muestra que durante noviembre de ese año la concentración de DEHF en PM_{2.5} fue de 0.36 ng/m³ y en diciembre fue de 0.49 ng/m³, mientras que en nuestro estudio fueron un orden de magnitud mayor.

Tabla XVI. Métodos para la determinación de ftalatos en material particulado

Autor	Sitio estudio	Periodo	# Analitos / Matriz	Método de extracción	Análisis	Estándar Interno	Concentración [ng m ⁻³]	Observaciones
Este estudio	México (CDMX)	Noviembre - diciembre 2016	9 ftalatos: DiBF, DnBF, DAF, BBF, DnHF, DCHF, DEHF, DnOF y DnNF PM_{2.5}	Celda de extracción a microescala asistida por ultrasonido con reflujos con CH ₂ Cl ₂	CG×CG-DIF ⁱ	HAP-F	DiBF: ND - 11.2 Mediana: 6.0 DnBF: 7.3 – 39.5 Mediana: 22.0 DEHF: 5.6 – 65.1 Mediana: 20.9	Solo DnBF y DEHF se encontraron en todas las muestras en concentraciones mayores al LD
Trejo-Pacheco (2018)	México (CDMX)	Noviembre - diciembre 2016	11 ftalatos: DMF, DEF, DiBF, DnBF, DAF, BBF, DnHF, DCHF, DEHF, DnOF y DnNF PM_{2.5}	Celda de extracción a microescala asistida por ultrasonido con reflujos con CH ₂ Cl ₂	CG-EM ^k	n-pentilftalato-d4	DiBF: 0.3 - 402.3 Mediana: 3.8 DnBF: 1.4 – 1992.5 Mediana: 10.6 DEHF: 1.1 – 642.9 Mediana: 19.9	DMF y BBF no fueron detectados
Quintana-Belmares et al. (2018)	México (La Merced-CDMX)	Noviembre 2012- mayo 2013	8 ftalatos: DEF, DnBF, DiBF, BBF, DEHF, DiNF, DiDF y DPHF PM₁₀ y PM_{2.5}	Ultrasonido por 30 min con tolueno (500 µL) y centrifugado	CG-EM/EM	8 ftalatos-d4	DEHF ‡ PM ₁₀ 0.86 - 4.93 PM _{2.5} 0.23 - 2.90 DnBF‡ PM ₁₀ ND - 0.29 PM _{2.5} ND - 0.40	No se detectó DEF. Concentración más alta: DEHF en mayo en PM _{2.5}
Fernández-Amado et al. (2017)	España (Galicia)	No especifica	13 ftalatos: DMF, DEF, DPF, DnBF, DiBF, BBF, DAF, DnHF, DHepF, DEHF, DnOF, DiNF y DiDF; además de 2 monoésteres: MBF y MEHF PM₁₀	Ultrasonido por 20 min con metanol	IT-SPME-HPLC-DAD ^a	Curva de calibración	Suma de ftalatos intervalo: 14.5 a 245.5	Solo DEF, DnBF, DiBF y DEHF fueron superiores a los LC.
Růžičková et al. (2016)	República Checa (Moravia-Silesia)	Invierno 2013- invierno 2014	4 ftalatos: DEHF, DEF, DnBF y DiNF PM_{2.5}	Pirólisis	Pirólisis-CG-EM ^b	No se especifica	DEHF 0.2 a 9.7 DnBF 0.2 a 158.9 DiNF 0.3 a 36.1 DEF 0.15 a 50.3	La concentración de ftalatos en invierno fue 5 a 10 veces más alta.

Li et al. (2015)	China (varias ciudades)	Verano e invierno 2003- 2010	7 ftalatos: DMF, DEF, DiBF, iBBF, DBF, BBF y DEHF; además de BPA PST, PM₁₀ y PM_{2.5}	Ultrasonido por 15 min con CH ₂ Cl ₂ y metanol (2:1, v/v) x 3 Derivatización con BSTFA (para BPA)	CG-EM ^e	Tridecano Factor de respuesta	Ftalatos totales en zonas urbanas 63 a 425 (invierno) y 170 a 1162 (verano)	DEHF es el más abundante, 53% (promedio) del total de ftalatos.
Ma et al. (2014)	China, (Shanghai, área suburbana)	Octubre 2011- Agosto 2012	9 ftalatos: DMF, DEF, DnBF, DiBF, BBF, DEHF, DnHF, DCHF y DnOF PM₁₀ y PM_{2.5}	Ultrasonido por 30 min con Hexano:Acetona (4:1, v:v) y agitación orbital 20 min x 3	CG-EM ^d	Ftalatos-d ₄	Suma de los seis ftalatos detectados DMF, DEF, DnBF, DiBF, BBF y DEHF, intervalo (y promedio) PM _{2.5} 13.3 a 186 (59.8) PM ₁₀ 10.1 a 445 (132)	DEHF, DnBF y DiBF fueron los más abundantes. La concentración de ftalatos en los meses calurosos fue significativamente mayor que en los meses fríos.
Alam et al. (2013)	Reino Unido (Birmingham)	Febrero 2011	Análisis no dirigido PM_{2.5}	CH ₂ Cl ₂ y metanol	CG×CG-EM TOF ^e	No aplica	El análisis no fue cuantitativo, se identificaron: ácido ftálico, DEF, DiBF, DnBF, BBF, DnNF, MEHF, ftalato de isobutilo y octilo, ftalato de butilo y hexilo y tereftalato de bis (2-etilhexilo)	Los compuestos se identificaron por comparación con la biblioteca NIST (MF y RMF).
Aragón et al. (2012)	España (Puerto de Tarragona)	Noviembre y diciembre 2011	7 ftalatos: DMF, DEF, DnBF, DiBF, BBF, DEHF y DnOF; además de DEHA y 4 compuestos organofosforados PM₁₀	Extracción con líquido presurizado CH ₂ Cl ₂ :Acetato de etilo (1:1, v:v), 80°C y 1500 psi ^f	CG-EM ^f	DEF-d ₄	Intervalo de concentración: DMF ND - 1.2 DEF ND -7.8 DiBF 28.1 - 529.5 BBF ND - 0.2 DEHF <LC - 0.2 DnOF 0.05 - 0.2	El ftalato de mayor abundancia fue el DiBF, mientras que DnBF no fue detectado en ninguna muestra.
Salapaidou et al. (2011)	Grecia (Tesalónica)	No se especifica	6 ftalatos: DMF, DEF, DnBF, BBF, DEHF y DnOF; además de alquilfenoles, BPA y TBBPA PM₁₀	Ultrasonido por 30 min con CH ₂ Cl ₂ x 3, posterior purificación en columna de sílice	CG-EM ^g	DNOP-d ₄	Intervalo de concentración promedio: 0.44 (BBF zona industrial) a 21.3 (DEHF zona de tránsito vehicular)	DEHF fue el más abundante, mientras que DMF, DEF y DnOF no se encontraron en niveles detectables.

Wang et al. (2008)	China (Nanjing)	Abril, julio y octubre 2005 y enero 2006	14 ftalatos: DMF, DEF, DAIF, DPF, DnBF, DiBF, BBF, BOF, DHepF, DnOF, DiOF, DEHF, DiNF y DiDF Fase gaseosa y particulada (PST)	Soxhlet por 40 h con hexano, diclorometano y metanol (1:1:1, v:v). Posterior purificación en columna de sílice	CG-EM ^b	DBF-d y DEHF-d	Suma de los seis ftalatos detectados DMF, DEF, DnBF, BBF, DEHF y DnOF en aire total del sitio urbano fue 3.5 veces mayor que en el suburbano (97.0 y 28.1 respectivamente) De 0.3 (DnOF) a 4.6 (DEHF) en la zona urbana	Para todas las muestras analizadas entre el 75 y 89.2% de los ftalatos se encuentran en la fase vapor.
Teil et al. (2006)	Francia (París)	Mayo 2002-abril 2003	6 ftalatos: DMF, DEF, DnBF, BBF, DEHF y DnOF Fase gaseosa y particulada	12 h en un aparato de volatilización-condensación con CH ₂ Cl ₂	CG-ECD ⁱ	Estándar externo	Intervalo de concentración promedio en la fase particulada: 0.1 (DMF y DnOF) a 5.4 (DEHF)	Concentración atmosférica total $\bar{x} \pm s$: DMF 5.7 \pm 5.2 DEF 9.0 \pm 6.2 DnBF 18.4 \pm 9.9 BBF 5.4 \pm 3.0 DEHF 17.5 \pm 7.7 DnOF 0.48 \pm 0.36

a HPLC: Alliance 2695 (Waters), DAD: 996 (Waters) y Microextracción en fase sólida “en tubo” IT-SPME: Válvula de inyección de 6 puertos Modelo 7725i (Rheodyne)

b Pirólisis: Pyroprobe 5200 (CDS Analytical), CG-EM: 7890A-5975C (Agilent) en modos SCAN y SIM

c CG: 7890A (Agilent) y EM: 5975C (Agilent) ionización electrónica en modo SCAN

d Ionización electrónica en modo SIM

e CG: 7890A (Agilent), TOF: BenchTOF-dx (Almsco International) y Modulador criogénico ZX2 (Zoex)

f Extracción con líquido presurizado: ASE 200 (Dionex), CG-EM: QP2010 (Shimadzu) ionización electrónica en modo SIM

g CG: Trace GC ultra (Thermo Finnigan) y EM: Polaris Q (Thermo Finnigan) ionización electrónica

h CG: 6890 (Agilent) y EM: 5973 (Agilent) ionización electrónica en modo SCAN

i CG: 8000 (Carlo Erba) y ECD: Fuente 63Ni-300°C (Carlo Erba)

j CG: 6890 (Agilent) y Modulador criogénico ZX2 (Zoex)

k CG: 6890 (Agilent) y EM: 5973N (Agilent) ionización electrónica en modo SIM

‡ Las concentraciones de ftalatos en ng/m³ fueron calculadas considerando la concentración de partículas reportada por la RAMA y el volumen de aire muestreado

DPF di-n-propil ftalato
DAIF dialil ftalato
iBBF isobutil, butil ftalato
DHepF diheptil ftalato
DPHF bis(2-propilhetil) ftalato
BOF butil, octil ftalato
DiOF di-isooctil ftalato
DiNF di-isononil ftalato
DiDF di-isodecil ftalato
LC Límite de cuantificación
ND No detectado

8. CONCLUSIONES

Se llevó a cabo un diagnóstico del tipo de ftalatos y su distribución espacial en la ZMVM durante la temporada de seca fría en 2016. Se utilizó una metodología de alta resolución cromatográfica no convencional. En este contexto, se logró desarrollar un método eficiente, reproducible, lineal y sensible para la cuantificación de 9 ftalatos en extractos de PM_{2.5} mediante CG×CG-DIF. Mediante esta técnica se separó adecuadamente DnHF y BBF, que no se logró por CG-EM unidimensional. En todas las muestras analizadas se encontraron ftalatos por lo que su presencia en la atmósfera de la ZMVM es ubicua. Los ftalatos más abundantes y frecuentes fueron DnBF y DEHF. Aparentemente, la zona norte, considerada área industrial, presentó las mayores concentraciones de DEHF en el periodo estudiado. Finalmente, cabe resaltar que este trabajo representa un diagnóstico preliminar para evaluar el grado de contaminación por ftalatos asociados a las aeropartículas en zonas urbanas, lo cual contribuye a establecer diagnósticos más robustos para evaluar el grado de exposición de la población a contaminantes atmosféricos. Es necesario analizar un mayor número de muestras de diferentes temporadas para evaluar la distribución espacial de los ftalatos en la ZMVM.

9. REFERENCIAS

- Adahchour, M., Beens, J., Vreuls, R.J.J. y Brinkman U. A. Th. (2006). Recent developments in comprehensive two-dimensional gas chromatography (GCxGC) I. Introduction and instrumental set-up. *Trends in Analytical Chemistry*, 25(5), 438–454.
- Alam, M. S.; West, C. E.; Scarlett, A. G.; Rowland, S. J. y Harrison R. M. (2013). Application of 2D-GCMS reveals many industrial chemicals in airborne particulate matter. *Atmospheric Environment*, 65, 101–111.
- Alegria, H., Bidleman, T. F., Figueroa, M. S. (2006). Organochlorine pesticides in the ambient air of Chiapas, Mexico. *Environmental Pollution*, 140, 483–491.
- Alegria, H. A., Wong, F., Jantunen, L. M., Bidleman, T. F. Figueroa, M. S., Bouchot, G. G., Ceja Moreno, V., Waliszewski, S. M. y Infanzon, R. (2008). Organochlorine pesticides and PCBs in air of southern Mexico (2002–2004). *Atmospheric Environment*, 42, 8810–8818.
- Amador-Muñoz, O. y Marriott, P. J. (2008) Quantification in comprehensive two-dimensional gas chromatography and a model of quantification based on selected summed modulated peaks. *Journal of Chromatography A*, 1184, 323–340.

- Amador-Muñoz, O., Villalobos-Pietrini, R., Agapito-Nadales, M. C., Munive-Colín, Z., Hernández-Mena L., Sánchez-Sandoval, M., Gómez-Arroyo, S., Bravo-Cabrera, J. L. y Guzmán-Rincón, J. (2010). Solvent extracted organic matter and polycyclic aromatic hydrocarbons distributed in size-segregated airborne particles in a zone of México City: Seasonal behavior and human exposure. *Atmospheric Environment*, 44, 122–130.
- Amador-Muñoz, O., Villalobos-Pietrini, R., Miranda, J., Vera-Avila, L.E. (2011). Organic compounds of PM_{2.5} in Mexico Valley: spatial and temporal patterns, behavior and sources. *Science of the Total Environment*. 409, 1453–1465.
- Amador-Muñoz, O., Bazán-Torija, S., Villa-Ferreira, S.A., Villalobos-Pietrini, R., Bravo-Cabrera, J. L. Munive-Colín, Z., Hernández-Mena L., Saldarriaga-Noreña, H. y Murillo-Tovar, M.A. (2013). Opposing seasonal trends for polycyclic aromatic hydrocarbons and PM₁₀: Health risk and sources in southwest Mexico City. *Atmospheric Research*, 122, 199–212.
- Amador-Muñoz, O., Santos-Medina, G. L., Jazcilevich-Diamant A. y Valle-Hernández B. L. (2014a). Celda de extracción a microescala, asistida por ultrasonido, con y sin reflujó, acoplada a un sistema de filtración. Título de patente No. 325624. IMPI. Clasificación: Int. Cl.8: B01D3/00; B01D33/00; GN01N1/00. Vigencia 20 años, Titular: UNAM.
- Amador-Muñoz, O., Vázquez-Santiago, J., Jazcilevich-Diamant, A., Santos-Medina, G. L. y 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.
- Amador-Muñoz, O., Martínez-Domínguez, Y.M., Gómez-Arroyo, S. y Peralta, O. (2020). Current situation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in PM_{2.5} in a receptor site in Mexico City and estimation of carcinogenic PAH by combining non-real-time and real-time measurement techniques. *Science of the Total Environment*, 703, 134526.
- Amaral, M.S.S., Nolvachai, Y. y Marriott, P.J. (2020). Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography Advances in Technology and Applications: Biennial Update. *Analytical Chemistry*, 92, 85–104.
- ANIQ, A.C. (2017). Anuario Estadístico de la Industria Química Mexicana 2017. Asociación Nacional de la Industria Química, A.C., México. Recuperado de: <http://www.aniq.org.mx/anuario/2017/index.html>
- Aragón, M., Marcé, R. M. y Borrull, F. (2012). Determination of phthalates and organophosphate esters in particulated material from harbour air samples by pressurised liquid extraction and gas chromatography–mass spectrometry. *Talanta*, 101, 473–478.
- Arias-Loaiza G. E., Beristain-Montiel, E., Gómez-Arroyo, S. y Amador-Muñoz, O. (2018). A Thermo-Cavitation Method to Determine Organochlorine Pesticides in Gas and Particle Phases Collected in Polyurethane Foam Used in Passive Air Samplers. *Water, Air & Soil Pollution*, 229, 282.
- Barradas-Gimate, A., Murillo-Tovar, M. A., Díaz-Torres, J. J., Hernández-Mena, L., Saldarriaga-Noreña, H., Delgado-Saborit, J. M. y López-López, A. (2017). Occurrence and Potential Sources of Quinones Associated with PM_{2.5} in Guadalajara, Mexico. *Atmosphere*, 8, 140.
- Beristain-Montiel, E., Villalobos-Pietrini, R., Nuñez-Vilchis, A., Arias-Loaizal, G.E., Hernández-Paniagua, I. Y. y Amador-Muñoz, O. (2020). Polybrominated diphenyl ethers

and organochloride pesticides in the organic matter of air suspended particles in Mexico valley: A diagnostic to evaluate public policies. *Environmental Pollution*, 267, 115637.

Castro, T., Peralta, O., Salcedo, D., Santos, J., Saavedra, M. I., Espinoza, M. L., Salcido, A., Celada-Murillo, A. T., Carreón-Sierra, S., Álvarez-Ospina, H., Carabali, G., Barrera, V. y Madronich, S. (2018). Water-soluble inorganic ions of size-differentiated atmospheric particles from a suburban site of Mexico City. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 75, 155–169.

CDC (2009) Fourth National Report on Human Exposure to Environmental Chemicals, 2009. U.S. Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention. Recuperado de: <https://www.cdc.gov/exposurereport/>

Cheng, Z., Luo, L., Wang, S., Wang, Y., Sharma, S., Shimadera, H., Wang, X., Bressi, M., Maura de Miranda, R., Jiang, J., Zhou, W., Fajardo, O., Yan, N. y Hao, J. (2016). Status and characteristics of ambient PM_{2.5} pollution in global megacities. *Environment International*, 89–90, 212–221.

Colón, I., Caro, D., Bourdony, C. J. y Rosario, O. (2000). Identification of Phthalate Esters in the Serum of Young Puerto Rican Girls with Premature Breast Development. *Environmental Health Perspectives*, 108, 895–900.

Consden, R., Gordon, A. H. y Martin, A. J. P. (1944). Qualitative Analysis of Proteins: a Partition Chromatographic Method Using Paper. *Biochemical Journal*, 38, 224–232.

Diamanti-Kandarakis, E., Bourguignon, J.-P., Giudice, L. C., Hauser, R., Prins, G. S., Soto, A. M., Zoeller, R. T., y Gore, A. C. (2009). Endocrine-Disrupting Chemicals: An Endocrine Society Scientific Statement. *Endocrine Reviews*, 30, 293–342.

Elmes, M. y Gasparon, M. (2017). Sampling and single particle analysis for the chemical characterisation of fine atmospheric particulates: A review. *Journal of Environmental Management*, 202, 137–150.

EPA (1990) Clean Air Act Amendment Summary. U.S. Environmental Protection Agency, Recuperado de: <https://www.epa.gov/clean-air-act-overview/1990-clean-air-act-amendment-summary> [Consultado el 1 de septiembre de 2019].

EPA (2014) Priority Pollutants List Under the Clean Water Act, 40 CFR Part 423, Appendix A. U.S. Environmental Protection Agency, Recuperado de: <https://19january2017snapshot.epa.gov/sites/production/files/2015-09/documents/priority-pollutant-list-epa.pdf> [Consultado el 1 de septiembre de 2019].

EU (2008) Directiva 2008/105/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 16 de diciembre de 2008, relativa a las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas (Anexo I NORMAS DE CALIDAD AMBIENTAL PARA SUSTANCIAS PRIORITARIAS Y PARA OTROS CONTAMINANTES PARTE A: NORMAS DE CALIDAD AMBIENTAL NCA). Recuperado de: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/?uri=celex:32008L0105> [Consultado el 1 de septiembre de 2019].

Fernández-Amado, M., Prieto-Blanco, M. C., López-Mahía, P., Muniategui-Lorenzo, S. y Prada-Rodríguez, D. (2017). Ion-pair in-tube solid phase microextraction for the simultaneous determination of phthalates and their degradation products in atmospheric particulate matter. *Journal of Chromatography A*, 1520, 35–47.

Finlayson-Pitts, B. J. y Pitts, J. N. (1997). Tropospheric Air Pollution: Ozone, Airborne Toxics, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, and Particles. *Science*, 276 (5315), 1045–1051.

- Finlayson-Pitts, B. J. y Pitts, J. N. (1999). *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications*. Elsevier Science & Technology.
- Goldstein, A. H. y Galbally, I. E. (2007). Known and Unexplored Organic Constituents in the Earth's Atmosphere *Environmental Science & Technology*, 41, 5, 1514–1521.
- Górecki, T., Harynuk, J., Panic, O. (2004). The evolution of comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC x GC). *Journal of Separation Science*, 27, 359–379.
- Giddings, J.C. (1984). Two-dimensional separations: concept and promise. *Analytical Chemistry*, 56(12), 1258–1270.
- Hamilton, J. F., Webb, P. J., Lewis, A. C., Hopkins, J. R., Smith, S. y Davy, P. (2004) Partially oxidised organic components in urban aerosol using GCXGC-TOF/MS. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4, 1279–1290.
- Hao, C., Cheng, X., Guo, J., Xia, H. y Ma X. (2013) Perinatal exposure to diethyl-hexyl-phthalate induces obesity in mice. *Frontiers in Bioscience (Elite Ed)*, 5, 725–733.
- Hernández López, Alfonso Enrique. (2014). Análisis de compuestos orgánicos en PM_{2.5} por cromatografía de gases bidimensional en el área metropolitana de la Ciudad de México. Informe de Trabajo Maestría. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Lee, A. L., Bartle, K. D. y Lewis, A. C. (2001). A Model of Peak Amplitude Enhancement in Orthogonal Two-Dimensional Gas Chromatography. *Analytical Chemistry*, 73(6), 1330–1335.
- Lenoir, A., Boulay, R., Dejean, A., Touchard, A. y Cuvillier-Hot, V. (2016). Phthalate pollution in an Amazonian rainforest. *Environmental Science and Pollution Research*, 23, 16865–16872.
- Lewis, A. C., Carslaw, N., Marriott, P. J., Kinghorn, R. M., Morrison, P., Lee, A. L., Bartle, K. D. y Pilling, M. J. (2000). A larger pool of ozone-forming carbon compounds in urban atmospheres. *Nature*, 405, 778–781.
- Li, J. y Wang, G. (2015). Airborne particulate endocrine disrupting compounds in China: Compositions, size distributions and seasonal variations of phthalate esters and bisphenol A. *Atmospheric Research*, 154, 138–145.
- Liu, Z. y Phillips, J.B. (1991). Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography using an On-Column Thermal Modulator Interface. *Journal of Chromatographic Science*, 29, 227–231.
- Ma, J., Chen, L., Gui, Y., Yang, M., Wu, M. y Kurunthachalam, K. (2014). Phthalate diesters in Airborne PM_{2.5} and PM₁₀ in a suburban area of Shanghai: Seasonal distribution and risk assessment. *Science of the Total Environment*, 497–498, 467–474.
- Martinelli, N., Olivieri, O. y Girelli, D. (2013). Air particulate matter and cardiovascular disease: A narrative review. *European Journal of Internal Medicine*, 24, 295–302.
- Miller, N. J. y Miller, J. C. (2002) *Estadística y Quimiometría para Química Analítica*, Pearson Educación, España.
- Molina, L. T., Madronich, S., Gaffney, J. S., Apel, E., de Foy, B., Fast, J., Ferrare, R., Herndon, S., Jimenez, J. L., Lamb, B., Osornio-Vargas, A. R., Russell, P., Schauer, J. J., Stevens, P. S., Volkamer, R. y Zavala M. (2010). An overview of the MILAGRO 2006 Campaign: Mexico City emissions and their transport and transformation. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 8697–18760.

Mondello, L. (2011). *Comprehensive Chromatography in Combination with Mass Spectrometry*. John Wiley & Sons, Inc.

Morton-Bermea, O., Garza-Galindo, R., Hernández-Álvarez, E., Amador-Muñoz, O., Garcia-Arreola M. E., Ordoñez-Godínez, S. L., Beramendi-Orosco, L., Santos-Medina, G. L., Miranda, J. y Rosas-Pérez, I. (2018). Recognition of the importance of geogenic sources in the content of metals in PM_{2.5} collected in the Mexico City Metropolitan Area. *Environmental Monitoring and Assessment*, 190, 2, 83.

Morton-Bermea, O., Hernández-Alvarez, E., Almorín-Ávila, M. A., Ordoñez-Godínez, S., Bermendi-Orosco, L. y Retama, A. (2021). Historical trends of metals concentration in PM₁₀ collected in the Mexico City metropolitan area between 2004 and 2014. *Environmental Geochemistry and Health*, 43, 2781–2798.

Mugica, V., Hernández, S., Torres, M. y García, R. (2010). Seasonal Variation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Exposure Levels in Mexico City. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 60, 548–555.

Net, S., Sempéré, R., Delmont, A., Paluselli, A. y Ouddane, B. (2015a). Occurrence, Fate, Behavior and Ecotoxicological State of Phthalates in Different Environmental Matrices. *Environmental Science and Technology*, 49, 4019–4035.

Net, S., Delmont, A., Sempéré, R., Paluselli, A. y Ouddane, B. (2015b). Reliable quantification of phthalates in environmental matrices (air, water, sludge, sediment and soil): A review. *Science of the Total Environment*, 515, 162–180.

NIST (2018) Chemistry WebBook. U.S. Department of Commerce, National Institute of Standards and Technology. Recuperado de: <https://webbook.nist.gov/chemistry/> [Consultado el 10 de agosto de 2018].

NOM-025-SSA1-2014. Norma Oficial Mexicana, Salud ambiental. Valores límite permisibles para la concentración de partículas suspendidas PM₁₀ y PM_{2.5} en el aire ambiente y criterios para su evaluación. Secretaría de Salud.

Ojeda-Castillo, V., López-López, A., Hernández-Mena, L., Murillo-Tovar, M. A., Díaz-Torres, J. J., Hernández-Paniagua, I. Y., del Real-Olvera, J. y León-Becerril, E. (2018). Atmospheric Distribution of PAHs and Quinones in the Gas and PM₁ Phases in the Guadalajara Metropolitan Area, Mexico: Sources and Health Risk. *Atmosphere*, 9, 137.

OSHA (2019) Permissible Exposure Limits – Annotated Tables. U.S. Department of Labor, Occupational Safety and Health Administration. Recuperado de: <https://www.osha.gov/annotated-pels/table-z-1> [Consultado el 26 de septiembre de 2019].

Pereira-Fernandes, A., Demaegdt, H., Vandermeiren, K., Hectors, T.L., Jorens, G., Blust, R. y Vanparys, C. (2013). Evaluation of a screening system for obesogenic compounds: Screening of endocrine disrupting compounds and evaluation of the PPAR dependency of the effect. *PLoS One*, 8(10): e7748.

Pope, III C. A. y Dockery, D. W. (2006). Health Effects of Fine Particulate Air Pollution: Lines that Connect. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 56:6, 709–742.

Prebihalo, S. E., Berrier, K. L., Freye, C. E., Bahaghighat, H. D., Moore, N. R., Pinkerton, D. K. y Synovec R. E. (2018). Multidimensional Gas Chromatography: Advances in Instrumentation, Chemometrics, and Applications. *Analytical Chemistry*, 90, 505–532.

Querol, X., Pey, J. Minguillón, M. C., Pérez, N., Alastuey, A., Viana, M., Moreno, T. Bernabé, R. M., Blanco, S., Cárdenas, B., Vega, E., Sosa, G., Escalona, S., Ruiz, H. y Artíñano, B.

(2008). PM speciation and sources in Mexico during the MILAGRO-2006 Campaign. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 111–128.

Quintana-Belmares, R. O., Kraus, A. M., Esfahani, B. K., Rosas-Pérez, I., Mucs, D., López-Marure R., Bergman, A. y Alfaro-Moreno, E. (2018). Phthalate esters on urban airborne particles: Levels in PM₁₀ and PM_{2.5} from Mexico City and theoretical assessment of lung exposure. *Environmental Research*, 161, 439–445.

Radke, E. G., Braun, J. M., Meeker, J. D. y Cooper G. S. (2018). Phthalate exposure and male reproductive outcomes: A systematic review of the human epidemiological evidence. *Environment International*, 121, 764–793.

Ramos, L. (2009). *Wilson's & Wilson's Comprehensive Analytical Chemistry, Volume 55: Comprehensive two dimensional gas chromatography*. Elsevier.

Rood M. J., Covert, D. S. y Larson, T. V. (1987). Hygroscopic properties of atmospheric aerosol in Riverside, California. *Tellus*, 39B, 383–397.

Růžičková, J., Raclavská, H., Raclavsky, K. y Juchelková, D. (2016). Phthalates in PM_{2.5} airborne particles in the Moravian-Silesian Region, Czech Republic. *Perspectives in Science*, 7, 178–183.

Salapavidou, M., Samara, C. y Voutsas, D. (2011). Endocrine disrupting compounds in the atmosphere of the urban area of Thessaloniki, Greece. *Atmospheric Environment*, 45, 3720–3729.

Saldarriaga, H., Villalobos, R., Solano, G., Amador, O., Gaspariano, R., Palma, R. y Munive, Z. (2008). Aliphatic, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Nitrated-Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in PM₁₀ in Southwestern Mexico City, *Polycyclic Aromatic Compounds*, 28, 4-5, 578–597.

Schoenmakers, P., Marriott, P. y Beens, J. (2003). Nomenclature and conventions in comprehensive multidimensional chromatography. *LC GC Europe*, 16(6), 335–339.

Seeley J. V. y Seeley, S. K. (2013). Multidimensional gas chromatography: Fundamental advances and new applications. *Analytical Chemistry*, 85, 557–578.

SEDEMA (2017). Secretaría del Medio Ambiente de la Ciudad de México. Calidad del aire en la Ciudad de México, informe 2016. Dirección General de Gestión de la Calidad del Aire, Dirección de Monitoreo Atmosférico. Ciudad de México.

SEDEMA (2018a). El monitoreo de la calidad del aire. Dirección de Monitoreo Atmosférico, Secretaría del Medio Ambiente Ciudad de México. Recuperado de: <http://www.aire.cdmx.gob.mx/default.php?opc=%27ZaBhnmI=%27> [Consultado el 20 de diciembre de 2018].

SEDEMA (2018b). Secretaría del Medio Ambiente de la Ciudad de México. Inventario de Emisiones de la Ciudad de México 2016. Dirección General de Gestión de la Calidad del Aire, Dirección de Programas de Calidad del Aire e Inventario de Emisiones. Ciudad de México.

SEDEMA (2018c). Datos derivados del monitoreo atmosférico. Dirección de Monitoreo Atmosférico, Secretaría del Medio Ambiente Ciudad de México. Recuperado de: <http://www.aire.cdmx.gob.mx/default.php?opc=%27aKBhnmM=%27> [Consultado el 20 de diciembre de 2018].


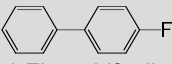
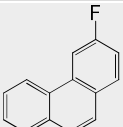
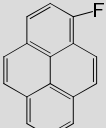
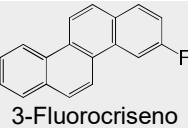
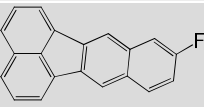
Seinfeld, J. H. y Pandis, S. N. (2006). Atmospheric chemistry and physics: From Air Pollution to Climate Change, John Wiley & Sons, New Jersey, EUA.

- Staples C. A., Peterson D. R., Parketon T. F. y Adams W. J. (1997). The environmental fate of phthalate esters: A literature review. *Chemosphere*, 35, 667–749.
- Teil, M. J., Blanchard, M. y Chevreuil, M. (2006). Atmospheric fate of phthalate esters in an urban area (Paris-France). *Science of the Total Environment*, 354, 2–3, 212–223.
- Trejo Pacheco, Kassandra. (2018). Variabilidad espacial de hidrocarburos aromáticos policíclicos, nitroderivados y ftalatos en PM_{2.5} del Área Metropolitana del Valle de México durante la temporada de secas frías. Tesis de licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Varlamova, Kristina Lissitsyna. (2014). Desarrollos analíticos basados en la técnica GCxGC en el campo del refino. Tesis de doctorado. Universidad Complutense.
- Valle-Hernández, B.L., Mugica-Álvarez, V., Salinas-Talavera, E., Amador-Muñoz, O., Murillo-Tovar, M. A., Villalobos-Pietrini, R. y De Vizcaya-Ruíz., A. (2010). Temporal variation of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in PM₁₀ and PM_{2.5} collected in Northern Mexico City. *Science of The Total Environment*, 408, 22, 5429–5438.
- Villalobos-Pietrini, R., Hernández-Mena, L., Amador-Muñoz, O., Munive-Colín, Z., Bravo-Cabrera, J. L., Gómez-Arroyo, S., Frías-Villegas, A., Waliszewski, S., Ramírez-Pulido, J. y Ortiz-Muñiz, R. (2007). Biodirected mutagenic chemical assay of PM₁₀ extractable organic matter in Southwest Mexico City. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*. 634, 192–204.
- Wang, P., Wang, S.L. y Fan, C.Q. (2008). Atmospheric distribution of particulate- and gas-phase phthalic esters (PAEs) in a Metropolitan City, Nanjing, East China. *Chemosphere*, 72, 1567–1572.
- Wegglar, B. A., Gröger, T. y Zimmermann, R. (2014). Advanced scripting for the automated profiling of two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry data from combustion aerosol. *Journal of Chromatography A*, 1364, 241–248.
- Weschler, C. J. (1984). Indoor-outdoor relationships for nonpolar organic constituents or aerosol particles. *Environmental Science & Technology*, 18, 648–652.
- Weschler, C. J., Salthammer, T. y Fromme, H. (2008). Partitioning of phthalates among the gas phase, airborne particles and settled dust in indoor environments. *Atmospheric Environment*, 42, 1449–1460.
- Wong, F., Alegria, H. A., Jantunen, L. M., Bidleman, T. F., Salvador-Figueroa, M., Gold-Bouchot, G., Ceja-Moreno, V., Waliszewski, S. M. y Infanzon, R. (2008). Organochlorine pesticides in soils and air of southern Mexico: chemical profiles and potential for soil emissions. *Atmospheric Environment*, 42, 7737–7745.
- Wong, F., Alegria, H. A., Bidleman, T. F., Alvarado, V., Angeles, F., Avila Galarza, A., Bandala, E. R., de la Cerda Hinojosa, I., Galindo Estrada, I., Galindo Reyes, G., Gold-Bouchot, G., Macías Zamora, J. V., Murguía-González, J. y Ramírez Espinoza, E. (2009). Passive air sampling of organochlorine pesticides in Mexico. *Environmental Science and Technology*, 43, 704–710.
- Worton, D. R., Decker, M., Isaacman-VanWertz, G., Chan, A. W. H., Wilson, K. R. y Goldstein, A. H. (2017). Improved molecular level identification of organic compounds using comprehensive two-dimensional chromatography, dual ionization energies and high resolution mass spectrometry. *Analyst*, 142, 2395–2403.

Zhang, X. Q. y McMurry P. H. (1993). Mixing characteristics and water content of submicron aerosol measured in Los Angeles and at the Grand Canyon. *Atmospheric Environment*, 27A, 1593–1607.

Anexo A. Evaluación de la elución del Estándar Interno

Se consideró utilizar HAP-F (**tabla AI**) como estándares internos para la determinación de los ftalatos mediante CG×CG. Para ello, se inyectó una mezcla de ftalatos, HAP-F y cinco familias de compuestos orgánicos presentes en las PM_{2.5} reportados anteriormente por el grupo de trabajo: alcanos, aldehídos, hidrocarburos aromáticos policíclicos y sus derivados metilados y oxigenados, para determinar si alguno de estos compuestos coelúa con los HAP-F. La **figura 17**, muestra que los HAP-F se separaron de los ftalatos y el resto de los compuestos. Sugiriendo que eran adecuados para ser utilizados como estándares internos (EI) y que las condiciones por CG×CG fueron adecuadas.

Tabla AI. HAP-F usados como estándares internos				
	HAP fluorado (HAP-F)	CG-DIF		CG-EM
		1D	2D	1D
		t_R^1 [min]	t_R^2 [s]	t_R [min]
EI1	 1-Fluoronaftaleno	15.83	No modulado	18.84
EI2	 4-Fluorobifenilo	20.19	No modulado	23.09
EI3	 3-Fluorofenantreno	27.78	1.26	30.62
EI4	 1-Fluoropireno	33.31	1.51	36.01
EI5	 3-Fluorocriseno	38.10	1.64	40.56
EI6	 9-Fluorobenzo[k]fluoranteno	42.15	1.74	44.67

Anexo B. Concentración diaria de ftalatos en aire

DiBF				
Fecha	Estación	Observaciones	Concentración [ng/m3]	± Límite de confianza [ng/m3]
20-11-2016	COY	<LD	n.c.	n.c.
	SAG	<LD	n.c.	n.c.
	MER	<LC	3.79	5.21
	TLA	<LD	n.c.	n.c.
	UAI	<LD	n.c.	n.c.
26-11-2016	COY	<LD	n.c.	n.c.
	SAG	<LD	n.c.	n.c.
	MER	<LD	n.c.	n.c.
	TLA	<LD	n.c.	n.c.
	UAI	<LC	11.17	6.14
02-12-2016	COY	<LC	6.13	5.39
	SAG	<LC	4.19	5.23
	MER	<LC	4.91	5.18
	TLA	<LD	n.c.	n.c.
	UAI	<LD	n.c.	n.c.
08-12-2016	COY	<LC	5.61	5.34
	SAG	<LC	8.07	5.61
	MER	<LC	5.03	5.20
	TLA	<LC	5.18	5.21
	UAI	<LD	n.c.	n.c.
14-12-2016	COY	<LC	8.17	5.63
	SAG	<LC	6.72	5.48
	MER	<LC	7.95	5.50
	TLA	<LC	6.10	5.35
	UAI	<LC	10.10	5.91
20-12-2016	COY	<LC	4.60	5.29
	SAG	<LC	5.81	5.40
	MER	<LC	5.78	5.28
	TLA	<LD	n.c.	n.c.
	UAI	<LC	8.70	5.76

DnBF				
Fecha	Estación	Observaciones	Concentración [ng/m3]	± Límite de confianza [ng/m3]
20-11-2016	COY		14.17	4.37
	SAG		20.70	4.45
	MER		24.04	4.46
	TLA	<LC	7.26	4.17
	UAI		19.16	4.47
26-11-2016	COY		16.91	4.40
	SAG		20.20	4.45
	MER		23.48	4.46
	TLA		10.56	4.15
	UAI		21.68	4.51
02-12-2016	COY		29.95	4.62
	SAG		33.68	4.74
	MER		32.89	4.64
	TLA		22.26	4.33
	UAI		34.15	4.79
08-12-2016	COY		29.53	4.60
	SAG		39.52	4.99
	MER		34.67	4.72
	TLA		27.47	4.47
	UAI		13.17	4.33
14-12-2016	COY		16.58	4.34
	SAG		18.33	4.37
	MER		30.46	4.57
	TLA		12.91	4.26
	UAI		37.05	4.92
20-12-2016	COY		20.30	4.40
	SAG		19.71	4.40
	MER		25.73	4.43
	TLA	<LC	9.05	4.24
	UAI		32.88	4.79

BBF				
Fecha	Estación	Observaciones	Concentración [ng/m3]	± Límite de confianza [ng/m3]
20-11-2016	COY	<LD	n.c	n.c
	SAG	<LC	3.27	3.18
	MER	<LD	n.c	n.c
	TLA	<LD	n.c	n.c
	UAI	<LD	n.c	n.c
26-11-2016	COY	<LC	3.73	3.16
	SAG	<LC	3.09	3.19
	MER	<LD	n.c	n.c
	TLA	<LD	n.c	n.c
	UAI	<LD	n.c	n.c
02-12-2016	COY	<LC	4.62	3.07
	SAG	<LC	4.26	3.08
	MER	<LC	3.49	3.04
	TLA	<LC	3.99	3.02
	UAI	<LD	n.c	n.c
08-12-2016	COY	<LC	5.07	3.05
	SAG	<LC	5.42	3.04
	MER	<LC	4.34	3.01
	TLA	<LC	4.36	3.01
	UAI	<LD	n.c	n.c
14-12-2016	COY	<LC	3.13	3.14
	SAG	<LC	4.16	3.10
	MER	<LC	3.68	3.05
	TLA	<LC	2.92	3.11
	UAI	<LD	n.c	n.c
20-12-2016	COY	<LD	n.c	n.c
	SAG	<LC	3.60	3.13
	MER	<LD	n.c	n.c
	TLA	<LD	n.c	n.c
	UAI	<LD	n.c	n.c

DnHF				
Fecha	Estación	Observaciones	Concentración [ng/m3]	± Límite de confianza [ng/m3]
20-11-2016	COY	<LD	n.c	n.c
	SAG	<LC	3.71	1.85
	MER	ND	n.c	n.c
	TLA	ND	n.c	n.c
	UAI	ND	n.c	n.c
26-11-2016	COY	<LC	2.66	1.87
	SAG	<LC	3.38	1.86
	MER	ND	n.c	n.c
	TLA	ND	n.c	n.c
	UAI	ND	n.c	n.c
02-12-2016	COY	<LD	n.c	n.c
	SAG	ND	n.c	n.c
	MER	ND	n.c	n.c
	TLA	ND	n.c	n.c
	UAI	ND	n.c	n.c
08-12-2016	COY	<LD	n.c	n.c
	SAG	<LC	4.65	1.82
	MER	ND	n.c	n.c
	TLA	ND	n.c	n.c
	UAI	<LD	n.c	n.c
14-12-2016	COY	ND	n.c	n.c
	SAG	ND	n.c	n.c
	MER	ND	n.c	n.c
	TLA	ND	n.c	n.c
	UAI	ND	n.c	n.c
20-12-2016	COY	ND	n.c	n.c
	SAG	ND	n.c	n.c
	MER	ND	n.c	n.c
	TLA	ND	n.c	n.c
	UAI	ND	n.c	n.c

DCHF				
Fecha	Estación	Observaciones	Concentración [ng/m3]	± Límite de confianza [ng/m3]
20-11-2016	COY	ND	n.c	n.c
	SAG	<LD	n.c	n.c
	MER	ND	n.c	n.c
	TLA	ND	n.c	n.c
	UAI	ND	n.c	n.c
26-11-2016	COY	ND	n.c	n.c
	SAG	<LD	n.c	n.c
	MER	ND	n.c	n.c
	TLA	ND	n.c	n.c
	UAI	<LD	n.c	n.c
02-12-2016	COY	ND	n.c	n.c
	SAG	<LD	n.c	n.c
	MER	ND	n.c	n.c
	TLA	ND	n.c	n.c
	UAI	<LD	n.c	n.c
08-12-2016	COY	ND	n.c	n.c
	SAG	<LD	n.c	n.c
	MER	ND	n.c	n.c
	TLA	<LC	8.47	1.76
	UAI	ND	n.c	n.c
14-12-2016	COY	ND	n.c	n.c
	SAG	<LC	2.78	2.08
	MER	ND	n.c	n.c
	TLA	<LC	4.13	1.95
	UAI	<LC	2.76	2.10
20-12-2016	COY	ND	n.c	n.c
	SAG	ND	n.c	n.c
	MER	ND	n.c	n.c
	TLA	<LC	2.65	2.05
	UAI	ND	n.c	n.c

DEHF				
Fecha	Estación	Observaciones	Concentración [ng/m3]	± Límite de confianza [ng/m3]
20-11-2016	COY	<LC	10.08	3.33
	SAG	>LC	17.84	3.44
	MER	<LC	6.76	3.29
	TLA	>LC	12.34	3.20
	UAI	<LC	5.64	3.38
26-11-2016	COY	>LC	19.11	3.47
	SAG	>LC	32.35	4.03
	MER	>LC	15.03	3.34
	TLA	>LC	28.05	3.69
	UAI	<LC	11.90	3.37
02-12-2016	COY	>LC	19.73	3.44
	SAG	>LC	40.00	4.46
	MER	>LC	14.37	3.25
	TLA	>LC	64.43	6.29
	UAI	>LC	16.21	3.38
08-12-2016	COY	>LC	27.36	3.73
	SAG	>LC	38.75	4.38
	MER	>LC	23.78	3.53
	TLA	>LC	65.05	6.34
	UAI	>LC	27.93	3.78
14-12-2016	COY	>LC	17.22	3.39
	SAG	>LC	24.92	3.64
	MER	>LC	25.84	3.62
	TLA	>LC	51.77	5.29
	UAI	>LC	22.00	3.55
20-12-2016	COY	>LC	16.45	3.38
	SAG	>LC	24.50	3.63
	MER	<LC	11.79	3.23
	TLA	>LC	28.28	3.75
	UAI	<LC	10.16	3.34

DnOF				
Fecha	Estación	Observaciones	Concentración [ng/m3]	± Límite de confianza [ng/m3]
20-11-2016	COY	ND	n.c	n.c
	SAG	<LD	n.c	n.c
	MER	ND	n.c	n.c
	TLA	ND	n.c	n.c
	UAI	ND	n.c	n.c
26-11-2016	COY	<LD	n.c	n.c
	SAG	<LD	n.c	n.c
	MER	ND	n.c	n.c
	TLA	ND	n.c	n.c
	UAI	ND	n.c	n.c
02-12-2016	COY	<LD	n.c	n.c
	SAG	ND	n.c	n.c
	MER	ND	n.c	n.c
	TLA	ND	n.c	n.c
	UAI	<LD	n.c	n.c
08-12-2016	COY	ND	n.c	n.c
	SAG	<LD	n.c	n.c
	MER	ND	n.c	n.c
	TLA	ND	n.c	n.c
	UAI	ND	n.c	n.c
14-12-2016	COY	ND	n.c	n.c
	SAG	ND	n.c	n.c
	MER	ND	n.c	n.c
	TLA	ND	n.c	n.c
	UAI	ND	n.c	n.c
20-12-2016	COY	ND	n.c	n.c
	SAG	ND	n.c	n.c
	MER	ND	n.c	n.c
	TLA	ND	n.c	n.c
	UAI	ND	n.c	n.c

ND no detectado

LD límite de detección

LC límite de cuantificación

n.c. no cuantificado

DnNF				
Fecha	Estación	Observaciones	Concentración [ng/m3]	± Límite de confianza [ng/m3]
20-11-2016	COY	<LC	1.78	0.91
	SAG	>LC	4.18	2.02
	MER	<LC	2.06	0.58
	TLA	ND	n.c	n.c
	UAI	<LC	1.19	1.60
26-11-2016	COY	ND	n.c	n.c
	SAG	>LC	5.04	3.03
	MER	>LC	2.45	0.36
	TLA	ND	n.c	n.c
	UAI	<LC	1.15	1.65
02-12-2016	COY	>LC	2.35	0.37
	SAG	>LC	4.75	2.74
	MER	>LC	2.26	0.38
	TLA	ND	n.c	n.c
	UAI	ND	n.c	n.c
08-12-2016	COY	ND	n.c	n.c
	SAG	ND	n.c	n.c
	MER	ND	n.c	n.c
	TLA	ND	n.c	n.c
	UAI	ND	n.c	n.c
14-12-2016	COY	ND	n.c	n.c
	SAG	ND	n.c	n.c
	MER	ND	n.c	n.c
	TLA	ND	n.c	n.c
	UAI	ND	n.c	n.c
20-12-2016	COY	ND	n.c	n.c
	SAG	>LC	3.22	0.96
	MER	ND	n.c	n.c
	TLA	ND	n.c	n.c
	UAI	ND	n.c	n.c