



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

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

**SEPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA EXTRAÍDA DE LAS
PARTÍCULAS MENORES O IGUALES A 10 μm (PM₁₀)**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

HUGO ALBEIRO SALDARRIAGA NOREÑA



TUTOR: Dr. RAFAEL VILLALOBOS PIETRINI

2008



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

AGRADECIMIENTOS

Académicos

Al Dr. Rafael Villalobos Pietrini por dirigir la tesis y la transferencia de su conocimiento.

A los Doctores Sandra Gómez Arroyo, Stefan Waliszewski Kubiak, Francisco Miguel Castro Martínez, Araceli Peña Álvarez, Germán Buitrón Méndez, María del Pilar Cañizares Macías, Alma Luisa Revilla Vásquez por la revisión de la tesis y sus valiosos comentarios.

Técnicos

Al M. en C. Omar Amador Muñoz por su apoyo en el manejo de las técnicas cromatográficas y de los análisis estadísticos.

A los pasantes de Química Roberto Gaspariano, Gisela Solano, Ricardo Palma, Alfredo Villa por su apoyo en la colecta de las muestras y en el tratamiento analítico de las muestras.

Institucionales

Este proyecto se llevó a cabo en laboratorio de Mutagénesis Ambiental del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM, con el apoyo de los proyectos SEMARNAT-CONACyT 2002-C01-0252/A1 y FOSEMARNAT-2004-01-409.

A la Dirección General de Estudios de Posgrado de la UNAM, por el otorgamiento de la beca que me permitió adelantar los estudios de Doctorado.

DEDICATORIA

A Diana Luz y Juan José por todo su apoyo y comprensión

RESUMEN

En el presente trabajo se desarrolló un método alternativo de validación con el objeto de determinar las concentraciones atmosféricas de compuestos orgánicos presentes en partículas suspendidas menores o iguales a $10\ \mu\text{m}$ (PM_{10}) en el suroeste de la Ciudad de México. Con los resultados obtenidos para n-alcanos, hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) y nitro-HAP, y mediante el uso de correlaciones entre estos valores con datos de contaminantes criterio y parámetros meteorológicos, se establecieron las posibles fuentes de los contaminantes orgánicos en el Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM (CCA-UNAM). El muestreo de las PM_{10} , se llevó a cabo entre febrero y julio de 2004. En total fueron 29 cada uno de 24 horas (12:00-12:00 p.m.). Las partículas fueron colectadas sobre filtros de fibra de vidrio de $20 \times 25\ \text{cm}$. Un equipo de muestreo para PM_{10} de altos volúmenes ($1.13\ \text{m}^3/\text{min}$) fue utilizado. Los filtros de fibra de vidrio empleados fueron acondicionados previamente en un horno a $180\ ^\circ\text{C}$ por 24 horas y acondicionados en una cámara de estabilización con humedad relativa menor a 40 % y temperatura entre $20\text{-}23\ ^\circ\text{C}$ durante otras 24 horas. La concentración de las PM_{10} se obtuvo por la diferencia del peso del filtro antes y después de la colecta y dividido por el volumen de aire filtrado a condiciones estándar ($1\ \text{atm}$ y $25\ ^\circ\text{C}$).

La eficiencia del procedimiento analítico fue evaluada con el método de adiciones patrón. Los porcentajes de recuperación para n-alcanos oscilaron entre 36 % (heptadecano, $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$) y 121 % (dotriacontano, $\text{C}_{32}\text{H}_{66}$), para HAP

entre 68 % (fluoranteno) y 127 % (benzo(e)pireno) y para nitro-HAP entre 36 % (1,3 + 1,5-dinitronaftaleno) y 80 % (3-nitrofenantreno).

La concentración mensual promedio para PM_{10} fue $47.3 \pm 14.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, no superó la concentración máxima de $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ establecido por la norma oficial mexicana para 24 h. El promedio mensual para la materia orgánica extraída (MOE) fue $5.9 \pm 2.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, aclarando que para este parámetro no existe una norma que establezca un valor de referencia. Este valor representó el 12.5 % de las PM_{10} .

La concentración promedio para la suma de 13 n-alcanos fue $99.04 \text{ ng}/\text{m}^3$ para los HAP $5.1 \text{ ng}/\text{m}^3$ y para nitro-HAP $710 \text{ pg}/\text{m}^3$. La distribución observada para n-alcanos indica que la fuente de estos compuestos en la atmósfera del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM es una mezcla de emisiones antropogénicas y biogénicas, aunque estas últimas se encontraron en mayor proporción. Coroneno, indeno[1,2,3-cd]pireno, benzo[ghi]perileno y benzo[b+j+k]fluorantenos para los HAP, fueron los más abundantes durante esta temporada, indicando emisiones de gasolina, estos compuestos se podrían considerar como marcadores en la zona. La presencia de 9-nitroantraceno sugiere que este es emitido directamente de la combustión de diesel y por reacciones heterogéneas en las partículas, mientras que la presencia de 2-nitrofluoranteno, indica reacciones en fase gaseosa entre fluoranteno el radical OH y/o NO_3 en presencia de óxidos de nitrógeno (NO_x).

CONTENIDO

Abreviaturas	VI
1. INTRODUCCIÓN	1
2. HIPÓTESIS DE TRABAJO	5
3. OBJETIVOS	7
4. ANTECEDENTES	8
4.1 Partículas	8
4.1.1 Efectos de las partículas sobre la salud	11
4.2 Hidrocarburos alifáticos y compuestos aromáticos policíclicos (CAP)	14
4.2.1 Fuentes primarias de n-alcanos y CAP en el aire	15
4.3 Ocurrencia de los CAP en las aeropartículas	20
4.4 Distribución de los HAP en las partículas	22
4.5 Reacciones atmosféricas de los CAP	22
4.5.1 Reacciones en fase gaseosa	23
4.5.2 Reacciones en fase particulada	25
4.6 Efectos genotóxicos de los HAP y nitro-HAP	27
4.7 Compuestos orgánicos utilizados como trazadores	29
4.8 Importancia de la química analítica en la investigación ambiental	34
4.8.1 Compuestos orgánicos detectados en las muestras ambientales	34
4.8.2 Métodos de extracción	35
4.8.3 Fraccionamiento de la materia la materia orgánica extraída	37
4.8.4 Métodos de análisis	38
4.8.4.1 Cromatografía de gases	39
4.8.4.2 Detección de los HAP por CG	39
4.8.4.2.1 Espectrometría de masas	40
4.8.4.2.2 Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas	44
5. METODOLOGÍA	48
5.1 Muestreo	48
5.2 Evaluación del método analítico	50
5.3 Extracción y determinación de la materia orgánica extraída	52
5.4 Fraccionamiento	53
5.5 Calibración del espectrómetro de masas	54
5.6 Optimización del CG acoplado al EM	55
5.7 Calibración del CG acoplado al EM	60

5.8	Control de calidad	61
5.9	Análisis estadístico	61
6.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	63
6.1	Concentraciones atmosféricas de las PM ₁₀	63
6.2	Concentraciones atmosféricas de la MOE	66
6.3	Correlaciones entre PM ₁₀ , MOE y parámetros meteorológicos	68
6.4	Correlaciones entre PM ₁₀ , MOE y gases inorgánicos	71
6.5	Evaluación del método analítico	74
6.5.1	Curvas de calibración	74
6.5.2	Evaluación de la recuperación	78
6.5.3	Repetibilidad y reproducibilidad	82
6.6	Concentración atmosférica de n-alcanos, HAP y nitro-HAP	83
6.6.1	Concentración atmosférica de n-alcanos	84
6.6.2	Concentración atmosférica de HAP	85
6.6.2.1	Degradación fotoquímica de los HAP	87
6.6.2.2	Potencia carcinogénica equivalente al BaP	88
6.6.2.3	Posibles fuentes de los HAP	90
6.6.3	Concentración atmosférica de los nitro-HAP	91
6.6.3.1	Separación entre 2-NFlt y 3-NFlt	97
6.7	Correlaciones entre n-alcanos, HAP y nitro-HAP con parámetros meteorológicos y gases inorgánicos	98
7.	CONCLUSIONES	103
8.	SUGERENCIAS	106
9.	REFERENCIAS	107
10.	APÉNDICE 1	132

LISTA DE ABREVIATURAS

BaA	Benzo[<i>a</i>]antraceno
BaP	Benzo[<i>a</i>]pireno
BaPE	Benzo[<i>a</i>]pireno equivalente
BbF	Benzo[<i>b</i>]fluoranteno
BeP	Benzo[<i>e</i>]pireno
BjF	Benzo[<i>j</i>]fluoranteno
BkF	Benzo[<i>k</i>]fluoranteno
BghiP	Benzo[<i>ghi</i>]perileno
C ₁₁	Undecano
C ₁₂	Dodecano
C ₁₃	Tridecano
C ₁₄	Tetradecano
C ₁₅	Pentadecano
C ₁₆	Hexadecano
C ₁₇	Heptadecano
C ₁₈	Octadecano
C ₁₉	Nonadecano
C ₂₀	Eicosano
C ₂₁	Heneicosano
C ₂₂	Docosano
C ₂₃	Tricosano
C ₂₄	Tetracosano
C ₂₅	Pentacosano
C ₂₆	Hexacosano
C ₂₈	Octacosano
C ₃₂	Dotriacontano
C ₃₄	Tetratriacontano
CCA-UNAM	Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM
CAP	Compuestos aromáticos policíclicos
CE	Carbón elemental
CG	Cromatografía de gases

COPs	Compuestos orgánicos persistentes
Cor	Coroneno
COVs	Compuestos orgánicos volátiles
Cris	Criseno
DahA	Dibenzo[<i>a,h</i>]antraceno
1,3-DNNaf	1,3-Dinitronaftaleno
1,3-DNNaf	1,5-Dinitronaftaleno
EFS	Extracción en fase sólida
EM	Espectrometría de masas
Flt	Fluoranteno
HAP	Hidrocarburos aromáticos policíclicos
IE	Impacto electrónico
IP	Indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pireno
IPC	Índice de preferencia del carbón
IQN	Ionización química negativa
IQP	Ionización química positiva
MOE	Materia orgánica extraída
9-NAnt	9-Nitroantraceno
3-NFen	3-Nitrofenatreno
3-NFI	3-Nitrofluoreno
2-NFlt	2-Nitrofluoranteno
3-NFlt	3-Nitrofluoranteno
Nitro-HAP	Hidrocarburos aromáticos policíclicos nitrados
NOM	Norma Oficial Mexican
Pir	Pireno
PM	Peso molecular
PM ₁₀	Partículas suspendidas menores o iguales a 10 µm
RAMA	Red Automática de Monitoreo Atmosférico
Ret	Reteno
Trif	Trifenileno
USEPA	Agencia de Protección Ambiental de EUA

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Mecanismos de generación del material particulado atmosférico en sus diferentes modos	9
Figura 2. Agrupación de partículas en función de su diámetro aerodinámico	11
Figura 3. Ejemplos de algunos CAP	18
Figura 4. Generación de 2-nitropireno	24
Figura 5. Esquema del procedimiento a seguir cuando se utilizan cartuchos de EFS	38
Figura 6. Espectro de masas de fluoranteno y pireno	42
Figura 7. Estructura molecular de fluoranteno y pireno	42
Figura 8. Inyector split/splitless	45
Figura 9. Esquema de un espectrómetro de masas	47
Figura 10. Ubicación del sitio de muestreo. Las colectas se realizaron en la azotea del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM, a un costado de la avenida Delfín Madrigal. Tomado de la página de la Universidad Nacional Autónoma de México (http://www.ine.mx)	49
Figura 11. a, Filtro de fibra de vidrio antes del muestreo b, el filtro después de 24 h de muestreo	50
Figura 12. Dos cuartos fueron enriquecidos con 1.0 mL de la solución patrón a tres niveles de concentración y por triplicado. Los otros dos se utilizaron como blanco y para la determinación de los compuestos en el aire	53
Figura 13. Ejemplo de un reporte de un auto tune	55
Figura 14. Optimización de la separación para los n-alcános	58
Figura 15. Optimización de la separación para los HAP	59
Figura 16. Concentración de las PM ₁₀ durante el período de muestreo	64
Figura 17. Concentración de la MOE durante el período de muestreo	67
Figura 18. Correlación entre la concentración de las PM ₁₀ y la concentración de la MOE	68

Figura 19. Curva de calibración para el octocosano tomado como ejemplo para los n-alcanos 75

Figura 20. Distribución de los n-alcanos durante el período de muestreo 85

Figura 21. Origen, composición y destino de las partículas

Figura 21. Separación entre 2-nitrofluoranteno y 3-nitrofluoranteno 98

Cuadro 2. Cinética de la reacción entre algunos HAP y moléculas OH y NO₃ 23

Cuadro 3. Productos de nitro-isómeros y rendimientos de las reacciones de algunos HAP con OH y NO₃ (%) 25

Cuadro 4. Clasificación de reactividad de los HAP (Nielsen, 1984) 26

Cuadro 5. Condiciones de operación del cromatógrafo de gases 56

Cuadro 6. Lista de los compuestos cuantificados 62

Cuadro 7. Comparación de la concentración de PM₁₀ en diferentes lugares del mundo 65

Cuadro 8. Comparación de la MOE encontrada en el suroeste de la Ciudad de México de enero a julio de 2004 con otras ciudades del mundo 67

Cuadro 9. Valores promedio de los parámetros meteorológicos observados durante el período de muestreo 70

Cuadro 10. Correlaciones entre PM₁₀, MOE y parámetros meteorológicos 71

Cuadro 11. Correlaciones entre PM₁₀, MOE y gases inorgánicos 74

Cuadro 12. Coeficientes de determinación y de correlación para los n-alcanos 75

Cuadro 13. Límites de detección y de cuantificación del método para los n-alcanos 76

Cuadro 14. Coeficientes de determinación y de correlación para los HAP 76

Cuadro 15. Límites de detección y de cuantificación del método para los HAP 77

Cuadro 16. Coeficientes de determinación y de correlación para los nitro-HAP 77

Cuadro 17. Límites de detección y cuantificación del método para

ÍNDICE DE CUADROS

los nitro-HAP	76
Cuadro 1. Origen, composición y destino de las partículas en la atmósfera	10
Cuadro 2. Cinética de la reacción entre algunos HAP y radicales OH y NO ₃	23
Cuadro 3. Productos de nitro-isómeros y rendimientos de las reacciones de algunos HAP con OH y NO ₃ (%)	25
Cuadro 4. Clasificación de reactividad de los HAP (Nielsen, 1984)	26
Cuadro 5. Condiciones de operación del cromatógrafo de gases	56
Cuadro 6. Lista de los compuestos cuantificados	62
Cuadro 7. Comparación de la concentración de PM ₁₀ en diferentes lugares del mundo	65
Cuadro 8. Comparación de la MOE encontrada en el suroeste de la Ciudad de México de enero a julio de 2004 con otras ciudades del mundo	67
Cuadro 9. Valores promedio de los parámetros meteorológicos observados durante el periodo de muestreo	70
Cuadro 10. Correlaciones entre PM ₁₀ , MOE y parámetros meteorológicos	71
Cuadro 11. Correlaciones entre PM ₁₀ , MOE y gases inorgánicos en otras ciudades del mundo (ppb/m ³)	74
Cuadro 12. Coeficientes de determinación y de correlación para los n-alcanos con parámetros meteorológicos y gases inorgánicos	75
Cuadro 13. Límites de detección y de cuantificación del método para los n-alcanos con parámetros meteorológicos y gases inorgánicos	76
Cuadro 14. Coeficientes de determinación y de correlación para los HAP	76
Cuadro 15. Límites de detección y de cuantificación del método para los HAP	77
Cuadro 16. Coeficientes de determinación y de correlación para los nitro-HAP	77
Cuadro 17. Límites de detección y cuantificación del método para	

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro 1. Origen, composición y destino de las partículas en la atmósfera	10
Cuadro 2. Cinética de la reacción entre algunos HAP y radicales OH y NO ₃	23
Cuadro 3. Productos de nitro-isómeros y rendimientos de las reacciones de algunos HAP con OH y NO ₃ (%)	25
Cuadro 4. Clasificación de reactividad de los HAP (Nielsen, 1984)	26
Cuadro 5. Condiciones de operación del cromatógrafo de gases	56
Cuadro 6. Lista de los compuestos cuantificados	62
Cuadro 7. Comparación de la concentración de PM ₁₀ en diferentes lugares del mundo	65
Cuadro 8. Comparación de la MOE encontrada en el suroeste de la Ciudad de México de enero a julio de 2004 con otras ciudades del mundo	67
Cuadro 9. Valores promedio de los parámetros meteorológicos observados durante el período de muestreo	70
Cuadro 10. Correlaciones entre PM ₁₀ , MOE y parámetros meteorológicos	71
Cuadro 11. Correlaciones entre PM ₁₀ , MOE y gases inorgánicos	74
Cuadro 12. Coeficientes de determinación y de correlación para los n-alcanos	75
Cuadro 13. Límites de detección y de cuantificación del método para los n-alcanos	76
Cuadro 14. Coeficientes de determinación y de correlación para los HAP	76
Cuadro 15. Límites de detección y de cuantificación del método para los HAP	77
Cuadro 16. Coeficientes de determinación y de correlación para los nitro-HAP	77
Cuadro 17. Límites de detección y cuantificación del método para	

los nitro-HAP	78
Cuadro 18. Linealidad del método multinivel para n-alcanos	79
Cuadro 19. Linealidad del método multinivel para HAP	80
Cuadro 20. Linealidad del método multinivel para nitro-HAP	80
Cuadro 21. Porcentaje de recuperación y coeficiente de recuperación Para los n-alcanos	81
Cuadro 22. Porcentaje de recuperación y coeficiente de recuperación Para los HAP	82
Cuadro 23. Porcentaje de recuperación y coeficiente de recuperación para los nitro-HAP	82
Cuadro 24. Concentración promedio de HAP en PM ₁₀ en el CCA-UNAM, durante el periodo de muestreo	86
Cuadro 25. Comparación de las concentraciones atmosféricas de los HAP (ng/m ³) con otras ciudades del mundo	87
Cuadro 26. Correlación entre la radiación solar y la concentración total de los HAP promedio en el periodo de muestreo	88
Cuadro 27. Relaciones de diagnóstico de los HAP	91
Cuadro 28. Correlación entre HAP	93
Cuadro 29. Concentración promedio de nitro-HAP durante el periodo de muestreo	94
Cuadro 30. Concentraciones atmosféricas de algunos nitro-HAP en otras ciudades del mundo (pg/ m ³)	96
Cuadro 31. Correlaciones entre n-alcanos, HAP y nitro-HAP con parámetros meteorológicos y gases inorgánicos	101
Cuadro 32. Correlaciones de los HAP que dan origen a sus respectivos nitro-HAP	102

1. INTRODUCCIÓN

La revolución industrial ha traído consigo prosperidad y cambios sociales que han alterado las actividades de la sociedad moderna. Dichas actividades se han fundamentado en el uso de combustibles fósiles como fuente de energía, lo que ha generado una severa contaminación en el aire de las grandes urbes. Esta contaminación ha desencadenado fuertes impactos sobre la salud y el ambiente. Ejemplos de contaminantes atmosféricos tradicionales incluyen dióxido de azufre, óxidos de nitrógeno, dióxido y monóxido de carbono, hidrocarburos y material particulado entre otros.

La exposición a los contaminantes atmosféricos y en especial al material articulado, ha generado gran preocupación, ya que estudios epidemiológicos realizados durante la última década han revelado claras asociaciones entre la población expuesta y el aumento en la morbilidad y la mortalidad (**Goldsmith y Kobzik 1999, Takafuji y Nakagawa 2000**).

Las partículas suspendidas en el aire están constituidas por una gran variedad de compuestos que provienen de procesos naturales y antropogénicos. El riesgo que constituyen para la salud puede estar relacionado con la composición química, concentración y tamaño. Las principales fuentes del material particulado son las emisiones vehiculares, industria de fundición, plantas generadoras de energía, erosión natural, incendios forestales (**Mujica y Figueroa 1996**). Por su origen las partículas pueden clasificarse en primarias y secundarias. Las primarias son emitidas directamente por una fuente, mientras que las secundarias se forman en la atmósfera, como resultado de la transformación y/o mezcla de gases y/o partículas primarias.

Una clasificación típica de las partículas se basa en su tamaño, el que se mide en términos de diámetro aerodinámico. De esta forma, las partículas suspendidas totales (PST) tienen un diámetro que va desde 0.001 μm hasta aproximadamente 100 μm (**Romieu et al. 1997**). Las que miden menos de 10 μm (PM_{10}), se les conoce como fracción inhalable; una vez dentro del tracto respiratorio, dependiendo de sus propiedades, se depositan en diferentes

sitios, como fosas nasales, laringe, tráquea, bronquios, bronquiólos y sacos alveolares (**Lippmann 1989, Cormier et al. 2006**). Las partículas están constituidas fundamentalmente por material de origen biológico (polen, esporas de hongos, bacterias, entre otros), compuestos orgánicos, metales, sales inorgánicas (sulfatos, nitratos, cloruros) y carbón elemental (CE) (**USEPA 1999, Báez et al. 2007**).

Estudios epidemiológicos y toxicológicos realizados desde hace algunas décadas en diversos lugares en el mundo, incluida la Ciudad de México, han demostrado que algunos grupos poblacionales son más vulnerables a la exposición, como los niños, los ancianos, y personas con enfermedades pulmonares y cardiopatías. Estos estudios sugieren que las partículas finas, procedentes de procesos de combustión a altas temperaturas, son las que ocasionan los efectos más adversos sobre la salud humana, ya que penetran hasta las vías respiratorias inferiores y llegan hasta los alvéolos, generando reacciones inflamatorias (**Romieu 1997, Durando 1999, Lacasaña-Navarro et al. 1999, Borja et al. 2000, Rosales-Castillo et al. 2001, Cormier et al. 2006**).

La norma para partículas suspendidas menores o iguales a $10\ \mu\text{m}$ (PM_{10}) se adoptó en México con la norma oficial mexicana NOM-025-SSA1-1993 (**Diario Oficial de la Federación, 1994**), con el objeto de proteger a la salud de la población expuesta. En principio ésta norma contemplaba una concentración promedio de $150\ \mu\text{g m}^{-3}$ para 24 h y $50\ \mu\text{g m}^{-3}$ media aritmética anual; sin embargo, en el año 2005 esta norma fue modificada y estableció la concentración promedio para 24 h en $120\ \mu\text{g m}^{-3}$ (**NOM-025-SSA-1993, 2005**).

Los contaminantes emitidos a la atmósfera son dispersados y diluidos. Muchas reacciones suelen suceder, generando otros contaminantes, como por ejemplo, el ozono es producido como resultado de las reacciones fotoquímicas. La dispersión y la dilución están fuertemente influenciadas por las condiciones meteorológicas, especialmente por la velocidad y dirección del viento, turbulencia y estabilidad de la atmósfera. Las reacciones químicas también dependen de la radiación solar, la temperatura y la humedad (**Mayer 1999**). La combustión es la causa principal de la contaminación del aire urbano, diversas fuentes emiten los mismos contaminantes, sólo varían las proporciones.

Hace pocos años el estudio de los contaminantes atmosféricos se centraba fundamentalmente en los compuestos inorgánicos. Actualmente, la atención se ha enfocado hacia los contaminantes orgánicos. Estudios recientes han evidenciado la presencia de más de 600 compuestos orgánicos en los extractos obtenidos de las aeropartículas, entre los que se pueden citar como los más importantes; hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos policíclicos y sus nitroderivados, alcoholes, aldehídos, quinonas, entre otros (**Rogge et al. 1993, Schauer et al. 1996, Alves et al. 2001**). Algunas investigaciones han demostrado que estos extractos presentan actividad mutagénica y cancerígena (**Černá et al. 1999, Villalobos-Pietrini et al. 1999, 2006, 2007**). Debido a estas evidencias la identificación y cuantificación del extracto orgánico ha tomado gran interés en la actualidad; sin embargo, dicha tarea es laboriosa por la complejidad de la matriz, para minimizar este problema diversos métodos de tratamiento de muestras se han establecido con el objeto de obtener fracciones lo más puras posibles que permitan elucidar los compuestos más representativos del extracto original, entre las técnicas más utilizadas se encuentra la cromatografía en columna abierta, cromatografía de líquidos de alta resolución y extracción en fase sólida.

Para validar los procesos de extracción y fraccionamiento diversos estudios han utilizado materiales de referencia, sin embargo, en algunos casos no existen dichos materiales, por lo que la eficiencia se puede evaluar utilizando el método de adición estándar, que consiste en adicionar los analitos en estudio sobre filtros en niveles de concentración similares a los reportados en el ambiente.

Por lo anterior, en este trabajo se propuso el enriquecimiento sobre filtros muestreados a diferentes niveles de concentración, para la determinación en el aire de hidrocarburos alifáticos (n-alcenos), hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) y nitro-hidrocarburos aromáticos policíclicos (nitro-HAP), esto con la finalidad de buscar una alternativa rápida y económica de evaluar la eficiencia del procedimiento analítico.. Además, se implementó un esquema de fraccionamiento en cartuchos de extracción en fase sólida (EFS), que permitiera separar eficientemente estas familias.

En el desarrollo de este proyecto se determinaron las concentraciones de PM_{10} , de la materia orgánica extraída (MOE) y de algunos n-alcanos, HAP y nitro-HAP asociados a las PM_{10} entre febrero y julio de 2004. La campaña de muestreo de las aeropartículas se llevó a cabo en la azotea del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM (CCA-UNAM). La red de monitoreo atmosférico de la Ciudad de México (RAMA) proporcionó los datos de algunos parámetros meteorológicos (temperatura, humedad relativa, velocidad y dirección del viento) y concentraciones de contaminantes criterio (óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono, dióxido de azufre, ozono).

Es cierto que para la Ciudad de México existen trabajos que tratan diferentes aspectos sobre las PM_{10} , sin embargo, hay poca información acerca de las concentraciones de compuestos orgánicos en las aeropartículas **(Calderón-Segura et al. 2004, Velasco et al. 2004, Jiang et al. 2005, Marr et al. 2006, Villalobos-Pietrini et al. 2006, 2007).**

2. HIPÓTESIS:

- Los porcentajes de recuperación obtenidos mediante la adición de estándares sobre filtros muestreados podrán ser comparables con resultados reportados en otros estudios, en los cuales la evaluación de la recuperación se llevó a cabo mediante el uso de materiales de referencia.
- La composición química de los extractos orgánicos obtenidos de las aeropartículas constituye una matriz ambiental compleja, por lo que el uso adecuado de la EFS ayudará a separar n-alcanos, HAP y nitro-HAP eficientemente.
- El poder determinar las posibles fuentes de los contaminantes atmosféricos tiene gran importancia, ya que permite explicar el comportamiento de estos una vez que se incorporan a la atmósfera. Así mismo, posibilita a los tomadores de decisiones en la implementación de programas de control y prevención de la contaminación. Por tal motivo, mediante el uso de coeficientes de correlación entre las concentraciones de los compuestos orgánicos con parámetros meteorológicos y contaminantes criterio se podrán establecer las posibles fuentes de los compuestos orgánicos en el CCA-UNAM.
- Dadas las características reactivas de la atmósfera en las grandes ciudades debido a las múltiples actividades, es de esperarse que varios de los componentes orgánicos encontrados, tales como los HAP se degraden para generar nitro-HAP.
- El flujo vehicular en Ciudad Universitaria es importante; sin embargo, una cantidad considerable de vegetación está presente, esto sugiere que en las aeropartículas se encontrará una mezcla tanto de compuestos de origen biogénico como antropogénico.
- Los resultados encontrados durante este estudio indicarán que Ciudad Universitaria presenta características suburbanas, si se comparan con datos obtenidos en diferentes sitios evaluados alrededor del mundo.

3. OBJETIVOS:

General: identificar algunos de los principales compuestos orgánicos presentes en la materia orgánica extraída de las partículas suspendidas menores o iguales a $10\ \mu\text{m}$ (PM_{10}) en el Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM.

Particulares:

1. Colectar PM_{10} en equipos de altos volúmenes en el Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM.
2. Evaluar la metodología analítica, mediante la utilización de subrogados (Adición patrón).
3. Calificar el equipo para el análisis de n-alcanos, hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) y nitro-HAP.
4. Determinar las concentraciones atmosféricas de PM_{10} , materia orgánica extraída (MOE) y los compuestos orgánicos.
5. Evaluar las correlaciones existentes entre PM_{10} , MOE y los compuestos orgánicos con parámetros meteorológicos y contaminantes criterio.
6. Definir posibles fuentes de emisión de n-alcanos, HAP y nitro-HAP.

4. ANTECEDENTES

4.1 Partículas

El material particulado atmosférico es un conglomerado de pequeñas porciones de material sólido o líquido que permanecen suspendidas individualmente en la mezcla de gases de la atmósfera. En conjunto, partículas y gases forman el aerosol atmosférico. Las fuentes de emisión de partículas al ambiente pueden ser naturales o antropogénicas. Las fuentes naturales incluyen tormentas de arena, actividad volcánica, incendios forestales, suelos erosionados, plantas y flores, microorganismos, desperdicios de animales y el mar. La mayoría de fuentes antropogénicas involucran procesos metalúrgicos a altas temperaturas, así como procesos de combustión. En este sentido, las fuentes de partículas en ambientes urbanos pueden ser autobuses, automóviles, barcos, camiones de carga, hornos, plantas generadoras de energía e industrias. Por otro lado, se presentan en la atmósfera procesos y reacciones químicas de coagulación y condensación entre óxidos de nitrógeno, dióxidos de azufre y otras moléculas reactivas formando partículas secundarias. Existen otras fuentes de emisión de partículas que afectan principalmente la calidad del aire de casas y edificios, como son el humo de cigarrillos y calentadores **(HEI 2002)**.

Existe una asociación entre las partículas que forman el aerosol atmosférico con su fuente original, el mecanismo por el que adquieren un tamaño determinado **(Seinfeld y Pandis 1998)** y los compuestos químicos que lo forman.

Las partículas están distribuidas a través de tres modos de tamaño:

- Las partículas gruesas, entre 2 y 100 μm , forman el llamado modo grueso. Se originan a partir de erosión, desgaste de materiales por fricción y resuspensión de polvos del suelo. También, el polen está en este rango de tamaños.

- Un segundo intervalo se encuentra entre 0.1 y 2 μm . Se denomina modo de acumulación y está formado por partículas que resultan del crecimiento de partículas más finas por mecanismos de condensación heterogénea (material semivolátil condensado sobre núcleos sólidos o líquidos) y por aglomeración o coagulación.
- El intervalo más fino se ubica entre 0.03 y 0.1 μm . Se denomina modo de nucleación y está formado por partículas que se han creado por nucleación o condensación homogénea, que es la condensación de compuestos tales como ácido sulfúrico y agua, por sobresaturación en el gas (**Figura 1** y **Cuadro 1**)

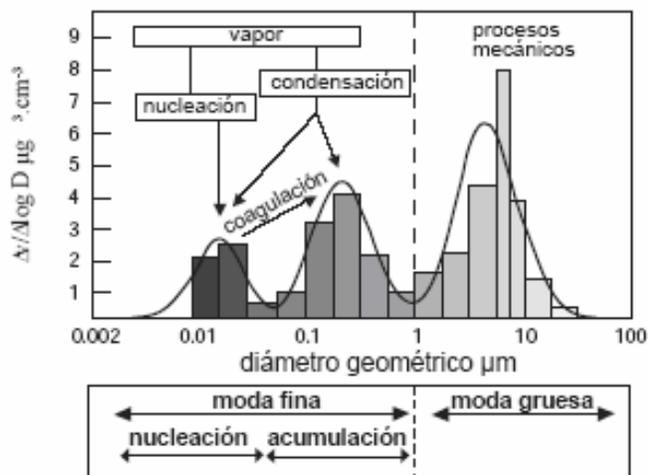


Figura 1. Mecanismos de generación del material particulado atmosférico en sus diferentes modos (Adaptado de: Wilson y Suh 1997).

Cuadro 1. Origen, composición y destino de las partículas en la atmósfera.
(Adaptado de: Wilson y Suh 1997)

	Partículas finas	Partículas gruesas
Formación	Reacción química entre gases y partículas, nucleación, condensación, coagulación, evaporación de niebla y gotas de nubes donde los gases se han disuelto y reaccionado	Generados por la disrupción mecánica (por ejemplo, trituración, abrasión de superficies), polvos resuspendidos.
Composición	Sulfatos SO_4^{-2} ; nitratos NO_3^- ; amonio NH_4^+ ; carbón elemental; compuestos orgánicos (por ejemplo, hidrocarburos aromáticos policíclicos); metales (por ejemplo, Pb, Cd, V, Ni, Cu, Zn, Mn, Fe); agua ligada a las partículas.	Ceniza de carbón y petróleo, óxidos metálicos de elementos presentes en la corteza terrestre (Si, Al, Ti, Fe); CaCO_3 , NaCl, sal marina; polen, esporas de moho; fragmentos de animales y plantas; restos de llantas desgastadas.
Fuentes	Combustión de carbón, aceite, gasolina, diesel, madera; productos de transformación atmosférica de NO_x , SO_2 y compuestos orgánicos incluidas las especies biogénicas (por ejemplo, terpenos), procesos a altas temperaturas, fundición, fábricas de acero, etc.	Resuspensión de polvo industrial y de los suelos; fuentes biológicas; construcción y demolición; combustión de carbón y de aceite; brisa marina.
Tiempo de residencia en la atmósfera	De días a semanas	De minutos a horas
Distancia de transportación	Cientos a miles de kilómetros	Menor a diez kilómetros

Se han sugerido, además, otras formas de clasificar las partículas, como lo señala la **figura 2**.

Las partículas menores a $10 \mu\text{m}$ (PM_{10}) se depositan en la nariz y garganta, también se les llama fracción torácica o inhalable, pueden penetrar y depositarse en el tracto respiratorio. Las $\text{PM}_{2.5}$, llamada fracción alveolar por no ser retenidas en las vías respiratorias superiores, se refiere a la agrupación de todas las partículas menores que $2.5 \mu\text{m}$. A las partículas menores que $0.1 \mu\text{m}$ (100 nm) se les ha asignado el término de partículas ultrafinas, y a aquellas con un tamaño menor que $0.05 \mu\text{m}$ (50 nm), el de nanopartículas. La agrupación de todos los diámetros integra a las partículas suspendidas totales (PST).

El tamaño en las anteriores distribuciones está medido con base en el comportamiento aerodinámico de las partículas, por lo cual la abscisa del diagrama mostrado en la **figura 2** corresponde al diámetro aerodinámico equivalente, definido como el diámetro de una esfera de densidad unitaria (1 g/cm^3) que tiene la misma velocidad de sedimentación que la partícula bajo estudio. Dado que los intervalos de tamaño cubren varios órdenes de magnitud, las distribuciones de tamaño se expresan, normalmente, en escalas o términos logarítmicos.

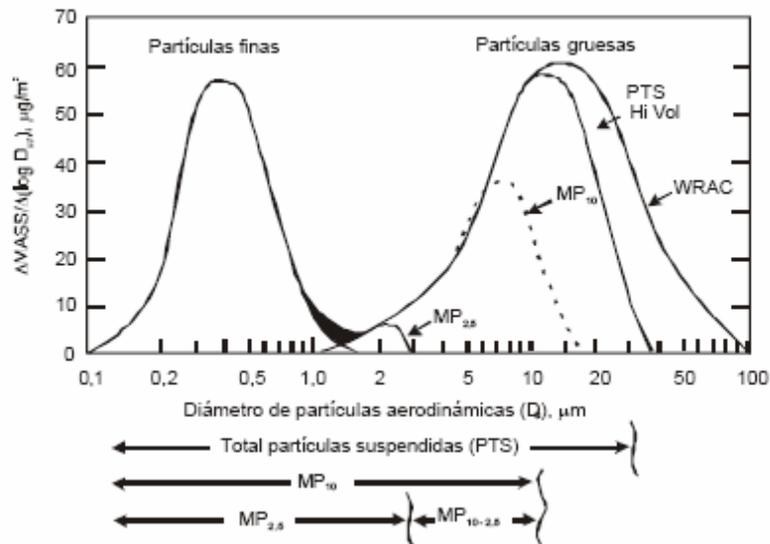


Figura 2. Agrupación de partículas en función de su diámetro aerodinámico (Adaptado de: Wilson y Suh, 1997).

4.1.1 Efectos de las partículas sobre la salud

Las partículas suspendidas se han asociado a efectos en la salud de la población desde hace más de cincuenta años, con los episodios de contaminación ocurridos en Londres, en el valle del Mosa en Bélgica y Donora en Pensilvania, entre otros. Adicionalmente, estudios más recientes realizados alrededor del mundo, incluida la Zona Metropolitana de la Ciudad de México, han corroborado dichos impactos, con niveles de contaminación muy diversos, incluso en algunos por debajo de los estándares de calidad del aire vigentes para diferentes países. También se sabe que hay grupos poblacionales que pueden ser más sensibles a la exposición al material particulado, como los niños y los ancianos con enfermedades crónicas y cardiopatías. Los estudios

toxicológicos y epidemiológicos sugieren que la fracción fina, procedente de los procesos de combustión a altas temperaturas, puede ser más relevante en cuanto a efectos adversos sobre la salud, y posiblemente, también la ultrafina (que puede contener sulfatos, nitratos, ácidos fuertes, entre otros) ya que al penetrar hasta las vías respiratorias inferiores y llegar a los alvéolos, puede desencadenar reacciones inflamatorias **(Cohen et al. 1997, Romieu et al. 1997, Durando et al. 1999, Lacasaña-Navarro et al. 1999, Martínez et al. 2000, Hernández-Cadena et al. 2000, Rosales-Castillo et al. 2001)**.

La Organización Mundial para la Salud (OMS) estima que aproximadamente 200,000 personas mueren en Latinoamérica cada año debido a las altas concentraciones de las partículas. Las tasas de mortalidad han mostrado una alta correlación con las PM_{10} **(Dockery et al. 1993)**, un incremento de $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en la concentración de partículas, se ha relacionado con un aumento del 1 % en la mortalidad diaria en estudios llevados a cabo en Europa y Estados Unidos de América **(HEI 1995)**. Para el caso de la Ciudad de México, **Calderón-Garcidueñas et al. (1998)** encontraron que en la región anterior nasal se depositan el 45 % de las partículas que tienen entre 2 y $10 \mu\text{m}$, lo que explica la gran cantidad de lesiones observadas, entre las que se evidencian hiperplasias, displasias y metaplasmas.

Aunque las causas biológicas del incremento en la mortalidad y morbilidad, por los aumentos en la concentración de las PM_{10} no son muy claras, estudios toxicológicos han intentado explicar cuáles son los mecanismos de acción de las partículas sobre las células alveolares, su exacerbación del asma, su carcinogenicidad y mutagenicidad entre otros **(Ferion 1992, Ducharme y Hicks 2004, Villalobos-Pietrini et al. 2006)**. Los resultados no han sido concluyentes.

Por tal motivo se ha planteado que los factores que más influyen sobre el efecto tóxico de las partículas son en primer lugar: la composición química, puesto que son muchos los compuestos asociados a las aeropartículas, éstos se incorporan a la atmósfera ya sea por emisiones biogénicas o antropogénicas; dichos compuestos son de origen orgánico e inorgánico. Los orgánicos detectados en las aeropartículas pueden ser divididos en dos grandes grupos; los que se condensan sobre las partículas preexistentes y los oxidados. Dentro de los condensados se encuentran n-alcanos e hidrocarburos

aromáticos policíclicos (HAP) fundamentalmente. Mientras que dentro de los oxidados, se han identificado ácidos carboxílicos, aldehídos, cetonas, quinonas, ésteres, fenoles y dioxinas (**Cautreels y Van Cauwenburghe 1976, Alves et al. 2001, Re-Poppi et al. 2004**).

Con respecto a la parte de inorgánicos, las aeropartículas están constituidas por diversos metales, algunos de ellos son tóxicos o peligrosos en el cuerpo humano cuando son inhalados, estos provienen principalmente de la quema de combustibles fósiles y algunas actividades industriales. Además dentro de estos constituyentes se encuentran los iones inorgánicos, los que se incorporan como producto final de numerosos procesos químicos y fotoquímicos. Así por ejemplo los sulfatos y nitratos provienen de la oxidación de dióxido de azufre y óxidos de nitrógeno, a los que adicionalmente se les atribuye efectos negativos sobre la salud, tales como agudización del asma y daños en el tejido pulmonar (**USEPA 1990, Cope et al. 2004, Báez et al. 2007**).

En segundo lugar se ha podido establecer que adicional a la evidencia epidemiológica, las partículas ultrafinas (tamaño menor a 100 nm), presentan una toxicidad mayor por unidad de masa que las partículas más gruesas. Es decir, su toxicidad aumenta al reducir su tamaño, probablemente debido a su interacción con las membranas celulares y su alta área superficial (**Donaldson y Macnee 1998**). Por último, se ha encontrado que para una misma masa de partículas, habrá un número mayor si estas son ultrafinas. Altas concentraciones de partículas ultrafinas, por tanto incrementa su efecto tóxico. Los últimos dos factores, el tamaño y la concentración, explican significativamente los efectos de inflamación e irritación alveolar causados por material particulado (**Oberdörster 1994, Seaton 1995, Bousquet et al. 2000**).

Por lo anterior se crearon estándares de calidad del aire con el objeto de establecer concentraciones límites por debajo de las cuales se tuviera un margen de seguridad para las poblaciones humanas (**Berico et al. 1997**). Hasta 1978, el estándar para partículas promulgado en el Acta de Aire Limpio de los Estados Unidos de América (1971) fue $\leq 45 \mu\text{m}$ ó partículas suspendidas totales (PST), tanto sólidas como líquidas, con un límite anual promedio geométrico de $75 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y sin exceder los $260 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en un período de 24 h (**USEPA 1982**). Sin embargo, estudios en salud mostraron que las partículas \geq

15 μm no son inhaladas y solo se depositan en la región superior del tracto respiratorio y son expulsadas en minutos. Debido a esto la USEPA y el Comité Consultor Científico del Aire Limpio, propusieron un nuevo estándar, que consideraba un tamaño menor o igual a 10 μm (PM_{10}) sugiriéndolo como más apropiado para evaluar los riesgos en la salud humana, debido a su capacidad de penetración en las regiones traqueolar y alveolar de los pulmones. El promedio anual máximo permitido para PM_{10} se estableció en 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ y 150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para 24 h (**McClellan 2002**). En México, el estándar entró en vigencia hasta 1994 (**Diario Oficial de Federación 1993-NOM 025-SSA1 1993**). Sin embargo, este fue modificado en 2005 quedando como nuevos estándares para PST 210 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ promedio de 24 h, para PM_{10} 120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ promedio de 24 h y 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ promedio anual (**Diario Oficial de la Federación NOM-025-SSA-1993, 2005**).

4.2 Hidrocarburos alifáticos y compuestos aromáticos policíclicos (CAP)

Las sustancias orgánicas se incorporan a la atmósfera debido a las emisiones biogénicas o a las actividades humanas y subsecuentemente son transportadas por las masas de aire a grandes distancias (**Grynkiewicz et al. 2002**).

Los compuestos orgánicos volátiles (COVs) incluyen especies con diferentes comportamientos físicos y químicos. Hidrocarburos puros que contienen sólo hidrógeno y carbono como por ejemplo los n-alcanos y los aromáticos, son clases importantes de los COVs. Sin embargo, COVs que contienen oxígeno, cloro u otros elementos también son importantes. Esta última clase incluye, por ejemplo, aldehídos, éteres, alcoholes, cetonas, ésteres, clorofluorocarbonados (CFCs) (**Hewitt 1999**).

La clase de contaminantes orgánicos persistentes (COPs) son sustancias que permanecen en el ambiente, y poseen un alto riesgo de causar efectos adversos sobre la salud humana. Con la evidencia de ser transportados grandes distancias llegando a lugares donde nunca han sido utilizados o producidos, lo que representa una amenaza de carácter global.

En las últimas décadas se ha generado gran interés por el estudio de los COPs, en especial por los HAP, dada su toxicidad. En mayo de 2001, se firmó

un tratado a nivel global para la regulación de los COPs: la “Convención de Estocolmo” la cual incluye instrumentos para la eliminación total de 12 COPs a escala global. A estos 12 COPs, la Comunidad de Naciones Europeas adicionó algunos HAP entre los cuales el benzo(a)pireno es el más tóxico. El objetivo es controlar, reducir o eliminar las descargas de los COPs al ambiente (**Garban et al. 2002**).

4.2.1 Fuentes primarias de n-alcenos y CAP en el aire.

Los n-alcenos pueden ser empleados como indicadores de especies emitidas directamente por vehículos (**Gogou et al. 1996, Kavouras et al. 1999**), o por fuentes biogénicas como la descomposición de materia orgánica (**Simoneit 1983**), estos compuestos son relativamente no reactivos en la atmósfera, su distribución tiende a ser característica para cada fuente; sin embargo, debido a la gran cantidad de compuestos orgánicos emitidos simultáneamente, su identificación se dificulta debido al traslape con otras sustancias (**Simoneit 1989**). Patrones estacionales de las concentraciones del aerosol pueden indicar emisiones directas de partículas antropogénicas primarias (con $n-C_{máximo}$ alrededor de $n-C_{21}$) o de partículas biogénicas (alrededor de $n-C_{29}$) (**Simoneit 1984**). **Bray y Evans (1961)**, desarrollaron el “índice de preferencia del carbón” (IPC) como una medida aproximada de los “compuestos sintetizados biológicamente”. Definiendo IPC como el cociente de la concentración de los carbonos homólogos impares sobre los pares, las emisiones provenientes de vehículos que utilizan combustibles fósiles arrojan valores cercanos a la unidad ($IPC \sim 1$), mientras que las emisiones biogénicas tienen valores mayores a uno ($IPC > 1$) (**Simoneit 1989, Rogge et al. 1993**).

Los CAP incluyen diferentes tipos de compuestos los cuales tienen dos o más anillos bencénicos en su estructura y diversos grupos funcionales que pueden contener diferentes elementos. Uno de los grupos más importantes de los CAP son los HAP los cuales poseen dos o más anillos bencénicos y no contienen más que carbono y oxígeno (**Henner et al. 1997**). Ellos pueden ser eliminados o transformados aún a compuestos más tóxicos por reacciones químicas tales como la sulfonación, nitración o fotooxidación. Por ejemplo, bajo ciertas condiciones, trazas de ácido nítrico pueden transformar algunos HAP a

nitro-HAP (**Marcé y Borrull 2000**). En la **figura 3** se pueden apreciar algunos ejemplos compuestos orgánicos.

Los compuestos orgánicos pueden ser emitidos desde sus fuentes en fase gaseosa o pueden estar asociados con las partículas por nucleación o condensación. Los HAP asociados a la fase particulada provienen inicialmente de las combustiones a altas temperaturas, sin embargo, cuando la temperatura disminuye, los HAP en fase gaseosa son adsorbidos o depositados en las partículas. Estos se adsorben en las partículas más pequeñas, dada su gran área superficial. La temperatura ambiental juega un papel muy importante en la distribución gas-partícula de los HAP.

Por ejemplo el naftaleno se encuentra prácticamente en la fase gaseosa, mientras el benzo(a)pireno y otros compuestos con 5 y 6 anillos están adsorbidos sobre las partículas. Sin embargo el naftaleno también puede ser encontrado en las cenizas de carbón pulverizado utilizado en la generación de energía (**Mastral et al. 2000**).

Los HAP pueden ser formados por actividades antropogénicas o derivados de procesos naturales. Las fuentes antropogénicas fundamentalmente provienen de la combustión incompleta de materiales fósiles entre los que se encuentran las emisiones vehiculares, industriales, calentadores domésticos, incineración de basuras y humo de cigarrillo. Algunos HAP insustituídos, se han venido estudiando ampliamente, debido a su fuerte impacto sobre la salud humana. Los compuestos comúnmente analizados van desde naftaleno (peso molecular, 128) hasta coroneno (peso molecular, 300) (**Grimmer 1983**). La principal fuente de HAP no antropogénica proviene de la combustión natural de biomasa (por ejemplo incendios forestales) y están constituidos principalmente por compuestos aromáticos alicíclicos (**Simoneit 1998**). Los HAP alquilados son emitidos fundamentalmente por la combustión de materiales fósiles (**Simoneit 1985, Rogge 1993b**).

Los mecanismos de formación de los HAP durante la combustión de material orgánico no está totalmente claro, pero dos procesos de reacción están involucrados. Estos son pirólisis y pirosíntesis (**Finlayson y Pitts 1986**). Durante la combustión a altas temperaturas y relativamente bajas cantidades de oxígeno, parte del material combustible se fragmenta en pequeñas masas moleculares, generalmente a radicales libres por pirólisis (aproximadamente

500-800 ° C), los cuales se recombinan para dar origen a los HAP por pirosíntesis al disminuir la temperatura. La recombinación sucesiva de radicales libres de acetileno (C₂) y 1,3-butadieno (C₄) produce series de HAP insustituídos (**Finlayson y Pitts 1986**). Una vez formados HAP de bajo peso molecular (p. ej. naftaleno, 128) el proceso de pirosíntesis continua con “adiciones en zigzag” lo que genera HAP de alto peso molecular (**Sullivan 1989**).

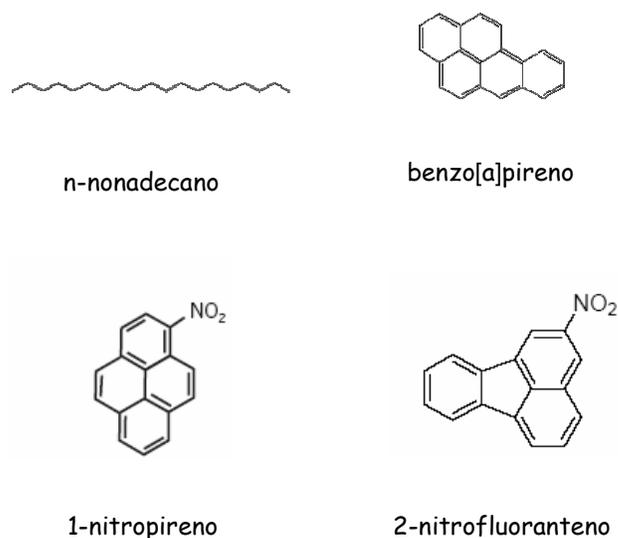


Figura 3. Ejemplos de algunos CAP, Adaptado de Lee (1981)

Según (**Schauer 1996**) las emisiones vehiculares son la principal fuente de HAP en el aire urbano. La tasa de emisión de HAP en los Ángeles (EUA) ha sido estimada en 125.8 kg/día para automóviles sin catalizador, 7.4 kg/día para automóviles equipados con catalizador y 3.4 kg/día para vehículos diesel (**Rogge et al. 1993**). Desde 1982, la proporción de autos que usan catalizador ha incrementado, por lo que esta situación ha cambiado. Para la Ciudad de México **Jiang et al. 2005**, realizaron un inventario de emisiones y encontraron un total de 156 kg/día de HAP asociados a la fase particulada.

Miguel et al. (1998) observaron en un estudio realizado en un túnel, que la mayor fuente de HAP ligeros (2-3 anillos) son los camiones diesel, mientras que los vehículos a gasolina son la principal fuente de HAP más pesados (4, 5, 6 anillos). En Copenhague (Dinamarca), **Nielsen (1996)** estimó que durante un día normal de semana en una avenida transitada, el 90 % de las emisiones de

HAP corresponden a los vehículos diesel y los fines de semana cerca del 60 %. De igual forma en París, **Li y Kamens (1993)** aplicaron un modelo de balance de masa para calcular la contribución relativa de la calefacción doméstica y vehículos operados con gasolina y diesel. La contribución relativa de la calefacción doméstica fue del 20 %, vehículos operados con gasolina 53 %, vehículos operados con diesel 27 %.

En zonas suburbanas y rurales las fuentes de HAP no están bien claras, debido a las múltiples actividades. Las fuentes de emisión de otros CAP, tales como N-CAP y S-CAP son menos claras aún, pero igual que los HAP, su formación es debida a la combustión incompleta de material orgánico (**Pitts y Pitts 2000**).

Los nitro-HAP se encuentran en la atmósfera ya sea por emisión directa durante procesos de combustión incompleta de diesel o gasolina, o como producto de una amplia gama de reacciones de los HAP con óxidos de nitrógeno (**Sasaki et al. 1995, Ciccioli et al. 1996, Dimashki et al. 2000, Bamford y Baker 2003**). Los HAP generan nitro-HAP al reaccionar con OH o radicales NO_3^- en presencia de NO_2 en la fase gaseosa (**Ramdahl et al. 1986, Atkinson y Arey 1994**), de igual forma se pueden formar en presencia de N_2O_5 y HNO_3 cuando el HAP está asociado con el aerosol (**Nielsen et al. 1983, Kamens et al. 1990**). El mecanismo de nitración con el N_2O_5 ha sido propuesto por (**Nielsen et al. 1983, Behnke et al. 1997**) en el cual el N_2O_5 se disocia en NO_2^+ y NO_3^- seguido por un ataque electrofílico de NO_2^- . Este mecanismo puede ser importante en aerosoles ácidos.

Es importante anotar que tanto las reacciones ocurridas en la fase gaseosa como en la particulada generan compuestos diferentes a los observados en las emisiones directas (**Feilberg et al. 2001**). Por consiguiente el 2-nitropireno se obtiene como producto del pireno con radicales OH⁻ en presencia de NO_2 (**Atkinson y Arey 1994**), mientras que el 1-nitropireno es el principal nitro-HAP en emisiones diesel (**Paputa-Peck et al. 1983**), pero también puede ser formado vía nitración heterogénea del pireno en la partícula (**Kamens et al. 1990**). 1-nitropireno también es emitido por vehículos a gasolina (**Gibson 1983**) y procesos que utilicen el carbón como combustible (**Harris y Chess 1984**). Otros nitro-HAP reportados en partículas colectadas directamente de la cámara de combustión de motores diesel son 3-

nitrofluoranteno, 9-nitroantraceno y 2-nitrofluoreno (**Paputa-Peck et al. 1983, Feilberg et al. 2001**). La principal fuente de nitro-HAP en fase gaseosa diferente a la emisión directa es la reacción de pireno y fluoranteno iniciado por el radical OH para producir 2-nitrofluoranteno y 2-nitropireno y con el radical NO₃ produce 2-nitrofluoranteno (**Arey et al. 1986, Atkinson et al. 1987**). **Arey et al. (1986)** explicaron que los radicales OH y NO₃ atacan los anillos aromáticos en la posición de más alta densidad electrónica (la uno para el pireno y la tres para el fluoranteno), seguido por la adición de NO₂ en la posición *orto* y la pérdida de agua o ácido nítrico para formar nitro-HAP en la posición dos. También reacciones de nitración heterogénea pueden generar nitro-HAP. Sin embargo, ni el 2-nitrofluoranteno ni y el 2-nitropireno son productos de estas reacciones (**Nielsen 1984, Pitts et al. 1985, Zielinska et al. 1986, Kamens et al. 1990**). Diversos estudios han demostrado que el 2-nitrofluoranteno y 2-nitropireno son producidos únicamente en fase gaseosa por reacción fotoquímica y el 1-nitropireno proviene de emisiones diesel (**Ciccioli et al. 1989, 1996, Cecinato et al. 2000, Feilberg et al. 2001**).

4.3 Ocurrencia de los CAP en las aeropartículas

Los CAP son contaminantes atmosféricos ubicuos. También se encuentran en otras muestras ambientales (suelo, agua). Con respecto a la distribución y ocurrencia global de los CAP, la mayor atención se ha enfocado hacia los HAP. Una gran cantidad de HAP ha sido identificada en muestras de aire en todo el mundo (**Pitts y Pitts 2000**). **Grimmer (1983)** revisó la ocurrencia de HAP en diferentes lugares usando el benzo[a]pireno como marcador para los HAP y encontró un rango de concentración que osciló desde pocos ng/m³ hasta cientos de ng/m³ cerca de las fuentes de emisión de HAP. Los niveles de benzo[a]pireno y benzo[e]pireno en Copenhage, Dinamarca entre 1992-1993 fueron 4.4 ± 1.2 y 4.4 ± 0.7 ng/m³ en una calle transitada y 1.4 ± 0.6 y 1.3 ± 0.3 ng/m³, respectivamente en la parte adyacente a un parque de diversiones (Tivoli) (**Nielsen 1996**). **Lee y Jones (1999)** observaron en muestras semirurales influenciadas por el mar en Inglaterra para la fase gaseosa y particulada, que las concentraciones estuvieron entre 1.4 y 20 ng/m³ (para 13 HAP). La variación tan amplia fue atribuida a las distintas direcciones del viento

y a la variación en la actividad fotoquímica. **Hernández-Mena (2005), Villalobos-Pietrini et al. (2006)**, observaron en el suroeste de la Ciudad de México, para la fase particulada concentraciones promedio de 21.48 ng/m³ durante 1998 (17 HAP).

Los nitro-HAP, aunque han sido menos estudiados que los HAP, si se han identificado en diferentes muestras de aire alrededor del mundo. Los niveles de concentración oscilaron entre valores inferiores a 1 pg/m³ hasta cerca de 1 ng/m³ y están 10-1000 veces por debajo de los HAP (**Nielsen et al. 1984, Pitts et al. 1985, Ramdahl et al. 1986, Arey et al. 1987, Ciccioli et al. 1996, Villalobos-Pietrini et al. 2007**).

La variación estacional en la concentración de HAP en las aeropartículas con valores altos en invierno y bajos en verano (**Rogge et al. 1993, Matsumoto et al. 1998, Lee y Jones 1999**), puede ser atribuido a algunas de las siguientes razones: 1) Los cambios de distribución gas-partícula hacia la fase gaseosa a altas temperaturas; 2) degradación con el incremento de la radiación solar; 3) emisiones altas en invierno debido a las condiciones frías de los motores, 4) velocidad y dirección del viento, 5) topografía, 6) tipo de fuentes, 7) lluvias. Esta variación también depende de propiedades de los compuestos tales como foto estabilidad, volatilidad, mecanismo de formación (petrogénesis o pirogénesis). Parece ser que la concentración de los HAP ha disminuido desde los años 50 hasta la fecha (**Jang et al. 1997**). Aunque **Matsumoto et al. (1998)** encontraron para el benzo[a]pireno en Japón que la concentración disminuyó aproximadamente en un 80 % desde 1974 hasta 1992, pero no decrecieron los niveles de actividad mutagénica. **Nielsen et al. (1995)** sugirieron que la proporción de compuestos polares con respecto a los HAP ha aumentado desde 1950, lo que probablemente explica tal fenómeno.

4.4 Distribución de los HAP en las partículas

La distribución de los HAP es muy importante tanto por el destino que estos tomen dentro de las partículas como por los efectos sobre la salud. **Venkataraman et al. (1994)** investigaron dicho fenómeno para los HAP en diferentes sitios. En túneles urbanos, la distribución de los HAP y el carbón elemental (CE) fue unimodal con la moda en el rango de 0.05-0.12 µm. En el

aire ambiental fue bimodal con picos en el rango de 0.05-0.12 μm (moda 1) y 0.5-1.0 μm (moda 2) (**Venkataraman y Friedlander 1994**). Los HAP más volátiles se encontraron en mayor proporción en la moda 2, mientras los más pesados al igual que el CE en las partículas pequeñas (moda 1). Estas observaciones reflejan que la partición de los HAP más ligeros se orienta hacia la fase gaseosa y por lo tanto se evaporan desde las partículas primarias (moda 1) y se condensan en la moda 1 y 2. Sin embargo, la existencia de HAP de alto peso molecular y CE en la moda 2 evidencian que el crecimiento de las partículas se debe a conversiones gas-partícula de productos de reacciones orgánicas secundarias y vapor de agua lo que contribuye a la distribución bimodal (**Venkataraman y Friedlander 1994**).

Allen et al. (1996) investigaron las distribuciones de los HAP en atmósferas urbanas y observaron que los HAP más grandes ($\text{PM} \geq 228 \text{ g/mol}$) estaban asociados principalmente con las partículas más pequeñas ($< 1.9 \mu\text{m}$), mientras los HAP más volátiles ($\text{PM} < 228 \text{ g/mol}$) estaban repartidos uniformemente en partículas más grandes ($> 1.9 \mu\text{m}$).

4.5 Reacciones atmosféricas de los CAP

La transformación de los CAP en la atmósfera puede ser dividida en reacciones en fase gaseosa y reacciones en fase particulada.

4.5.1 Reacciones en fase gaseosa

La mayor ruta de degradación de los HAP en la fase gaseosa se cree que es la reacción con radicales OH durante el día, adicionalmente el ataque de radicales NO_3 durante la noche (**Atkinson y Arey 1994**). La reacción con O_3 es más lenta. En el **cuadro 2** se pueden observar los flujos y tiempos de vida atmosféricos para las reacciones de los HAP seleccionados.

Cuadro 2. Cinética de la reacción entre algunos HAP y radicales OH y NO₃

Compuesto	$k_{OH} \times 10^{11}$ (cm ³ moléculas ⁻¹ s ⁻¹)	τ_{OH}^a	$k_{NO_3} \times 10^{27} \times [NO_2]^{-1}$ (cm ³ moléculas ⁻¹ s ⁻¹)	$\tau_{NO_3}^b$
Naftaleno	2.16* 2.3**	8 h	0.36	54 d
Bifenilo	0.72*	2 d	< 0.005	> 11 años
Fenantreno	3.1* 2.7**	5.6 h		
Antraceno	13* 19**	1.3 h		
Fluoranteno	1.1**	15.7 h	0.51	
Pireno	~ 5*	~ 3.5 h	1.6	13 d

^a Usando un promedio global de 12 horas durante el día $[OH] = 1.6 \times 10^6$ moléculas cm⁻³ (Prinn et al., 1992)

^b Usando un promedio global de 12 horas durante la noche $[NO_3] =$ moléculas cm⁻³ (~ 200 ppt) (Atkinson 1991) y $[NO_2] = 2.4 \times 10^{12}$ (~ 100 ppb) moléculas cm⁻³. * Tomado de Atkinson y Arey (1994). ** Tomado de Brubaker y Hites (1998).

Al analizar el **cuadro 2** se puede afirmar que bajo condiciones típicas ambientales la reacción con radicales OH domina la degradación de HAP en la fase gaseosa. La **figura 4** esquematiza la generación de 2-nitropireno a partir de pireno en presencia de radicales OH y NO₂ durante el día y en presencia de radicales NO₃ durante la noche.

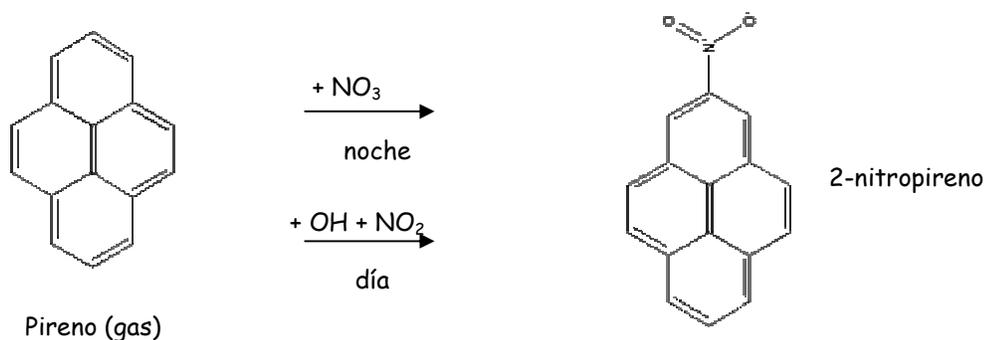


Figura 4. Generación de 2-nitropireno, adaptado de Atkinson et al. (1990).

La formación de los nitroderivados a partir de los HAP ha tomado gran interés debido a la mutagenicidad que estos presentan. La generación ha sido reportada por **Atkinson y Arey (1994)**, en el **cuadro 3** se presentan algunos ejemplos para diferentes HAP. Es de esperarse que la producción de los nitro-HAP dependa básicamente de la concentración de NO₂. Sin embargo,

Atkinson et al. (1987) observaron que la generación de nitronaftaleno y nitrobifenilo no incrementa significativamente con la concentración de NO₂, lo que indica que el mecanismo para los nitro-HAP es más complejo. Cabe anotar que muchos de los nitroderivados (excepto 1-nitronaftaleno y 8-nitrofluoranteno) son isómeros producidos por nitración electrofílica, por ejemplo con ácido nítrico (HNO₃) (**Ruehle et al. 1985**). Esto es porque los radicales OH usualmente atacan la posición más rica en electrones y posteriormente se da la adición de NO₂ al carbono en posición orto (por ejemplo la posición 2 en el fluoranteno). Esta formación específica de isómeros hace posible distinguir entre nitro-HAP emitidos por fuentes primarias o producidos fotoquímicamente (**Nielsen et al. 1984, Ramdahl et al. 1986, Feilberg et al. 2001**).

La presión de vapor de los nitro-HAP es baja si se compara con los HAP, así que una fracción grande se encontrará en la fase particulada. **Fan et al. (1995)** encontraron que el 2-nitrofluoranteno y el 2-nitropireno formados por reacciones en fase gaseosa en una cámara de reacción se condensan inmediatamente sobre las partículas de hollín.

Cuadro 3. Productos de nitro-isómeros y rendimientos de las reacciones de algunos HAP con OH y NO₃ (%)

Compuesto	Productos de la reacción con OH	Productos de la reacción con NO ₃
Naftaleno	1-nitronaftaleno (1.2 ± 0.9) 2-nitronaftaleno (1.3 ± 1.1)	1-nitronaftaleno (24.4) 2-nitronaftaleno (0.110)
Bifenilo	3-nitrofenilo (5)	no se observó reacción
Antraceno	1 y 2-nitroantraceno (trazas)	1 y 2-nitroantraceno (trazas)
Fluoranteno	2-nitrofluoranteno (~3) 8-nitrofluoranteno (~0.3)	2-nitrofluoranteno (~24)
Pireno	2-nitropireno (~0.5) 4-nitropireno (~0.06)	4-nitropireno (~0.06)

4.5.2 Reacciones en fase particulada

La ruta de degradación de los HAP en la fase particulada parece ser la degradación fotoquímica y en menor proporción las reacciones heterogéneas con O₃, NO₂, N₂O₅ y HNO₃ (**Kamens et al. 1985, Kamens et al. 1990**). Las tasas de fotodegradación de los HAP en la fase particulada se incrementa en

función de la humedad relativa (**Kamens et al. 1988**). Esto se ha comprobado en experimentos de laboratorio para algunos HAP (**McDow et al. 1995**) y se ha observado que la fotodegradación puede ocurrir a través de un mecanismo complejo el que probablemente involucra todos los componentes del aerosol. Se ha propuesto que diferentes clases de compuestos orgánicos (por ejemplo, quinonas, benzaldehídos y metoxifenoles) pueden acelerar la descomposición de los HAP (**Jang y McDow 1995**).

Cuadro 4. Clasificación de reactividad de los HAP (Nielsen 1984)

Clases de compuestos	HAP constituyentes
I	benzo[a]tetraceno, dibenzo[a,h]pireno, pentaceno, tetraceno
II	antantreno, antraceno, benzo[a]pireno, ciclopenteno[cd]pireno, dibenzo[a,l]pireno, dibenzo[a,i]pireno, dibenzo[a,c]tetraceno, perileno,
III	benzo[a]antraceno, benzo[g]criseno, benzo[ghi]perileno, dibenzo[a,e]pireno, piceno, pireno
IV	benzo[c]criseno, benzo[c]fenantreno, benzo[e]pireno, criseno, coroneno, dibenzantracenos, dibenzo[e,l]pireno
V	acenaftileno, benzofluorantenos, fluoranteno, indeno[1,2,3-cd]fluoranteno, indeno[1,2,3-cd]pireno, naftaleno, fenantreno, trifenileno
VI	bifenilo

Behymer y Hites (1988) observaron que los HAP fueron más estables a la fotólisis cuando estaban adsorbidos a la fracción gráfica de carbón y ceniza. Lo mismo fue reportado para los nitro-HAP (**Holder et al. 1994**), estas observaciones contrastan con la rápida fotodegradación de HAP y nitro-HAP adsorbidos a partículas de hollín con alto contenido de compuestos orgánicos (**Kamens et al. 1988, Fan et al. 1996a**).

Reacciones heterogéneas de O₃, NO₂, N₂O₅ y HNO₃ han sido investigadas por diferentes autores (**Nielsen et al. 1984, Pitts et al. 1986, Kamens et al. 1990**). La reacción con O₃ parece ser la más importante (**Kamens et al. 1990**) seguida por NO₂, N₂O₅ y HNO₃. **Nielsen (1984)** propuso un sistema para la clasificación de los HAP con respecto a la estabilidad basada en la reactividad de los agentes nitrantes así como parámetros espectroscópicos y algunas consideraciones estructurales (**Cuadro 4**). **Kamens et al. (1990)** reportaron que el 1-nitropireno, 6-nitrocriseno y 6-nitrobenzo[a]pireno se formaron experimentalmente con humo de madera expuesto a N₂O₅, observaron también que muchos de los HAP (principalmente

criseno y benzo[a]pireno) se encontraron en la fase particulada; así mismo reacciones heterogéneas entre los HAP y agentes nitrantes podría explicar la formación de estos nitro-HAP. Sin embargo, las tasas son relativamente bajas lo que crea cierta incertidumbre de si estas reacciones son una fuente importante de nitro-HAP en la atmósfera. El mecanismo de formación para los nitro-HAP vía reacción con N_2O_5 no es bien conocida. **Nielsen et al. (1983)** propusieron que el N_2O_5 fue parcialmente ionizado en un aerosol de agua para dar NO_3 y NO_2 . Desde entonces se ha demostrado que los iones intermedios de NO_2 están formados de N_2O_5 o $ClNO_2$ en solución acuosa de cloruro de sodio (**Scheer et al. 1996**).

La ruta de degradación dominante de los nitro-HAP asociado a las partículas parece ser la fotolítica (**Fan et al. 1996**). Las reacciones heterogéneas con O_3 y N_2O_5 han sido reportadas, pero son relativamente más lentas (**Fan et al. 1996a**) y no representan un sumidero importante. Los resultados de los experimentos de fotólisis con nitro-HAP asociados al hollín proveniente de diesel o madera (**Fan et al. 1996**) mostraron en ambos tipos de partícula que las tasas de fotólisis para cuatro nitro-HAP seleccionados (1-nitropireno, 2-nitropireno, 2-nitrofluoranteno y 3-nitrofluoranteno) es alta y no mostraron diferencias significativas. Además, las tasas son significativamente más altas en partículas de humo de madera que en partículas de escapes de diesel. Estos resultados contrastan con las tasas de fotólisis observadas en soluciones acuosas (**Pitts 1983, Fan et al. 1996**) o adsorbidas en sílice (**Holloway et al. 1987**), donde las tasas dependen en gran proporción de la conformación molecular de los sustratos.

4.6 Efectos genotóxicos de los HAP y nitro-HAP

Es bien conocido de los efectos biológicos que representan los compuestos derivados del alquitrán de carbón sobre las poblaciones expuestas. Este tipo de actividad biológica se ha observado con extractos obtenidos de partículas suspendidas en diversos centros urbanos alrededor del mundo (**Černá et al. 1999, Villalobos-Pietrini et al. 2006, 2007**). Estas observaciones están relacionadas con estudios sobre carcinogenicidad debido a la presencia de HAP. De esta manera en 1949, el benzo[a]pireno fue identificado en el hollín doméstico, mientras que en 1952 se encontró en

partículas suspendidas colectadas en diez estaciones alrededor de la Gran Bretaña. Para 1970, el benzo[a]pireno y otros HAP con carácter carcinogénico reconocidos en partículas suspendidas colectadas en diversas áreas urbanas del mundo. Además, dichos compuestos fueron identificados en partículas generadas por la quema de combustibles desde fuentes primarias tales como escapes de vehículos, combustión de madera y desde plantas de generación de electricidad.

Al mismo tiempo, ciertos HAP han demostrado reaccionar en presencia de óxidos de nitrógeno y ozono bajo ciertas condiciones para formar compuestos más mutagénicos como los nitro-HAP y los oxi-HAP respectivamente (**Finlayson y Pitts 2000**).

Algunos de los HAP y sus metabolitos pueden inducir alteraciones genéticas irreversibles a nivel celular. Esto puede resultar en el crecimiento de tumores y cáncer en mamíferos. Debido a que los HAP son solubles en el tejido graso, ellos se pueden bioacumular y ser transferidos en la cadena alimenticia. Algunos HAP han sido identificados como posibles o probables carcinogénicos en humanos, en particular benzo[a]antraceno, criseno, benzo[bk]fluorantenos, benzo[a]pireno entre otros (**Golomb et al. 1997, IARC 1998a,b**). Estudios epidemiológicos han demostrado que personas expuestas a mezclas que contienen HAP (chimeneas, emisiones de hornos a carbón, humo de cigarrillo, alquitrán) presentaron mayores índices de cáncer de pulmón (**Fisher 2001**).

Aunque los HAP constituyen sólo el 20 % del total de los hidrocarburos en el petróleo (**NRC 1982**), ellos son responsables de casi toda la toxicidad. Se sabe que los HAP de menor peso molecular, son menos tóxicos, ellos predominan en la fase vapor en las zonas urbanas, donde pueden reaccionar con otros contaminantes (óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno, ozono) para formar derivados más tóxicos (**Park et al. 2001**).

No únicamente los HAP juegan un papel importante en los efectos adversos sobre la salud, también debe ser considerado el tamaño de las partículas sobre las cuales son adsorbidos. Partículas suspendidas menores o iguales a 10 μm (PM_{10}) contienen mayor cantidad de HAP por unidad de masa debido a su gran área superficial, este fenómeno resulta inquietante ya que las partículas pequeñas tienden a ser retenidas dentro del sistema respiratorio (**Duggan 2001**). En el sistema respiratorio humano las partículas menores a 10

μm no alcanzan a llegar al tórax, las partículas entre 2 y 10 μm son retenidas principalmente en la faringe, tráquea y bronquios y las partículas menores a 2 μm pueden llegar hasta los alvéolos. Por lo tanto, la inhalación de cierto tipo de partículas resulta más perjudicial para la salud humana **(Cecinato et al. 1999)**.

El grado de exposición de una población específica a los HAP depende de varios parámetros, incluidas las condiciones atmosféricas predominantes, concentración, reparto entre la fase vapor y particulada y el tamaño de las partículas. El riesgo de exposición a los HAP a menudo es estimado con base en la concentración de benzo[a]pireno en el aire **(Cecinato et al. 1999)**.

Para evaluar el daño genético que pueden inducir los HAP y sus derivados nitro-HAP, diversos sistemas biológicos han sido utilizados. Uno de los más utilizados en el mundo es la prueba de Ames con el ensayo estándar de incorporación en placa, ésta permite evaluar el potencial mutagénico de cientos de compuestos químicos **(Ames et al. 1973, 1975, McCann y Ames 1976, Lewtas et al. 1992, Černá et al. 1999, Villalobos-Pietrini et al. 2006, 2007)**. Los resultados obtenidos de este ensayo sugieren la presencia de compuestos con alto potencial cancerígeno, debido a que se ha observado una estrecha relación con su capacidad para inducir mutaciones.

Por todo esto, el estudio de la composición química de muestras ambientales se ha complementado con los ensayos biológicos con la finalidad de identificar los compuestos que más efectos adversos presentan sobre la salud humana.

4.7 Compuestos orgánicos utilizados como trazadores

La evaluación de la composición elemental de las partículas suspendidas ha sido utilizada durante mucho tiempo para identificar en forma separada las diferentes fuentes de emisión. Desafortunadamente, un gran número de fuentes que emiten partículas finas no producen emisiones que contengan una única composición elemental, por el contrario muchas fuentes emiten gran variedad de compuestos inorgánicos, orgánicos y carbón elemental **(Schauer et al. 1996, Alves et al. 2001)**.

Algunas décadas atrás modelos de balance de masa, basados en los elementos traza, fueron ampliamente utilizados para establecer la composición de las fuentes vehiculares. Sin embargo, en los últimos años las

concentraciones de plomo típicas asociadas con las emisiones vehiculares declinaron y en la década de los 90's el contenido de plomo en la gasolina prácticamente desapareció en muchos países. Por lo tanto, fue necesario proponer otro tipo de marcadores para las emisiones vehiculares (**Daisey et al. 1986, Gordon 1988**).

Avances recientes en las técnicas de medición han permitido identificar y cuantificar cientos de compuestos emitidos a la atmósfera por diversas fuentes. Utilizando diferentes métodos, los compuestos orgánicos presentes en las partículas pueden ser determinados. La distribución relativa de un compuesto orgánico en una fuente de emisión específica proporciona los medios para rastrear la posible o posibles fuentes. Por ejemplo, los HAP son producidos por la combustión incompleta de combustibles fósiles o biomasa, de esta manera ellos son un buen indicador de combustión. Por su lado, los ácidos grasos son excelentes indicadores de contribución biológica en la atmósfera. Aunque algunos marcadores han sido utilizados en forma independiente, la combinación de diversos marcadores se constituye en una poderosa herramienta para evaluar la importancia relativa de emisiones biogénicas o antropogénicas a la atmósfera (**Hansen y Eatough 1991**).

Muchos estudios han sugerido que algunos HAP o relaciones entre ellos pueden ser utilizados para identificar una fuente (**Li y Kamens 1993**).

Hay dos aspectos que hay que tener en cuenta al momento de tratar de identificar una posible fuente. Primero, la partición de los HAP entre la fase vapor y la fase particulada, lo que complica un poco la forma de muestreo. El segundo es la descomposición de algunos de ellos por efecto de los procesos fotoquímicos (**Larsen y Baker 2003**). Diversos estudios han identificado marcadores orgánicos para ciertas categorías diferentes (**Harrison et al. 1996, Simcik et al. 1999, Park et al. 2002**). Sin embargo, algunas veces resulta compleja la asignación a una fuente en particular dado que algunos compuestos pueden ser enmascarados. **Daisey et al. (1986)** en su trabajo mencionaron que es posible utilizar a los HAP así como otros compuestos orgánicos (por ejemplo alquenos) para ayudar a distinguir emisiones de algunas fuentes particulares.

Duval y Friedlander (1991) identificaron los siguientes HAP para diversas fuentes en la ciudad de los Ángeles (EUA), combustión de carbón:

antraceno, fenantreno, fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno y criseno; producción de carbón: antraceno, fenantreno, benzo[a]pireno y benzo[ghi]perileno; combustión de madera: antraceno, fenantreno, fluoranteno y pireno; quema de aceite: fluoranteno, pireno, vehículos que operan con gasolina: fluoranteno, pireno, benzo[ghi]perileno y coroneno; vehículos que operan con diesel: fluoranteno, pireno, benzo[ghi]perileno, coroneno, benzo[bkj]fluorantenos.

Los parientes de los HAP y los HAP alquil sustituidos provienen tanto de fuentes naturales (aceite, betún, carbón, bosques e incendios forestales) como antropogénicas (combustión de material fósil). Por lo que en una muestra de partículas suspendidas colectadas en una zona urbana algunos HAP de fuentes diferentes se pueden traslapar, especialmente los parientes.

Por tal motivo, para minimizar la incertidumbre en la identificación de las fuentes ocasionada por diversos factores tales como volatilidad, solubilidad, adsorción etc., proporciones entre los parientes de los HAP han sido utilizadas ampliamente. La proporción se restringe a HAP de determinado peso molecular. Para los parientes de los HAP, la combustión se deduce a menudo de los incrementos en la proporción de los isómeros de los menos estables con respecto a los más estables. Sin embargo, algunos HAP reaccionan más rápidamente que otros en la atmósfera, por lo que estas proporciones deben ser utilizadas con mucha precaución. Algunos estudios han evidenciado que benzo[a]pireno, benzo[a]antraceno y antraceno se degradan fotolíticamente en la atmósfera más rápido que sus isómeros (**Kamens et al. 1988, Behymer y Hites 1988**). En un estudio realizado en los Ángeles (EUA) se demostró que las proporciones de antraceno son más bajas en el día lo que indica que el antraceno es más sensible a la reacción fotoquímica que su isómero, el fenantreno (**Fraser et al. 1998**). En contraste, los pares de isómeros Flt/Pir e IP/BghiP se degradan fotolíticamente a velocidades similares (**Behymer y Hites 1988**), sugiriendo que la información sobre la composición original se conserva durante el transporte a la atmósfera. La combustión de biomasa y combustibles fósiles produce aerosoles con tamaños de partículas y propiedades físicas diferentes y estas diferencias afectan tanto las rutas de dispersión de los HAP en el ambiente, así como a su distribución en las partículas. Por ejemplo el carbono elemental o negro se forma

fundamentalmente por dos rutas. Una ruta es a través de la quema de material vegetal, la otra proviene de los compuestos volátiles formados de la combustión y su subsecuente recondensado y reacciones con radicales libres para formar el grafito (hollín), esta última forma es la más común (**Yunker et al. 2002**). Los HAP generalmente están asociados con partículas de hollín las cuales los protegen de la degradación en la atmósfera. Una mayor protección se esperaría con un tamaño de partícula más grande o con un encapsulamiento dentro de las partículas, más que la adsorción en la superficie. La magnitud de la protección también depende del color de las partículas, debido a que los HAP asociados con sustratos de colores claros o grises se fotodegradan más rápidamente que los HAP asociados con sustratos oscuros o negros. El hollín consiste de una gran cantidad de partículas oscuras y refractarias que proveen una matriz sólida que atrapa y estabiliza a los HAP, lo que hace que estos perduren casi por escalas de tiempo geológicas (**Yunker et al. 2002**).

Sin embargo, durante el invierno, la fotólisis podría ser casi despreciable debido al bajo ángulo y a la reducción sustancial de la degradación fotolítica de los HAP asociados a las partículas a condiciones bajas de temperatura y humedad relativa (**Kamens et al. 1988**).

Comúnmente los HAP con peso molecular 178 y 202 son utilizados para distinguir entre fuentes de combustión y petróleo (**Soclo et al. 2000**). Para la masa 178, la proporción entre la concentración de antraceno sobre antraceno más fenantreno ($\text{Ant}/(\text{Ant} + \text{Fen})$) con un valor < 0.10 es tomado como marcador de emisiones de petróleo, mientras que un valor > 0.10 indica emisiones desde la combustión.

Para la masa 202, la proporción fluoranteno entre fluoranteno más pireno ($\text{Flt}/(\text{Flt} + \text{Pir})$) igual a 0.5 usualmente es definido como el punto de transición entre petróleo y combustión (petróleo/combustión). Si la proporción ($\text{Flt}/(\text{Flt} + \text{Pir})$) es menor a 0.5 indica mayor cantidad de emisiones de petróleo y arriba de 0.5 predominan las de combustión. En muchos estudios el petróleo crudo tuvo proporciones < 0.40 , sin embargo la proporción media para el petróleo crudo Australiano fue > 0.40 , y pocos aceites tuvieron altas proporciones de fluoranteno. Emisiones vehiculares y de petróleo crudo fueron

más uniformes (0.41-0.49) que las emisiones de diesel (partículas más vapor, 0.20-0.58).

HAP con pesos moleculares de 228 y 276 son menos utilizados como indicadores de los parientes de los HAP y pocos valores se han establecido para su interpretación. Debido a las bajas proporciones de benzo[a]antraceno o indeno[1,2,3-cd]pireno en emisiones de procesos de combustión, valores de la proporción BaA/228 o IP/(IP + BghiP) < 0.20 indica emisiones de petróleo.

Un valor para la proporción BaA/228 por encima de 0.50 ha sido tomado como indicador de combustión mientras que por debajo de 0.50 es atribuido a la diagénesis a baja temperatura.

En la combustión de gasolina, keroseno, diesel y de aceite crudo se han obtenido valores por debajo de 0.5 para la proporción IP/(IP + BghiP), para emisiones vehiculares entre 0.24 y 0.40. Por su parte, IP/(IP + BghiP) < 0.20 sugiere emisión de petróleo, entre 0.20 y 0.50 combustión de combustibles fósiles líquidos (aceite crudo y gasolina), y valores > 0.50 indican emisiones por la combustión de madera y carbón (Yunker et al. 2002).

4.8 Importancia de la química analítica en la investigación ambiental

El crecimiento acelerado en la contaminación ambiental a nivel global por efecto de las actividades humanas ha despertado la conciencia de las autoridades con el objeto de establecer políticas orientadas a controlar o mitigar este fenómeno. Los compuestos orgánicos son los que han evidenciado ser los más perjudiciales para la salud humana. Por lo tanto, el adquirir información confiable sobre los niveles de concentración de estos contaminantes en el ambiente se ha convertido en una misión muy laboriosa en el desarrollo de modernas técnicas analíticas y de procedimientos. Dos grandes áreas se pueden distinguir en el proceso de análisis de los compuestos orgánicos en el ambiente. La primera tiene que ver con la detección. En este campo, se ha observado un notable desarrollo durante las últimas décadas. La segunda, es la preparación de la muestra, indudablemente los resultados finales dependerán de esta etapa, es quizás la parte más compleja de todo el procedimiento analítico, pero es inevitable para la consecución de resultados confiables (Liška 2000).

Los objetivos analíticos para las muestras ambientales son determinados por la necesidad de obtener mediciones fidedignas a muy bajos niveles de concentración en matrices complejas como son las ambientales. Los resultados obtenidos a estos niveles están ligados a una gran incertidumbre. La precisión analítica se mide normalmente por el análisis de materiales de referencia o mediante el enriquecimiento de las muestras con estándares de concentración conocida. En ambos procedimientos se compara la concentración observada contra la teórica o adicionada, con la finalidad de evaluar la eficiencia de la metodología analítica **(Manoli y Samara 1999)**.

4.8.1 Compuestos orgánicos detectados en las muestras ambientales

Cientos de compuestos orgánicos se han venido incorporando al ambiente desde el siglo pasado, a menudo en grandes cantidades. En los años 60's se presentó un incremento notable de ciertos compuestos. Algunos de ellos representan un riesgo para la salud de la población expuesta. Ciertos contaminantes pueden permanecer por largos períodos de tiempo, causando daños inclusive a bajos niveles de concentración. Esto significa que estos contaminantes son estables, por lo tanto se constituyen en un peligro ambiental constante. Los riesgos de los compuestos estables están asociados al incremento en los efectos biológicos si estos se llegan a bioacumular, por ejemplo, en los tejidos vivos. Las sustancias orgánicas que son liposolubles usualmente se bioacumulan. Esta bioacumulación se puede dar en los tejidos grasos de los seres vivos en concentraciones superiores a las que se encuentran en el ambiente. Muchos HAP son liposolubles y persistentes. Si estos compuestos llegan a ser halogenados, su estabilidad y solubilidad en el tejido graso tiende a incrementar más aún. Los POPs pueden ser divididos en tres grandes categorías. Algunos como el DDT, toxafeno, clordano y hexaclorociclohexano (HCH), importantes por su toxicidad. Estos han sido ampliamente utilizados en el sector agrícola. Los PCBs (Bifenilos policlorados), utilizados en los transformadores eléctricos, son ampliamente conocidos. Un tercer grupo o categoría, proviene de procesos de combustión. En estos se incluye el hexaclorobenceno (HCB), HAP y dioxinas.

4.8.2 Métodos de extracción

La extracción de compuestos orgánicos desde matrices sólidas se ha realizado tradicionalmente por el método Soxhlet o por agitación en un matraz con disolvente. Sin embargo, en años recientes las técnicas de extracción instrumental se han desarrollado de una manera importante, lo que ha contribuido en el ahorro de tiempo y en la cantidad de disolventes orgánicos utilizados. Las técnicas más importantes son; extracción con fluidos supercríticos, extracción asistida por microondas, extracción con fluidos presurizados y extracción con ultrasonido.

La extracción con fluidos supercríticos se viene utilizando desde hace más o menos 20 años. Básicamente, ésta técnica explota las propiedades líquidas y gaseosas que poseen los fluidos supercríticos, típicamente el dióxido de carbono. Las limitaciones iniciales de ésta técnica se centran alrededor de su incapacidad para extraer analitos polares desde una muestra. Sin embargo, el uso de modificadores orgánicos permite extraer analitos con un alto rango de polaridades. Esta técnica es ampliamente utilizada en el tratamiento de muestras ambientales.

En la extracción asistida por microondas el disolvente orgánico y la muestra se someten a la radiación desde un magnetrón en un vaso, ya sea sellado (presurizado) o abierto (atmosférico). A diferencia de la extracción con fluidos supercríticos donde las muestras son extraídas secuencialmente, en la extracción asistida por microondas presurizada se pueden extraer varias muestras simultáneamente. La mayor limitación de extracción asistida por microondas es que el disolvente debe ser removido de la muestra antes del análisis **(Dean y Xiong 2000)**.

La extracción Soxhlet es una de las técnicas más antiguas y ampliamente utilizadas en el tratamiento de muestras sólidas. Las ventajas de utilizar esta técnica son: (a) que la muestra siempre está en contacto con disolvente fresco, de ese modo aumenta la eficiencia en la extracción de los compuestos desde la matriz sólida y (b) los compuestos no son transformados debido a las condiciones moderadas de extracción. Las desventajas de ésta técnica son la cantidad de agua en la muestra que puede afectar la eficiencia de la extracción y el período largo de extracción (usualmente 8 h o más).

La extracción con ultrasonido es muy utilizada para la extracción de HAP desde los aerosoles (**Park et al. 2002, Villalobos-Pietrini et al. 2006, Saldarriaga et al. 2008**). Esta técnica está basada en el aumento en el intercambio entre los poros de la matriz sólida con el disolvente de extracción. La extracción con ultrasonido ha demostrado tener una eficiencia muy similar a la extracción Soxhlet. Las mayores ventajas de ésta técnica son; (a) alta reproducibilidad, (b) eficiencia de extracción en un tiempo muy reducido (45- 60 min), (c) alta eficiencia en la extracción de compuestos polares (**Lee et al. 2001**).

4.8.3 Fraccionamiento de la materia la materia orgánica extraída

La materia orgánica extraída (MOE) obtenida de las partículas suspendidas, generalmente contiene una amplia variedad de compuestos orgánicos. Para simplificar y mejorar la determinación de n-alcanos, HAP y nitro-HAP es necesario aislar estas familias de compuestos del resto de la matriz evitando subestimar o sobreestimar las concentraciones atmosféricas. Diferentes técnicas de separación han sido descritas en la literatura, incluidas cromatografía de reparto (**Natusch y Tomkins 1978**), cromatografía de columna abierta (**Alsberg et al. 1985, Dyremark et al. 1995, Kayali et al. 1995**), cromatografía de líquidos de alta resolución (CLAR) (**Wise et al. 1986**) y extracción en fase sólida (EFS) (**Gundel et al. 1995, Pineiro et al. 2000**). La EFS es ampliamente usada por ser rápida, fácil de acondicionar, económica, debido a la poca cantidad de disolvente que utiliza y versátil. La versatilidad está relacionada con la amplia variedad de fases disponibles, las cuales pueden ser divididas en tres clases: no polar (fase reversa), polar (fase normal) e intercambio iónico.

La EFS generalmente se lleva a cabo en jeringas o cartuchos empacados con la fase sólida seleccionada. El método típico de la EFS sólida consta de cuatro pasos:

- a) **Acondicionamiento.** Se utiliza un disolvente orgánico para humidificar la fase. Con fase reversa (C-18) se usa un disolvente polar, por ejemplo metanol. Con fase normal (CN-C₃ H₆-) se usa un disolvente no polar, por ejemplo hexano.

- b) **Adición de la muestra.** Las interacciones entre la muestra y la fase estacionaria controlan la retención en el adsorbente. Para maximizar las interacciones el volumen de la muestra no debe superar el volumen del cartucho. Si durante el proceso de extracción se utilizó un disolvente medianamente polar o polar, este debe eliminarse antes de que el extracto entre en contacto con el adsorbente (en el caso de la EFS en fase normal), esto debido a que la retención de los analitos sería mínima. El disolvente puede ser eliminado utilizando una corriente suave de nitrógeno grado cromatográfico.
- c) **Lavado.** En este paso se remueven sustancias que pueden interferir con el resultado final.
- d) **Elución.** La elución de los analitos se efectúa mediante el uso de disolventes o mezclas de disolventes en un orden de polaridad adecuado, lo que permitirá la separación eficiente de compuestos con polaridades diferentes. Un aspecto importante que se debe tener en cuenta es el flujo, el cual debe controlarse de acuerdo a las especificaciones del cartucho (**Figura 5**).

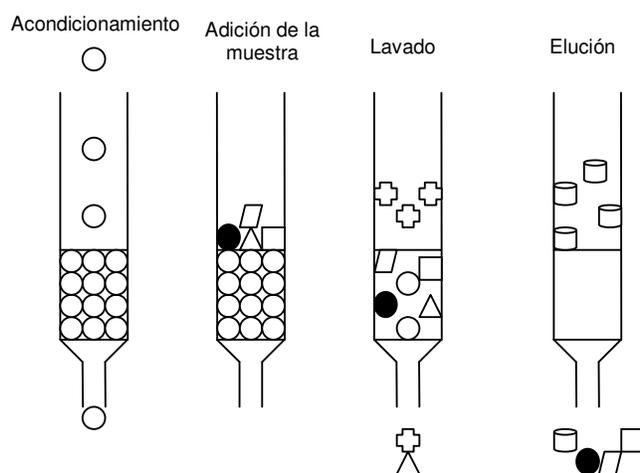


Figura 5. Esquema del procedimiento a seguir cuando se utilizan cartuchos de EFS

4.8.4 Métodos de análisis

Numerosos trabajos han sido publicados sobre las técnicas analíticas utilizadas para la separación y detección de compuestos orgánicos en muestras ambientales. Desde que **Schmit et al. (1971)** reportaron la

separación de HAP en una columna C-18, la cromatografía de líquidos ha sido ampliamente usada para el análisis de HAP. Dentro de los beneficios de utilizar esta técnica se incluyen buena selectividad para la separación de los HAP, sensibilidad y versatilidad por el número de disolventes que pueden ser usados como fase móvil y además de las diversas fases estacionarias disponibles. Sin embargo, su poder de resolución es más bajo que el de la cromatografía de gases (CG).

4.8.4.1 Cromatografía de gases

La técnica más ampliamente utilizada para la separación de los HAP es probablemente la cromatografía de gases (CG) debido a su alto poder de resolución y velocidad de análisis. En general, los HAP que contienen hasta 6-7 anillos aromáticos pueden ser analizados por CG, aunque las diferencias estructurales pueden tener un impacto significativo sobre la volatilidad de los HAP que contienen el mismo número de carbonos. La fase estacionaria más utilizada para muestras ambientales es ligeramente polar, fenil-metilpolisiloxano. La separación de HAP en una columna de fenil-metilpolisiloxano depende principalmente de las diferencias en los puntos de ebullición. Otros tipos de fases estacionarias han sido empleadas para la separación de los HAP incluidas las fases de líquidos cristalinos. Estas fases ofrecen una selectividad única en la separación de ciertos isómeros que co-eluyen en una columna de fenil-metilpolisiloxano. Sin embargo, las fases de líquidos cristalinos no son recomendadas para los análisis de rutina debido a que su selectividad tiende a cambiar durante su uso y la reproducibilidad es pobre entre diferentes lotes de columnas (**Poster et al. 1998**). En este estudio los análisis de n-alcenos, HAP y nitro-HAP se llevaron a cabo en una columna de fenil-metilpolisiloxano, aunque los nitro-HAP fueron re-inyectados en una columna más polar como lo veremos más adelante.

4.8.4.2 Detección de los HAP por CG

Históricamente, uno de los detectores más utilizados para el análisis de CAP por CG ha sido el detector de ionización de llama (FID) por sus siglas en inglés. Las ventajas del FID son la linealidad, sensibilidad y repetibilidad (**Santos y Galcerán 2002**). Los límites típicos de detección están entre 10-100

pg (**Buffington y Wilson 1991**). El hecho de que el FID sea un detector universal lo hace muy versátil, pero ésta universalidad también le da una gran desventaja, pobre selectividad, lo que dificulta la determinación de compuestos a muy bajas concentraciones en matrices complejas.

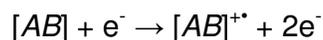
Otro detector más selectivo ha sido utilizado para la detección de los HAP, el detector de fotoionización (PID) por sus siglas en inglés (**Ericsson y Colmsjö 2002**). En este detector los compuestos son ionizados por la radiación emitida por una lámpara de ultravioleta-visible. Un electrodo colecta los iones, y la corriente resultante es proporcional a la concentración del analito. El límite de detección de este detector está entre 1-10 pg (**Buffington y Wilson 1991**). Sin embargo, para la detección selectiva de HAP, lámparas de ultravioleta-visible con relativa baja energía son requeridas, lo cual incrementa los límites de detección. Por lo tanto, la sensibilidad y selectividad del detector dependerán del tipo de lámpara utilizada y el potencial de ionización de los compuestos.

4.8.4.2.1 Espectrometría de masas

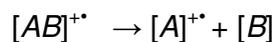
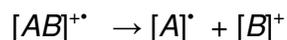
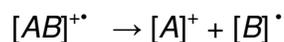
La espectrometría de masas (EM) ha sido ampliamente utilizada para el análisis de CAP desde 1951, cuando fue aplicada por primera vez en el análisis de hidrocarburos pesados, incluidos los CAP (**O'Neal y Wier 1951**). Hoy en día es probablemente el detector más usado en la CG para el análisis de n-alcenos, HAP y nitro-HAP debido a su sensibilidad, selectividad y a la posibilidad de usar estándares marcados con isótopos (deuterados) para la cuantificación. La EM puede ser empleada como un detector universal, cuando se usa en el modo de scan completo, y si se utiliza en el modo de monitoreo del ión seleccionado (SIM), la selectividad y sensibilidad mejoran ostensiblemente. En el modo de scan completo el espectrómetro de masas monitorea constantemente un amplio rango de la relación masa/carga (m/z), típicamente 50-350 para el análisis de HAP. Por otro lado, en el modo SIM, el espectrómetro de masas monitorea la abundancia de los iones con valores seleccionados de m/z . Esto incrementa la selectividad y límites de detección más bajos, principalmente por la disminución de los niveles de ruido. Existen dos reglas para la selección de los iones principales del compuesto analizado en el modo SIM:

- a) El ión principal debe tener una alta abundancia en el espectro de masas (la abundancia más alta es equivalente a la sensibilidad más alta)
- b) El ión principal debe tener un valor m/z lo más alto posible (un valor alto de m/z reduce el riesgo de interferencias de otros iones)

Diferentes técnicas de ionización pueden ser utilizadas para el análisis de HAP, tales como ionización o impacto electrónico (IE), ionización química positiva (IQP) o ionización química negativa (IQN) esta última se utiliza para el análisis de nitro-HAP. En IE los compuestos son bombardeados con electrones. La energía electrónica estándar es de 70 eV, aunque ésta puede ser ajustada. Los compuestos son ionizados de la siguiente forma:



La energía interna adquirida por la molécula en la reacción de ionización es lo suficientemente grande, el ión molecular, M^+ , será fragmentado por la división de enlaces simples dando lugar iones fragmentados:



Debido a sus electrones π deslocalizados, los HAP son moléculas estables y por lo tanto su fragmentación es limitada. El espectro de masas de los HAP en IE es bastante simple, consistiendo de un intenso ión molecular (M^+) y de pocos fragmentos con relativa baja intensidad (**Figura 6**).

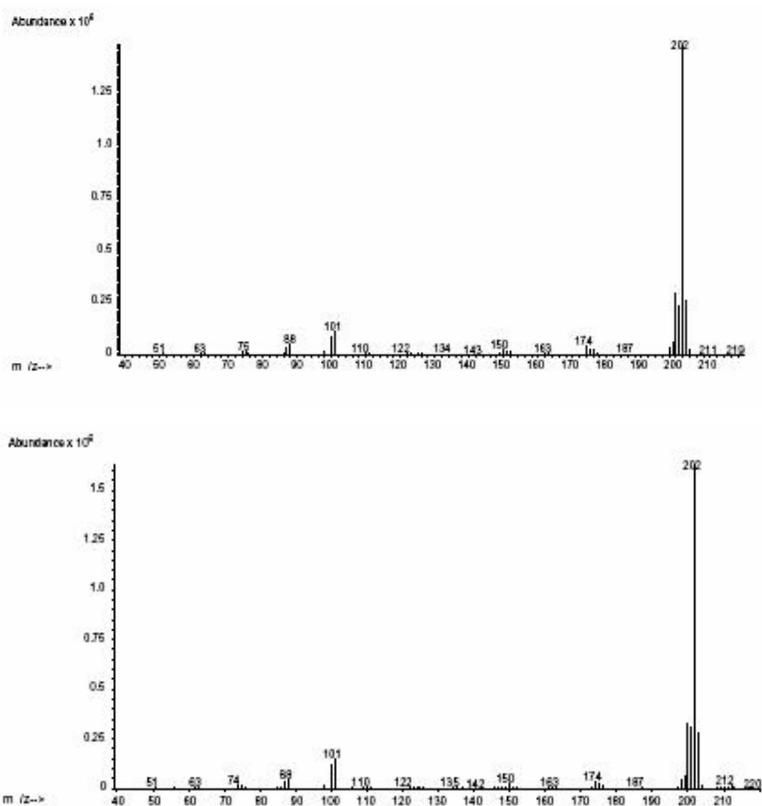


Figura 6. Espectro de masas de fluoranteno y pireno

Debido a esta fragmentación limitada, usualmente es imposible distinguir entre isómeros de los HAP usando IE. Por ejemplo, el espectro de masas del fluoranteno y el pireno son casi idénticos, aunque ellos difieren considerablemente en su estructura (**Figura 7**).

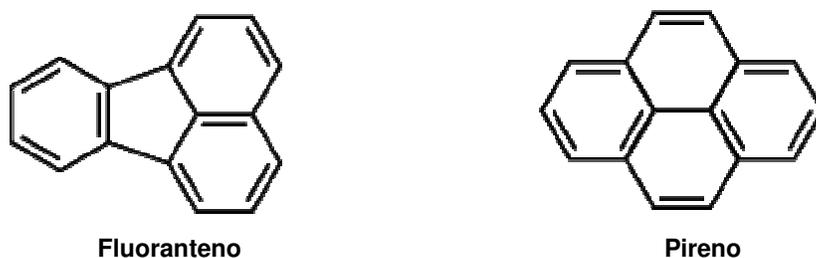


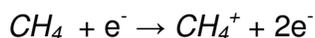
Figura 7. Estructura molecular de fluoranteno y pireno

El espectro de ambos compuestos es dominado por el ión molecular 202 m/z. Los fragmentos más abundantes obtenidos después de la pérdida de uno y dos átomos de hidrógeno, son 201 y 200 respectivamente y el ión molecular doblemente cargado, 101 m/z. Otros fragmentos se originan por la pérdida de

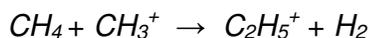
tres y cuatro átomos de hidrógeno, 199 y 198, y la pérdida de C₂H₂ de M⁺, [M-1]⁺ y [M-2]⁺: m/z 176, 175 y 174, respectivamente. El fragmento doblemente cargado [M-C₂H₂]⁺⁺, m/z 88, también se puede apreciar. El fragmento [M+1], es debido al isótopo de ¹³C (Lee et al. 1981). Este patrón de fragmentación es típico para muchos HAP.

Por su parte, la ionización química (IQ), es un proceso de fragmentación más suave que IE y usualmente genera un espectro más sencillo. Cuando se utiliza IQ, los fragmentos son producidos a través de la colisión del analito con los iones producidos por un gas reactivo el cual está presente en la cámara de ionización. Estos son algunos de los gases reactivos más utilizados: metano, amoníaco e isobutano. Dentro de la cámara de ionización, el gas reactivo se encuentra en exceso comparado con el analito. Los electrones ionizan preferentemente al gas. Las colisiones entre las diversas moléculas del gas crean un plasma de ionización. Iones positivos y negativos del analito son formados por reacción con este plasma.

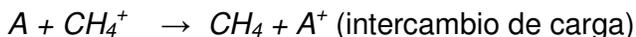
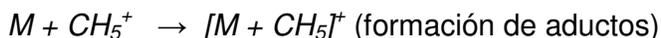
Formación de iones primarios:



Iones Secundarios del ión reactivo:



Formación de productos:



La ionización química puede ser positiva (IQP) o negativa (IQN). En la IQN, el analito debe tener la capacidad de producir un ión negativo (capaz de

estabilizar una carga negativa). Debido a que no todos los analitos están en la capacidad de hacer esto, el uso de este modo de ionización provee un cierto grado de selectividad que no es posible con otros modos como IE o IQP. La IQN puede ser utilizada para el análisis de compuestos que contengan grupos ácidos o elementos electronegativos (especialmente halógenos).

4.8.4.2.2 Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas

La cromatografía de gases (CG) es una de las técnicas más populares en la investigación analítica, por su alta selectividad y resolución, buena exactitud y precisión, amplio rango dinámico y sensibilidad. La CG capilar fue aplicada por primera vez en los años 60's para el análisis de HAP y su uso fue progresando hasta el punto que hoy en día se ha constituido en uno de los métodos estándar en la determinación de compuestos orgánicos en matrices ambientales. Sin embargo, los HAP con más de 24 carbonos no pueden ser analizados por CG debido a su baja volatilidad. Mezclas de compuestos orgánicos pueden ser inyectadas en una corriente de un gas inerte y arrastradas a través de un tubo empacado con un material sólido recubierto con una fase líquida. La muestra es inyectada al CG por medio de un inyector "split/splitless" (**Figura 8**).

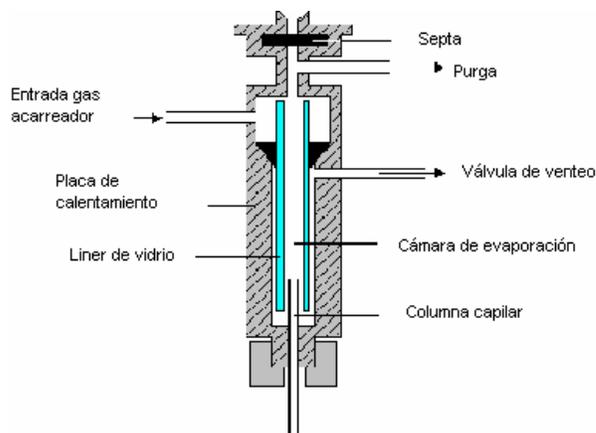


Figura 8. Inyector split/splitless

Una vez inyectada la muestra a través del septo, ésta entra a una cámara de evaporación instantánea situada en la cabeza de la columna. Para

las columnas analíticas ordinarias, el volumen de muestra varía desde unas pocas décimas de microlitro hasta 20 μL . Las columnas capilares exigen muestras mucho menores ($\sim 10^{-3} \mu\text{L}$); en estos se emplea un sistema divisor de la muestra (válvula de venteo) que permite pasar a la cabeza de la columna solamente una pequeña fracción de la muestra, desechando el resto.

Existen dos tipos de columnas capilares fundamentalmente, columna abierta de pared recubierta (WCOT) por sus siglas en inglés y columna abierta recubierta con soporte (SCOT). Las columnas WCOT son simplemente un tubo capilar con pared interna recubierta de una fina capa de fase estacionaria. En las SCOT, la superficie interna del capilar está revestida de una capa delgada ($\sim 30 \mu\text{m}$) de un material soporte, tal como tierras diatomáceas. Este tipo de columnas contiene varias veces la fase estacionaria que tiene una columna de pared recubierta y, por tanto, poseen una mayor capacidad de carga. Generalmente, la eficiencia de una columna SCOT es menor que la de una columna WCOT.

Muchas columnas capilares usadas en CG han sido diseñadas para separar eficientemente a los HAP en muestras complejas. En general, fases estacionarias no polares, tales como metil-polisiloxano o fenil-metilpolisiloxano son las más utilizadas (**Santos y Galcerán 2002**). Cuando los componentes de una mezcla compleja son sometidos a la columna estos experimentan ciertas interacciones de adsorción, lo que les permite separarse diferencialmente de acuerdo a su grado de volatilidad. Una vez separados los compuestos, estos pasan al detector. Prácticamente en todos los detectores utilizados en CG, la identificación está basada exclusivamente en el tiempo de retención. Sin embargo, muchos compuestos pueden presentar el mismo tiempo de retención lo que aumenta el nivel de incertidumbre en la identificación. Por tal motivo, el acoplamiento de la CG a la espectrometría de masas (CG-EM), se ha convertido en una herramienta poderosa para los cromatografistas ya que aumenta la selectividad a través de la aplicación del monitoreo del ión seleccionado (SIM) (**Santos y Galcerán 2002**).

Debido a su gran sensibilidad, la CG-EM permite a los químicos detectar cantidades extremadamente pequeñas en muestras ambientales. Una de las principales áreas de interés de los químicos ambientales es la identificación y cuantificación de compuestos orgánicos, tales como

compuestos clorados, hidrocarburos alifáticos, HAP, nitro-HAP y pesticidas entre otros. En el modo SIM mejora la sensibilidad ya que se delimita la masa de los iones. Por lo tanto, es altamente selectivo y se elimina una gran porción de ruido proveniente del scan completo.

En el espectrómetro de masas, la muestra es ionizada en un sistema de alto vacío, los iones obtenidos son impulsados y enfocados a través de un analizador magnético de masas, posteriormente las masas son colectadas y medidas (**McMaster y McMaster 1998**).

El diagrama del CG-EM utilizado en este estudio se muestra en la **figura 9**. Está compuesto por una fuente de electrones, un analizador de masas cuadrupolo y electromultiplicador como detector.

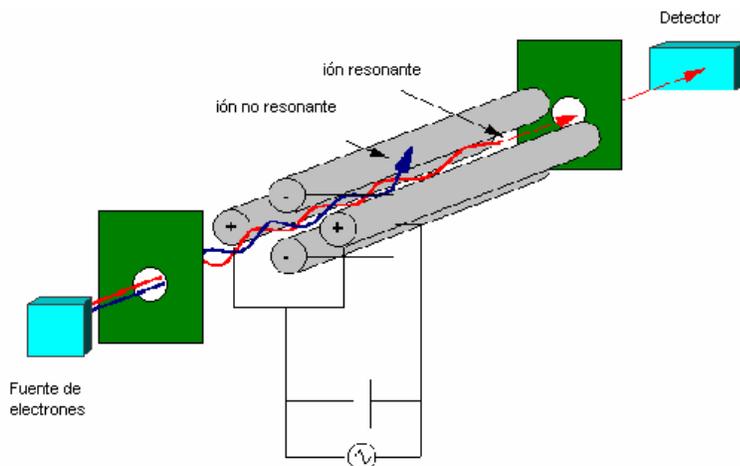


Figura 9. Esquema de un espectrómetro de masas

La fuente de electrones consiste de un filamento caliente, los electrones generados son acelerados hacia un ánodo y colisionan con las moléculas gaseosas que fueron inyectadas, produciendo la fragmentación de estas.

Una vez que la muestra es ionizada, los fragmentos son enfocados hacia el analizador, cada fragmento es contabilizado en el detector. El analizador de masas cuadrupolo es el corazón del espectrómetro de masas.

El filtro de masas separa los iones de acuerdo a su relación masa/carga (m/z). En un tiempo dado sólo los iones seleccionados pasan a través del filtro. El filtro de masas en el EM es el cuadrupolo. El cuadrupolo consiste de cuatro rodillos paralelos a los que les aplica una corriente continua sobre la que se

superpone una radiofrecuencia (RF). El campo creado por los rodillos actúa a modo de filtro y determina los iones que alcanzarán el detector. Los iones en esta región de campo variable, oscilarán dependiendo del campo de RF aplicado así como de su relación m/z , por lo que solo algunos iones alcanzarán el detector.

5. METODOLOGÍA

5.1 Muestreo

Los muestreos de las PM_{10} se realizaron en la azotea del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la Universidad Nacional Autónoma de México (CCA-UNAM), ubicada al suroeste de la Ciudad de México (**Figura 10**), durante febrero y julio de 2004. En general, la zona está rodeada de vegetación y de avenidas con alto flujo vehicular. Al norte y al este se encuentra la mayor parte de la Ciudad de México, mientras que al suroeste está rodeada de montañas con alturas aproximadas de 3200 m sobre el nivel del mar. La temperatura promedio durante el período de muestreo fue 18.2 °C (7.5 mín.-29.0 máx. °C), la velocidad del viento promedio fue 2.77 m/s (0.12 mín.-5.42 máx. m/s) y la dirección del viento predominante para este período fue de norte a suroeste. Los valores de O_3 , CO, SO_2 , NO_x , temperatura, humedad relativa, dirección y velocidad del viento se obtuvieron de la estación Pedregal, de la Red Automática de Monitoreo Atmosférico de la Ciudad de México (RAMA), que es la más cercana al sitio de colecta.

Las PM_{10} fueron colectadas en filtros de fibra de vidrio (20x25 cm, Gelman Sciences) previamente horneados a 180 °C al menos 24 h con el objeto de remover los compuestos orgánicos y posteriormente acondicionados en una cámara de estabilización con humedad relativa < 40 % y temperatura entre 20-23 °C por otras 24 h. Los muestreos se llevaron a cabo por períodos de 24 h entre el 29 de febrero y el 05 de julio de 2004, de 12:00 pm a 12:00 p.m., se utilizó un equipo de altos volúmenes (Graseby Andersen) acondicionado con un cabezal selectivo para partículas menores a 10 μm , a un flujo de 1.13 m³/min. \pm 10 % (**Figuras 11a y 11b**).

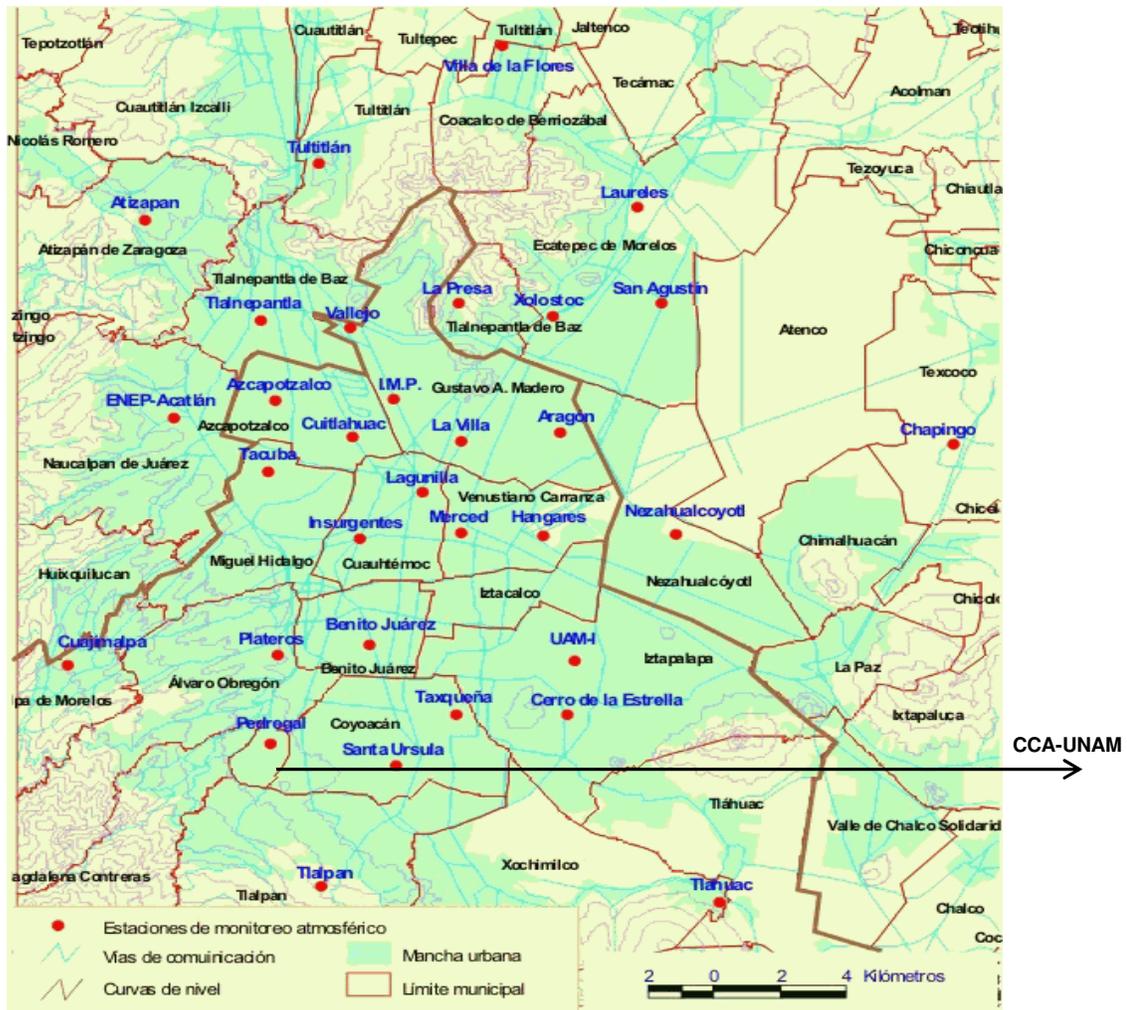


Figura 10. Ubicación del sitio de muestreo. Las colectas se realizaron en la azotea del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM, a un costado de la avenida Delfín Madrigal. Tomado de la página de la Universidad Nacional Autónoma de México (<http://www.ine.mx>).

Una vez colectadas las partículas, los filtros fueron nuevamente acondicionados y pesados. La concentración de PM_{10} en $\mu g/m^3$ (**ecuación 1**) fue determinada por la diferencia de peso de los filtros antes y después de la exposición, dividido por el flujo de aire filtrado durante el tiempo de muestreo. Las condiciones de temperatura y presión fueron ajustadas a condiciones estándares ($25^\circ C$ y 1 atmósfera).



a



b

Figura 11. a, Filtro de fibra de vidrio en el equipo de altos volúmenes, antes del muestreo. **b,** el filtro después de 24 h de muestreo.

$$\text{Concentración de las PM}_{10} = \text{PM}_{10} / \text{Volumen de aire}_{\text{estándar}} \quad (1)$$

Donde PM_{10} es la masa de partículas obtenida durante 24 h de muestreo

5.2 Evaluación del método analítico

Uno de los procedimientos más recomendados para evaluar la eficiencia de un método analítico, es la utilización de materiales de referencia. Sin embargo, para muchos compuestos no existen dichos materiales. Por tal motivo, durante años se han buscado métodos alternos, uno de ellos consiste en adicionar estándares de los compuestos de interés a las matrices ambientales, pero en algunos casos resulta un poco más complicado, si consideramos el efecto que puede presentar la composición de la matriz sobre los compuestos orgánicos. En el caso de los aerosoles urbanos, diversos estudios han adicionado los analitos de interés sobre filtros utilizados para la colecta de las partículas (**Moyano y Galceran 1997, Kuo et al. 2003, Swartz et al. 2003, Re-Poppi y Silva 2004, Wang et al. 2006**). Este proceso se

conoce como adición patrón. Sin embargo, la adición se realiza en algunos casos sobre filtros sin partículas y en otros, a un solo nivel de concentración.

Con el objeto de evaluar la recuperación de los analitos en el filtro con partículas y observar la precisión del método analítico a diferentes concentraciones, en este estudio se adicionaron 13 n-alcenos, 14 HAP y 5 nitro-HAP a 4 niveles de concentración y cada nivel por triplicado (a excepción del nivel de concentración más bajo, el cual se hizo por duplicado) (4-10, 8-20, 16-40, 32-80 $\mu\text{g/mL}$), (100-156, 200-313, 400-625, 800-1250 ng/mL) y (12-94, 24-188, 48-375, 96-750 ng/mL), respectivamente. Los rangos de concentración se eligieron teniendo en cuenta los valores de concentración atmosféricos reportados en diferentes estudios realizados alrededor del mundo. Después de las 24 h de muestreo y antes de la etapa de acondicionamiento, los filtros fueron divididos en cuatro partes iguales utilizando el aparato propuesto por el método de referencia federal (**Federal Register 1985**). Cada filtro fue dividido en cuatro partes iguales (12.5 x 10 cm, c/cuarto) (**Figura 12**). Dos cuartos fueron enriquecidos con 1.0 mL del primer punto de la curva y los otros dos, no enriquecidos, se utilizaron como blanco de los enriquecidos y para la determinación de los compuestos en el aire. Este mismo procedimiento se empleó para adicionar el 2^{do}, 3^{er} y 4^{to} niveles a muestras subsecuentes, por lo se enriquecieron 11 filtros, que en total representaron 22 cuartos. Tanto los filtros enriquecidos como los no enriquecidos, se estabilizaron en cámaras separadas a las condiciones indicadas en la sección anterior, con el fin de evitar la contaminación cruzada.

La cantidad recuperada para cada compuesto fue comparada con la cantidad medida en el estándar utilizado para la adición de los filtros, esto con la finalidad de evaluar la recuperación para cada nivel de concentración. Una vez que la concentración fue determinada para cada cuarto enriquecido, la repetibilidad para cada nivel de concentración fue evaluada dentro del mismo filtro, y la reproducibilidad fue determinada como la desviación estándar relativa (DER) de los tres filtros en cada nivel.

5.3 Extracción y determinación de la materia orgánica extraída

Cada cuarto fue dividido en pequeños trozos (aproximadamente 1 cm^2 de área cada trozo) y extraído individualmente con 20 mL de cloruro de metileno (Burdick & Jackson) grado HPLC. Tal como se discutió anteriormente, la extracción con ultrasonido presenta buena eficiencia para una gran cantidad de compuestos orgánicos desde matrices sólidas. En este estudio, la extracción se llevó a cabo en un baño de ultrasonido (Branson 3210) durante 30 minutos, este procedimiento se repitió dos veces. Los extractos se filtraron a través de una membrana de teflón de $0.22 \mu\text{m}$ (Millipore), se concentraron en un evaporador rotatorio, hasta aproximadamente 1.0 mL, se colocaron en viales ámbar para evitar la fotodegradación y se refrigeraron hasta el momento del análisis.

La materia orgánica extraída (MOE) fue obtenida a partir de cada cuarto no enriquecido de la siguiente forma, cada extracto fue aforado a 1.0 mL, se tomó una alícuota de 200 μL , los cuales se colocaron en un vial previamente pesado. Utilizando un flujo ligero de nitrógeno grado cromatográfico, esta alícuota se llevó hasta sequedad y se pesó el vial nuevamente en una balanza (Sartorius) con una sensibilidad de 0.01 mg. La diferencia entre el peso final e inicial permitió calcular la cantidad de MOE. Esta masa fue corregida al volumen final de aforo para conocer la masa total de MOE, que al dividirla entre el volumen total de aire muestreado se obtuvo la concentración de materia orgánica en el aire, expresada en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (**Ecuación 2**).

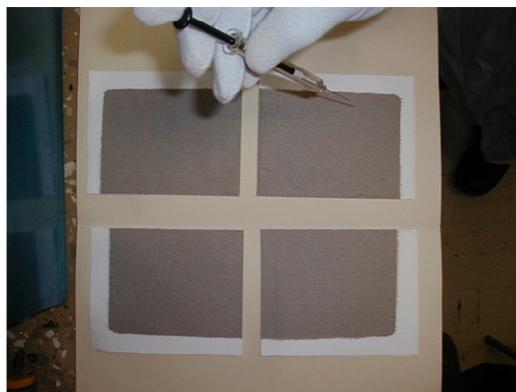


Figura 12. Dos cuartos fueron enriquecidos con 1.0 mL de la solución patrón a tres niveles de concentración y por triplicado. Los otros dos se utilizaron como blanco y para la determinación de los compuestos en el aire

$$\text{Concentración MOE}_{\text{atmósfera}} = \text{MOE}_{\text{masa}} / \text{Volumen aire}_{\text{estándar}} \quad (2)$$

Donde la MOE_{masa} es la cantidad de MOE obtenida durante 24 h de muestreo

5.4 Fraccionamiento

La MOE se fraccionó utilizando cartuchos de EFS de cianopropilo (Alltech, EUA). Experimentos preliminares con muestras reales evidenciaron mayor recuperación de la materia orgánica extraída (MOE) fraccionada con cianopropilo (97.8 %) que con sílice (72 %).

Para el acondicionamiento de los cartuchos se utilizaron 5.0 mL de hexano grado cromatográfico (Burdick & Jackson). Una vez que se determinó la MOE, esta se redisolvió con cloruro de metileno y se mezcló con el volumen restante del aforo. Considerando que los extractos estaban en cloruro de metileno, fue necesaria la evaporación de éste con nitrógeno gaseoso antes de que el extracto se incorporara a la fase sólida. Esto debido a que el cloruro de metileno es ligeramente polar lo que interferiría con la separación de los compuestos menos polares, en este caso los hidrocarburos alifáticos. La elución de las muestras se hizo utilizando 1.5 mL de hexano (Burdick & Jackson) (fracción 1), 3.0 mL hexano:cloruro de metileno, 1:1 (fracción 2), 3.0 mL de cloruro de metileno (Burdick & Jackson) (fracción 3) y 3.0 mL de acetona (Burdick & Jackson) (fracción 4). Teniendo en cuenta que se obtuvieron 22

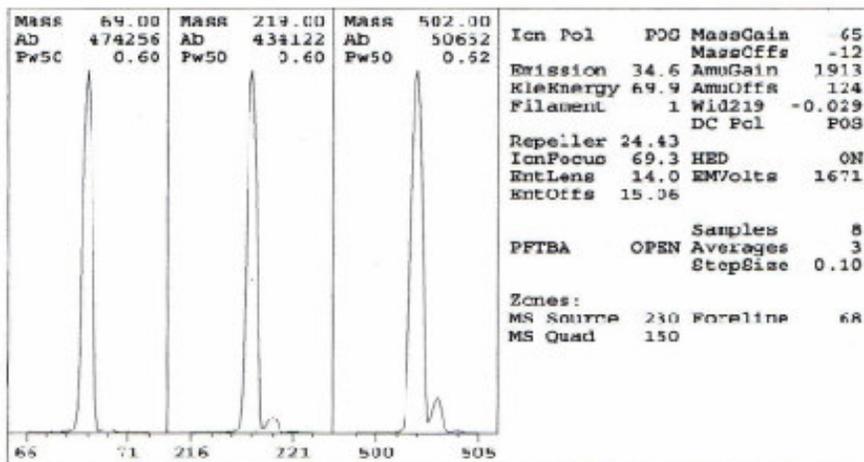
cuartos con partículas y cada uno fue extraído y fraccionado, además de cada extracto se colectaron 4 fracciones, lo que representó 88 muestras analizadas para los 32 compuestos considerados en la adición. Las fracciones fueron concentradas aproximadamente a 1.0 mL bajo un flujo suave de nitrógeno (Infra, 99.98%).

5.5 Calibración del espectrómetro de masas

Usualmente para la calibración del espectrómetro de masas (EM) se utiliza la perfluorobutilamina (PTFBA). Esta sustancia es un líquido volátil bajo las condiciones de alto vacío del EM. Cuando el instrumento necesita ser calibrado, la PTFBA es vaporizada y luego ionizada en el EM mediante el bombardeo de electrones desde el filamento, estos iones pasan a través del analizador en donde sus fragmentos son separados y detectados. Las masas de los fragmentos principales son 69, 131, 219, 264, 414, 464, 502, 614. En un buen diagnóstico de funcionamiento (auto tune) del sistema, el fragmento 69 es el pico principal o más abundante; los fragmentos 131 y 219 tienen aproximadamente la misma altura, más o menos entre el 45-60 % del fragmento 69; el fragmento 414 está cerca del 4-6 % del 69 y el fragmento 502 más o menos el 3 %.

El estado del instrumento siempre es monitoreado por medio de un auto tune. El reporte del auto tune también provee información acerca de posibles fugas. Si el fragmento 28 (N_2) o 44 (CO_2) aparecen en un alto porcentaje en el reporte, sugiere la presencia de aire desde el exterior. Usualmente las fugas pueden ocurrir en las conexiones entre el puerto de inyección con la columna y entre la columna y el EM. El voltaje del electromultiplicador es otro parámetro que revela el estado de la fuente de iones. Un alto voltaje indica que la fuente está sucia. Si el voltaje se encuentra alrededor de los 2000 eV, la fuente requiere ser limpiada. Un reporte de un auto tune se muestra en la **figura 13**.

Instrument: GC/MS Instrument #2
 Fri May 23 17:19:48 2003



```

  Ion Pol      P0G MassGain  -65
                MassOffs   -12
  Emission    34.6 AmuGain  1913
  EleKnergy   69.9 AmuOffs  124
  Filament     1 Wid219  -0.029
                DC Pol     POS
  Repeller    24.43
  IonFocuss   69.3 HED      ON
  EntLens     14.0 EMVolts  1671
  EntOffs     15.06

  PFTBA       OPEN
                Samples    8
                Averages   3
                StepSize   0.10

  Zones:
  MS Source    230 Foreline  68
  MS Quad      150
  
```

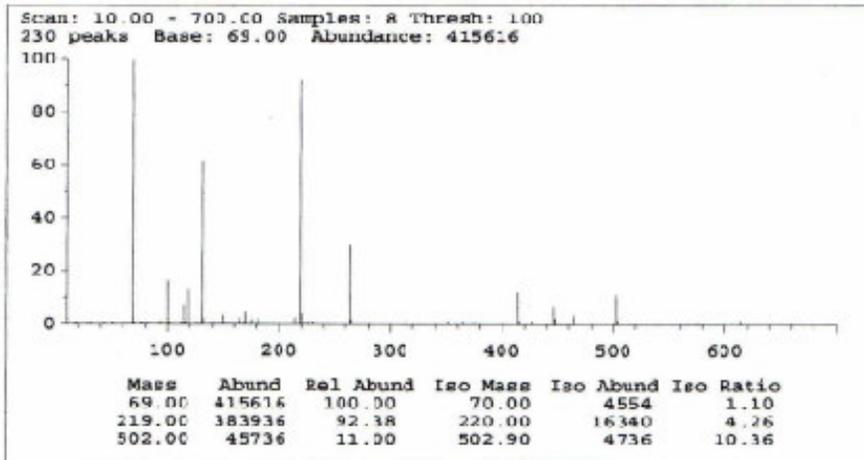


Figura 13. Ejemplo de un reporte de un auto tune

5.6 Optimización del CG acoplado al EM

El análisis de los compuestos se realizó en un cromatógrafo de gases (CG) Agilent Technologies 6890 acoplado a un espectrómetro de masas (EM) 5973N con cuadrupolo e inyector automático. Los parámetros del CG-EM fueron optimizados antes del análisis de las muestras. La temperatura del inyector se mantuvo a 300 °C. Las condiciones que se muestran en el **cuadro 5**, resultaron ser las más adecuadas para el análisis de los n-alcenos y HAP.

Cuadro 5. Condiciones de operación del cromatógrafo de gases

Columna capilar

30m x 0.25 mm d.i., 0.25 µm espesor de

	película, 5% fenil y 95 % dimetil polisiloxano (HP5-MS)
Gas acarreador	Helio ultra puro, 99.999 %, 1mL/min.
Tipo de inyección	“splitless”
Volumen de inyección	1 µL
Temperatura del inyector	300 °C
Programa de temperatura del horno	60 °C (10 min.), 5 °C/min. Hasta 300 °C (10 min.)
Espectrómetro de masas	Impacto electrónico, 70 eV
Temperatura cuadrupolo	150 °C
Temperatura fuente del EM	230 °C
Modo de monitoreo	SIM

La única diferencia entre el análisis de los n-alcanos y los HAP fue el modo de monitoreo, los n-alcanos fueron monitoreados en el modo de “scan” completo y los HAP en el modo de monitoreo del ión seleccionado (SIM).

Los nitro-HAP fueron analizados en el modo de ionización química negativa (IQN), empleando metano como gas de reacción (Infra, 99.97%) y monitoreando al ión seleccionado (m/z). Se utilizó este modo de ionización dado que la fragmentación es más suave que en impacto electrónico lo que permite una mayor sensibilidad y repetibilidad de los fragmentos obtenidos. La temperatura de la fuente de iones se mantuvo en 150 °C y la del cuadrupolo en 106 °C.

Estándares de cada uno de los compuestos analizados fueron monitoreados inicialmente en el modo de “scan” completo con el objeto de observar el patrón de fragmentación para cada uno. Todos los iones comprendidos entre 50 y 500 unidades de masa atómica (uma) fueron escaneados. El modo “scan” es muy utilizado en análisis cualitativos debido a que se puede visualizar en forma general la composición de una muestra. De esta forma se puede observar la pureza del estándar antes de comenzar el análisis de las muestras. Después del escaneo del estándar, el pico base (el

pico más abundante) y los picos calificadores fueron determinados para cada compuesto. En este estudio se seleccionaron un pico base y dos calificadores.

En el modo SIM la sensibilidad se mejora, dado que el monitoreo se realiza únicamente sobre los iones seleccionados. Como consecuencia, es altamente selectivo y elimina una gran cantidad de ruido. Los espectros obtenidos se comparan contra espectros de referencia adquiridos de algunas bibliotecas, tal como la del Instituto Nacional de Ciencia y Tecnología (NIST) por sus siglas en inglés. En la identificación de un compuesto por CG-EM se tienen en cuenta dos criterios. Un primer criterio es el tiempo de retención, el tiempo de retención de un compuesto en la muestra debe coincidir con el de su respectivo estándar. El segundo criterio es la proporción de los iones monitoreados, la proporción de los iones en la muestra debe ser la misma que el estándar.

El software realiza la integración automática de los picos de acuerdo a como se haya establecido el método. Sin embargo, la inspección visual del cromatograma obtenido es importantísima, ya que algunas veces las integraciones automáticas producen resultados erróneos, especialmente compuestos que eluyen en tiempos muy similares.

Los iones monitoreados de todos los compuestos considerados en este estudio se muestran en el **cuadro 6**.

Ejemplos del método de separación optimizado para los n-alcenos y HAP se da a continuación en las **figuras 14 y 15**, respectivamente.

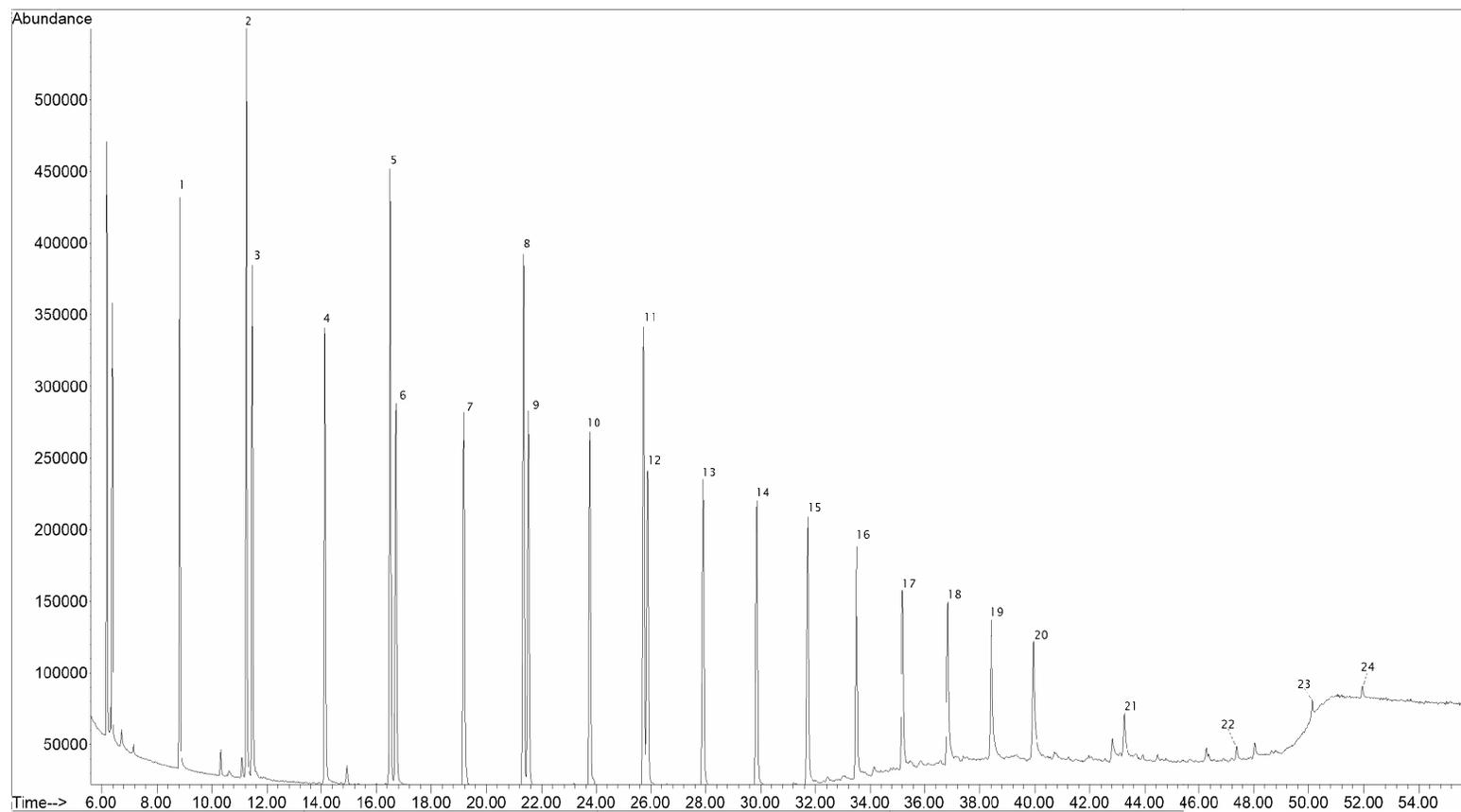


Figura 14. 1. Undecano, 2. Dodeceno, 3. Dodecano, 4. Tridecano, 5. Tetradeceno, 6. Tetradecano, 7. Pentadecano, 8. Hexadeceno, 9. Hexadecano, 10. Heptadecano, 11. Octadeceno, 12. Octadecano, 13. Nonadecano, 14. Eicosano, 15. Heneicosano, 16. Docosano, 17. Tricosano, 18. Tetracosano, 19. Pentacosano, 20. Hexacosano, 21. Octacosano, 22. Dotriacontano, 23. Tetracontano, 24. Hexatriacontano

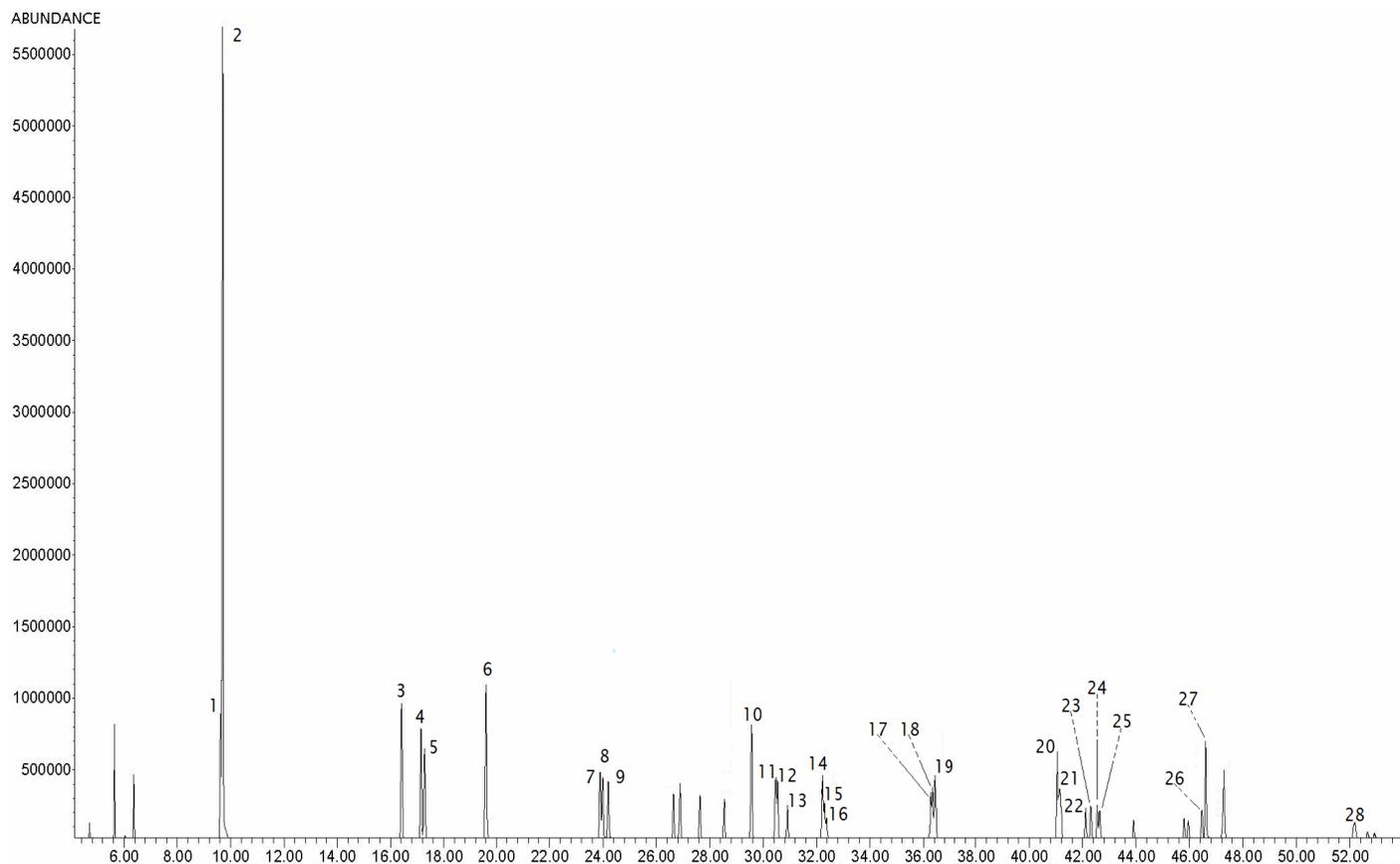


Figura 15. 1. Naftaleno-d₈, 2. Naftaleno, 3. Acenafteno-d₁₀, 4. Acenaftileno, 5. Acenafteno, 6. Fluoreno, 7. Fenantreno-d₁₀, 8. Fenantreno, 9. Antraceno, 10. Fluoranteno, 11. Pireno-d₁₀, 12. Pireno, 13. Benzo[a]fluoreno, 14. Trypticeno, 15. Reteno, 16. Criseno-d₁₂, 17. Benzo[a]antraceno, 18. Criseno + Trifenileno, 19. Benzo[bjk]fluoranteno, 20. 7,12 Dimetilbenzo[a]antraceno, 21. Perileno-d₁₂, 22. Benzo[e]pireno, 23. Benzo[a]pireno, 24. Perileno, 25. Indeno[1,2,3-cd]pireno, 26. Dibenzo[ah+ac]antraceno, 27. Benzo[ghi]perileno, 28. Coroneno

5.7 Calibración del CG acoplado al EM

Antes del análisis de las muestras, se realizaron curvas de calibración para cada una de las familias. Existen dos formas para llevar a cabo una calibración: por el método de estándar externo y por el método de estándar interno. El método de estándar externo involucra la preparación de una curva de calibración en donde se realiza una gráfica de área contra concentración del analito. El factor de calibración es entonces calculado como la relación entre la concentración sobre la respuesta y debe ser constante en un determinado rango de concentración.

El método del estándar interno es más confiable que el método del estándar externo. Cantidades iguales de uno o más estándares internos son adicionados a las muestras y a los estándares de calibración. El factor de respuesta (FR) se calcula de la siguiente forma:

$$FR = \frac{Am * Cei}{Aei * Cm}$$

Donde Am y Aei son las áreas del analito y del estándar interno, respectivamente; mientras Cm y Cei son sus concentraciones. Por lo tanto el FR para los analitos puede ser determinado corriendo soluciones estándar que contengan a los analitos y los estándares internos. La ventaja de utilizar el método del estándar interno, es que por si alguna eventualidad la muestra con el estándar interno sufre alguna modificación, como por ejemplo que se concentre, entonces la concentración tanto de los analitos como del estándar interno cambiará en la misma proporción.

Una solución con seis hidrocarburos aromáticos policíclicos perdeuterados (ión molecular, m/z), naftaleno-d8 (136), acenafteno-d10 (164), fenantreno-d10 (188), pireno-d10 (212), criseno-d12 (240) y perileno-d12 (264), y escualeno (410) (Chemservices WestChester, PA) fue adicionada a cada fracción como estándar interno para cuantificar los HAP y n-alcanos, respectivamente. Los nitro-HAP fueron cuantificados por el método de estándar externo. Se realizaron las curvas de calibración para n-alcanos (2.5-95 $\mu\text{g/mL}$),

HAP (12.5-1600 ng/mL) y nitro-HAP (3.5-250 ng/mL) con el fin de determinar la linealidad en las respuestas del CG-EM.

5.8 Control de calidad

Con el objeto de asegurar la calidad de los resultados, blancos de campo (filtros de fibra de vidrio sin partículas) fueron colectados mensualmente en el sitio de muestreo. Los blancos de campo fueron transportados bajo las mismas condiciones que los filtros expuestos a la colecta de partículas desde el laboratorio hasta donde estaban los equipos, luego estos fueron regresados al laboratorio y se trataron como a las muestras. De igual forma se realizaron blancos para todo el procedimiento analítico, sin encontrar los compuestos considerados para este estudio. La recuperación de cada uno de los compuestos se calculó considerando la concentración adicionada a cada uno de los cuartos muestreados en su respectivo nivel y la hallada después del análisis. Los límites de detección (LD) y de cuantificación (LC) del método fueron calculados de acuerdo con **Caulcutt y Boddy (1983)** basado en las regresiones lineales ponderadas y tomando en cuenta las desviaciones estándar del intercepto para cada analito. Las concentraciones en el aire de los compuestos fueron corregidas por el porcentaje de recuperación.

5.9 Análisis estadístico

El análisis estadístico fue realizado con el paquete estadístico STATISTICA versión 6.1 (statsoft, Inc. OK, EUA). La linealidad de las curvas de regresión fue evaluada con ANOVA de una vía. El coeficiente de Pearson fue aplicado para observar la asociación lineal entre las respuestas y la cantidad de cada uno de los compuestos. El rango de correlación de Spearman se utilizó para observar las asociaciones entre PM₁₀, n-alcanos, HAP, nitro-HAP, contaminantes atmosféricos y parámetros meteorológicos.

Cuadro 6. Lista de los compuestos cuantificados

Compuesto	ión seleccionado
Heptadecano (C17)	240
Octadecano (C18)	254
Nonadecano (C19)	268
Eicosano (C20)	282
Heneicosano (C21)	296
Docosano (C22)	310
Tricosano (C23)	324
Tetracosano (C24)	338
Pentacosano (C25)	352
Hexacosano (C26)	366
Octacosano (C28)	380
Dotriacontano (C32)	450
Tetratriacontano (C34)	478
Fenantreno (Fen)	178
Fluoranteno (Flt)	202
Criseno (Cris)	228
Trifenileno (Trif)	228
Benzo[a]antraceno (BaA)	228
Reteno (Ret)	234
Benzo[e]pireno (BeP)	252
Benzo[a]pireno (BaP)	252
Benzo[b]fluoranteno (BbF)	252
Benzo[k]fluoranteno (BkF)	252
Benzo[j]fluoranteno (BjF)	252
Indeno[1,2,3-cd]pireno (IP)	276
Benzo[ghi]perileno (BghiP)	278
Dibenzo[a,h]antraceno (DahA)	278
Coroneno (Cor)	300
1,3-Dinitronaftaleno (1,3-DNNaf)	218
1,5-Dinitronaftaleno (1,5-DNNaf)	218
9-Nitroantraceno (9-NAnt)	223
3-Nitrofenantreno (3-NFen)	223
2-Nitrofluoranteno (2-NFlt)	247
3-Nitrofluoranteno (3-NFlt)	247

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 Concentraciones atmosféricas de las PM₁₀

Tal como se mencionó anteriormente las PM₁₀ están asociadas a efectos sobre la salud y al ambiente, de ahí la importancia de la evaluación continua de su concentración. Es indudable que durante los últimos años la concentración de éstas ha venido disminuyendo como consecuencia de las medidas que se han adoptado en muchos países.

Se realizaron veintinueve muestreos durante febrero y julio de 2004, en la **figura 16** se observa el comportamiento de las concentraciones atmosféricas de las PM₁₀ durante este período. La concentración promedio fue $47.3 \pm 14.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Ningún día rebasó la concentración máxima de $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ establecido por la norma oficial mexicana para 24 h (**NOM-025-SSA-1993**). Pero, si la comparamos con el valor máximo permitido de $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para 24 h en países de la Comunidad Europea como Italia por ejemplo (**Decreto del Ministerio de Italia 1994, en Cincinelli et al. 2003**), se observa que el 41 % de las concentraciones diarias estuvieron por encima (**Figura 16**). Cabe aclarar que la zona de estudio es una de las menos contaminadas de la ciudad en términos de partículas suspendidas, lo que sugiere que todavía se requiere mayor control de este contaminante con el objeto de minimizar los riesgos en salud de la población expuesta. Algunos trabajos han demostrado que partículas limpias, es decir partículas sin compuestos adsorbidos sobre su superficie (TiO₂ y carbón negro), pueden inducir cáncer de pulmón en ratas (**Pott y Heinrich 1990, Heinrich et al. 1993**). Hasta el momento no ha sido posible deducir si son las partículas o los compuestos adsorbidos a éstas las que causan cáncer de pulmón (**Camner et al. 1997**). **Pagano et al. (1996)** midieron la actividad mutagénica de material particulado urbano de diferentes diámetros y encontraron que la actividad mutagénica correlacionó inversamente con el tamaño de partícula. Los mismos autores concluyeron que la concentración de PM₁₀, como medida de la calidad del aire,

podría no ser muy representativa para la actividad mutagénica del material particulado.

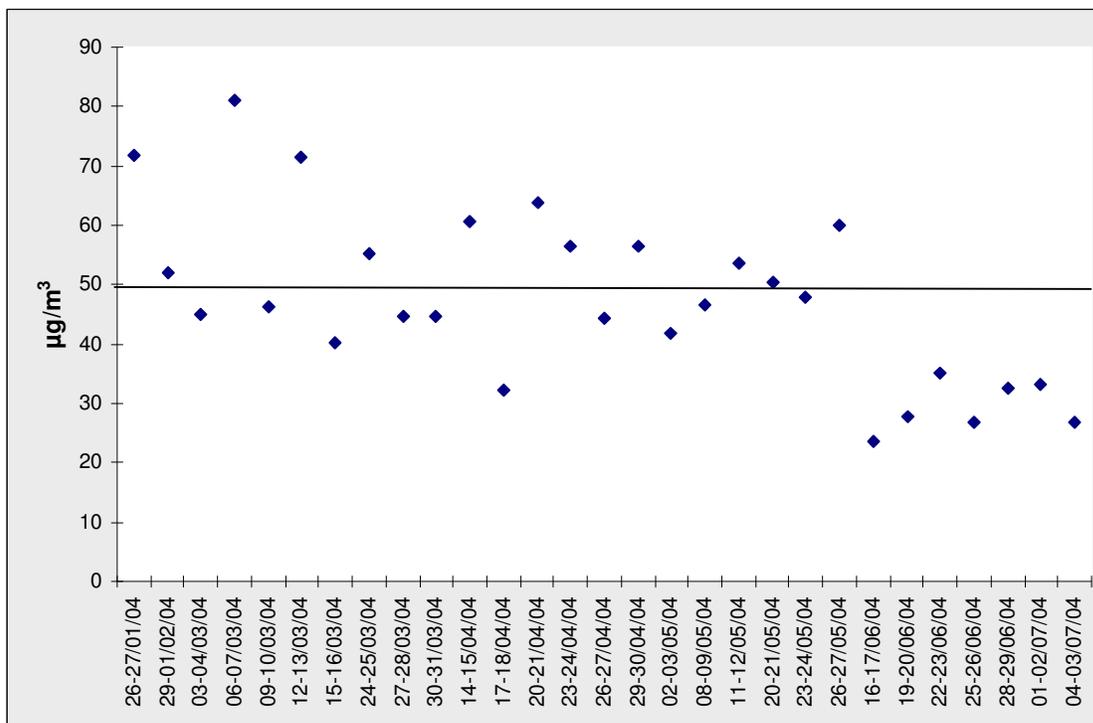


Figura16. Concentración de las PM_{10} durante el período de muestreo

Evidencias epidemiológicas indican que un aumento de $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en PM_{10} está asociado con un incremento de alrededor del 1 % de mortalidad (**WHO 2000**). A pesar de las controversias generadas en torno a las evidencias epidemiológicas (**Harrison 2000**), esta asociación continúa siendo aceptada por la mayor parte de las agencias de protección ambiental alrededor del mundo. La aplicación de este criterio resulta interesante, porque permite a los organismos gubernamentales establecer posibles mecanismos de disminución de este contaminante en el aire y a futuro podrían tener mayor control sobre algunas de las enfermedades ocasionadas por las exposiciones continuas.

El **cuadro 7** compara la concentración de PM_{10} en el CCA-UNAM y otros lugares del mundo. Las PM_{10} en este estudio representan aproximadamente la

mitad de lo observado en Providencia, Chile y Milán, Italia, todos ellos considerados como sitios urbanos. Sin embargo, superior a lo reportado por **Monn et al. (1995)** en Suiza, tanto en los sitios urbanos como rurales.

Marcazzan et al. (2001), establecieron que la mayor parte del material particulado en la atmósfera proviene de la resuspensión de partículas provenientes del suelo por efecto de los vientos, de las emisiones vehiculares y las generadas de los diversos procesos industriales en Milán, Italia. De igual forma encontraron que la concentración de partículas es mayor en invierno que en verano y esto lo explican por los diferentes episodios de inversión térmica, favoreciendo la acumulación de contaminantes en la parte baja de la atmósfera. Este mismo fenómeno fue observado por **Sienra et al. (2005)** en la ciudad de Providencia, Chile, al comparar las temporadas de invierno y primavera.

Si se analizan registros históricos de estudios realizados alrededor del mundo y en específico en la ciudad de México, se puede observar una tendencia a la disminución en la concentración de este contaminante. Sin embargo, hasta que no se pueda establecer exactamente el origen de la toxicidad del material particulado no se podría aseverar que la asociación entre partículas y toxicidad sea la única causa, puesto que en la atmósfera las partículas interactúan con otros contaminantes tales como, ozono, bióxido de azufre, óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono y tóxicos como el benceno, butadieno o hidrocarburos (**HEI 2002**).

Cuadro 7. Comparación de la concentración de PM_{10} en diferentes lugares del mundo

Lugar	Característica	PM_{10} , $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Suiza ¹	Zona suburbana y urbana, anual	10 y 33
Providencia, Chile ²	Zona urbana, 2 meses	96.8
Milán, Italia ³	Zona urbana, anual	85.5
CCA-UNAM	Zona suburbana	47.3

¹ Monn et al., (1995); ² Sienra et al., (2005); ³ Marcazzan et al., (2001)

6.2 Concentraciones atmosféricas de MOE

La materia orgánica extraída (MOE) es una fracción muy importante del aerosol atmosférico, este proviene de la emisión de fuentes primarias, pero también puede ser generada por reacciones secundarias ocurridas en la atmósfera bajo ciertas condiciones. Muchas investigaciones al respecto se han venido desarrollando en áreas urbanas alrededor del mundo, donde las emisiones orgánicas son elevadas lo que ha ocasionado efectos dramáticos sobre la calidad del aire (**Rogge et al. 1993a, Zheng et al. 2000, Alves et al. 2001**).

En la **figura 17** se observan las concentraciones estándar durante el período de estudio. El promedio para éste fue $5.9 \pm 2.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, aclarando que para este parámetro no existe una norma que establezca un valor de referencia. Este valor representó el 12.5 % de las PM_{10} ; es decir que el 87.5 % corresponde a material no extraído. Este valor es inferior al 38 % observado por **Legzdins et al. (1995)** en Hamilton (Canadá), al 32-34 % por **Alves et al. (2001)** en Aveiro, Anadia y Tabúa (Portugal) y al 10-40 % en zonas urbanas y 30-50 % en zonas rurales, reportado por **Chow et al. (1993, 1994)** en California, EUA. Pero es congruente con el 13.1 % encontrado por **Villalobos et al. (2006)** en la Ciudad de México (**Cuadro 8**).

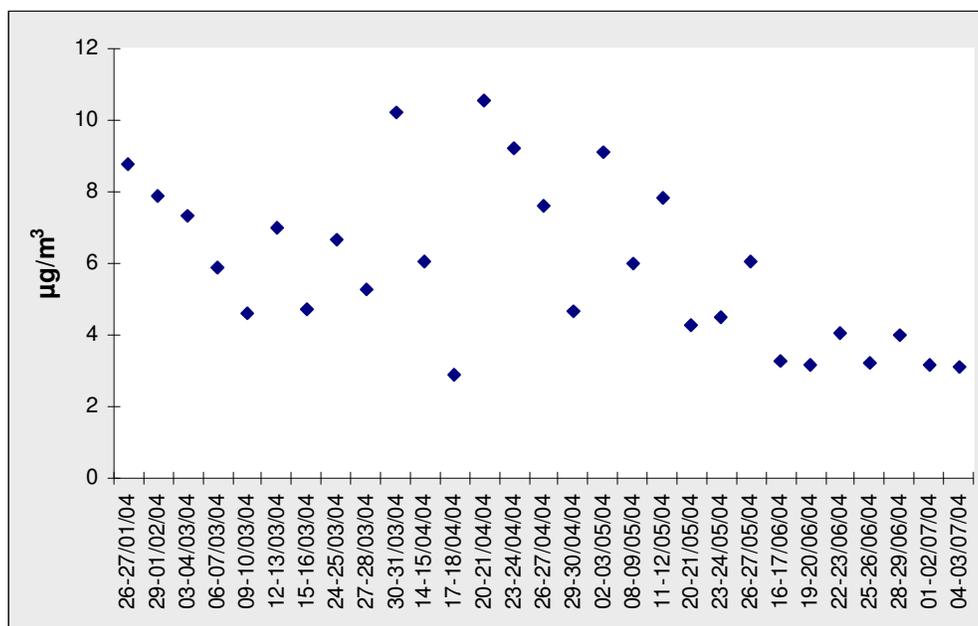


Figura 17. Concentración de la MOE durante el período de muestreo

Cuadro 8. Comparación de la MOE encontrada en el suroeste de la Ciudad de México de enero a julio de 2004 con otras ciudades del mundo

Lugar	Característica	% MOE
Hamilton, Canada ¹	Zona urbana	38
California, EUA ²	Zonas urbana y suburbana	10-40 % (urbana), 30-50 % (rural)
Aveiro, Anadia y Tabúa, Portugal ³	Zonas rurales, boscosas y cercanas a la costa	39-49 %
Suroeste de la Ciudad de México ⁴	Zona suburbana	13.1 %
Suroeste de la Ciudad de México	Zona suburbana	12.5 %

¹ Legzdins et al. (1995); ² Chow et al. (1993-1994); ³ Alves et al. (2001); ⁴ Villalobos-Pietrini et al. (2006)

Además de los efectos tóxicos que se le atribuyen a los compuestos orgánicos asociados a las partículas, diversos estudios han demostrado que también actúan sobre la visibilidad (**Sisler y Malm 1994**) inclusive más que los sulfatos (**Macias et al. 1981, Tombach et al. 1996**), también tienen efectos sobre el balance radiativo afectando el clima global (**Charlson et al. 1992**). Por otro lado, los compuestos orgánicos afectan la formación de núcleos de condensación en las

nubes, parece ser que por algunas propiedades como higroscopicidad, polaridad y solubilidad, aunque propiedades físicas tales como, tamaño, tensión superficial, carga y uniformidad también juegan un papel importante (**Cruz y Pandis 1997**).

6.3 Correlaciones entre PM₁₀, MOE y parámetros meteorológicos

Al correlacionar la concentración promedio de las PM₁₀ con la concentración promedio de la MOE, utilizando la correlación de rangos de *Spearman*, se obtuvo una ($r = 0.60$, $p < 0.05$), prácticamente igual al valor obtenido ($r = 0.61$) por **Kuo et al. (1998)** (**Figura 18**). Es decir que solo un 37 % de la varianza de la MOE es explicada por las PM₁₀, quedando sin comprender un 63 % de la dependencia existente entre MOE y PM₁₀. Lo que probablemente indica que existen otras variables que influyen en el comportamiento de éstas.

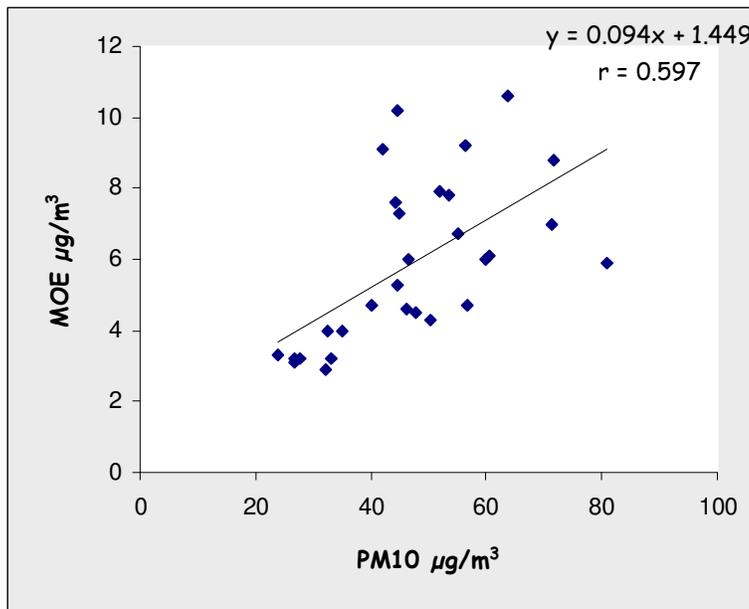


Figura 18. Correlación entre la concentración de las PM₁₀ y la concentración de la MOE

Con respecto a los parámetros meteorológicos, es bien conocido que estos inciden significativamente en el comportamiento de los contaminantes atmosféricos y durante mucho tiempo se les ha asociado con graves episodios de

contaminación (**Zheng y Fang 2000**). Por lo tanto, es importante considerar el efecto que estos tuvieron sobre los contaminantes considerados durante el período en que se desarrolló el estudio. En el **cuadro 9** se observan los promedios de los parámetros meteorológicos relacionados con las PM_{10} y la MOE.

Es de esperarse que la concentración de las PM_{10} disminuya con la velocidad del viento por ocasionar mayor ventilación en las zonas urbanas. A este respecto y en diferentes ciudades de Inglaterra durante la temporada de invierno se observó una clara correlación negativa entre la velocidad del viento y las PM_{10} ya que las bajas velocidades no pudieron alterar las condiciones de estancamiento de los contaminantes. Por el contrario, durante el verano ambas variables correlacionaron positivamente, sugiriendo un aporte de fuentes como el suelo por la resuspensión de las partículas (**Deacon et al. 1997**). Respecto a su relación con la velocidad del viento, **Tasai y Cheng (2004)** destacan que las bajas velocidades resultan en una menor mezcla vertical y horizontal de las masas de aire propiciando el estancamiento de los aerosoles, así como el crecimiento de los mismos a humedades altas, dando como resultado una relación inversa. En este estudio no se encontraron correlaciones significativas entre estas dos variables, lo que sugiere que la velocidad del viento explica muy poco la variación de las PM_{10} durante este período. De hecho, sus valores promedio oscilaron entre 0.83 y 2.11 m/s entre febrero y julio de 2004.

En el caso de la temperatura **Deacon et al. (1997)** señalan una correlación inversa con las PM_{10} durante el invierno y una correlación positiva durante el verano, aclarando que los días con mayores concentraciones de las PM_{10} son aquellos en que el amanecer fue más frío. Por otra parte, **Chaloulakou et al. (2003)** atribuyeron la relación positiva durante el verano debido al incremento de la actividad fotoquímica durante los días con mayor radiación solar, lo que origina la formación de aerosoles secundarios. En este estudio la correlación no fue significativa con la temperatura, lo que indica que ésta variable no favoreció totalmente la generación de aerosoles secundarios.

La correlación significativa negativa observada para PM₁₀ con humedad relativa (**Cuadro 10**), sugiere que la concentración de las PM₁₀ tiende a disminuir cuando la humedad incrementa, este fenómeno tiene que ver con la característica hidrofílica que poseen estas partículas en la atmósfera, las que aumentan de tamaño al encontrar cierto grado de sobresaturación de vapor de agua en el aire, lo que les permite sedimentarse y lógicamente influye en la disminución de las PM₁₀ en la atmósfera (**Weber et al. 2001**).

Cuadro 9. Valores promedio de los parámetros meteorológicos observados durante el período de muestreo

Fecha	Temperatura ° C	Humedad relativa HR	Dirección viento grados	Velocidad viento m/s
26-27/01/04	15	43	178	1.1
29-01/02/04	17	38	187	1.3
03-04/03/04	19	44	202	1.3
06-07/03/04	18	56	205	1.6
09-10/03/04	15	48	183	1.8
12-13/03/04	15	61	134	1.2
15-16/03/04	18	50	246	1.3
24-25/03/04	17	46	182	1.2
27-28/03/04	17	41	190	1.9
30-31/03/04	11	77	189	0.8
14-15/04/04	20	45	191	1.2
17-18/04/04	19	36	162	2.1
20-21/04/04	20	32	142	1.4
23-24/04/04	20	50	191	1.1
26-27/04/04	17	67	257	1.7
29-30/04/04	16	67	222	1.5
02-03/05/04	14	69	197	1.3
08-09/05/04	16	63	214	1.2
11-12/05/04	18	63	171	0.9
20-21/05/04	18	59	164	1.3
23-24/05/04	16	48	155	1.7
26-27/05/04	22	50	174	1.1
16-17/06/04	17	72	164	1
19-20/06/04	16	68	238	1.5
22-23/06/04	16	73	215	0.9
25-26/06/04	16	73	244	1.3
28-29/06/04	16	73	169	1
01-02/07/04	18	59	190	1.4
04-03/07/04	16	66	160	1.1

Cuadro 10. Correlaciones entre PM_{10} , MOE y parámetros meteorológicos ($n = 29$)

	Temp.	Hum. relativa	Vel. Viento	PM_{10}	MOE
Temp.	1.00				
Hum. relativa	-0.55	1.00			
Vel. Viento	0.15	-0.49	1.00		
PM_{10}	0.20	-0.44	-0.02	1.00	
MOE	-0.07	-0.25	-0.25	0.60	1.00

Temp.: temperatura, Hum. Relativa: humedad relativa, Vel. Viento: velocidad del viento. ($p < 0.05$)

Con respecto a las correlaciones observadas entre la MOE y parámetros meteorológicos **Viidanoja et al. (2002)** en Helsinki, Finlandia, encontraron una dependencia moderada negativa entre las concentraciones de carbón orgánico y la velocidad del viento, similar a lo observado en este estudio, aunque la correlación no fue significativa. Este comportamiento es muy similar al observado con las PM_{10} , y es consistente con la significancia encontrada entre PM_{10} y MOE.

En cuanto a la relación entre las concentraciones de la MOE con la temperatura, ésta fue negativa aunque no significativa. El comportamiento negativo se esperaba ya que a menor temperatura la volatilidad de los compuestos orgánicos que pueden absorberse a las partículas es menor, sin embargo con lo observado en este estudio no se puede concluir nada al respecto.

6.4 Correlaciones entre PM_{10} , MOE y gases inorgánicos

Los gases inorgánicos son utilizados como contaminantes criterio por el impacto que estos representan tanto para la salud como para el ambiente, los siguientes gases inorgánicos son considerados a nivel internacional como criterio: monóxido de carbono (CO), dióxido de azufre (SO_2), ozono (O_3), óxidos de nitrógeno (NO_x).

El monóxido de carbono (CO) es un gas incoloro e inodoro que en concentraciones altas puede ser letal. En la naturaleza se forma mediante la oxidación del metano, que es un gas común producido por la descomposición de la materia orgánica. La principal fuente antropogénica de CO es la quema

incompleta de combustibles como la gasolina. La exposición al monóxido de carbono puede exacerbar las enfermedades del corazón y del pulmón.

El dióxido de azufre (SO_2) es emitido por la quema de combustibles fósiles, en particular el carbón. Se ha denominado al dióxido de azufre como un contaminante que "pasa a través de" porque la cantidad emitida al aire es casi la misma cantidad presente en el combustible. Se ha encontrado que los óxidos de azufre perjudican el sistema respiratorio, especialmente de las personas que sufren de asma y bronquitis crónica. Los efectos empeoran cuando se combina con partículas o la humedad del aire. El efecto que causa mayor preocupación es la contribución de óxidos de azufre en la formación de lluvia ácida.

Los óxidos de nitrógeno (NO_x) se refieren a la combinación de óxido nítrico (NO) y dióxido de nitrógeno (NO_2). Las fuentes más comunes en la naturaleza son la descomposición bacteriana de nitratos orgánicos, los incendios forestales y la actividad volcánica. Las fuentes principales de emisión antropogénica son los escapes de los vehículos y la quema de combustibles fósiles. El dióxido de nitrógeno daña el sistema respiratorio porque es capaz de penetrar las regiones más profundas de los pulmones. Asimismo, contribuye a la formación de la lluvia ácida.

El ozono es considerado como un contaminante criterio y secundario. Se forma mediante una serie compleja de reacciones en la atmósfera. En términos sencillos, se forma de la reacción química entre el dióxido de nitrógeno (NO_2) y compuestos orgánicos volátiles (COVs) en presencia de la luz solar. El ozono es el principal componente del "smog" fotoquímico o niebla fotoquímica y causa efectos nocivos en seres humanos y plantas, la presencia de este contaminante está asociado con la reducción de la función pulmonar (**USEPA 1990**). Los valores de los gases inorgánicos fueron obtenidos de las bases de datos de la RAMA, correspondientes a la estación Pedregal, dado que es la más cercana al sitio de estudio. Las concentraciones se calcularon teniendo en cuenta el promedio por cada 24 h en los mismos días en que se realizaron las colectas en el CCA-UNAM.

Las correlaciones entre las PM_{10} con NO_x y O_3 fueron significativas, mientras que con CO y SO_2 no lo fueron (**Cuadro 11**). Se observó correlación significativa positiva entre NO_x con CO y SO_2 , en atmósferas urbanas estos gases son emitidos en gran parte por las emisiones vehiculares, lo que sugiere que estos compuestos pueden provenir de la misma fuente. Los coeficientes de correlación entre PM_{10} con O_3 , CO y SO_2 encontrados en este estudio fueron muy similares a los reportados por **Morawska et al. (1998)** en Brisbane, Australia (0.14, 0.32, 0.33 respectivamente), lo que sugiere posiblemente que en estos dos lugares las actividades antropogénicas son parecidas.

En relación a las PM_{10} y SO_2 , **Sharma et al. (2003)** encontraron en la ciudad de Kanpur, India bajas concentraciones de SO_2 , aunque en los sitios de muestreo existían fuentes de azufre provenientes principalmente de la combustión de diesel. Algo parecido se observó en el CCA-UNAM en donde las concentraciones promedio no excedieron las 0.06 ppm (partes por millón) durante el período de estudio. Dado que el SO_2 tiene una existencia corta en la atmósfera al ser oxidado a SO_4^{2-} , esto podría explicar la no correlación con las PM_{10} .

Chaloulakou et al. (2003) encontraron una correlación de 0.71 en Atenas, Grecia para las PM_{10} con CO . A este respecto concluyeron que las PM_{10} y CO junto con otros contaminantes atmosféricos primarios, indican la importancia de las emisiones vehiculares. Sin embargo, la no correlación determinada en este estudio, sugiere que en el CCA-UNAM, existen otro tipo de emisiones que predominan sobre estas.

La correlación significativa encontrada entre PM_{10} y O_3 , sugieren que reacciones químicas en la atmósfera son las responsables de la formación de contaminantes secundarios, o sea que posiblemente parte de la masa colectada de PM_{10} en el CCA-UNAM no es emitida directamente (**Villaseñor et al. 2003**).

No se observó correlación entre la MOE con NO_x , O_3 y CO , sugiriendo que probablemente las fuentes primarias provenientes de la quema de material vegetal puede ser un componente importante del aerosol seguido de aerosoles secundarios.

Cuadro 11. Correlaciones entre PM₁₀, MOE y gases inorgánicos(n = 29)

	PM10	MOE	NOx	O3	CO	SO2
PM10	1.00					
MOE	0.60	1.00				
NOx	0.46	0.33	1.00			
O3	0.36	0.20	-0.05	1.00		
CO	0.19	0.20	0.65	-0.25	1.00	
SO2	0.28	-0.09	0.37	-0.20	-0.13	1.00

p < 0.05

6.5 Evaluación del método analítico

6.5.1 Curvas de calibración

En el desarrollo de este proyecto se analizaron 13 n-alcanos, 14 HAP y 5 nitro-HAP. Los n-alcanos y los HAP fueron analizados en el modo de impacto electrónico (IE) y los nitro-HAP por ionización química negativa (IQN) utilizando el metano como gas reactivo. El **cuadro 12** muestra los coeficientes de determinación y de correlación de las curvas de calibración para cada de uno de los n-alcanos (2.5 a 95 ng/mL), calculados por el método de regresión pesada propuesta por **Caulcutt y Boddy (1983)**. El análisis de varianza fue significativo ($p < 0.001$) para todos los compuestos, lo que indica que el modelo propuesto es adecuado para la cuantificación de estos (**Figura 19**).

Cuadro 12. Coeficientes de determinación y de correlación para los *n*-alcanos (*n* = 5)

	Coeficiente determinación r^2	Coeficiente correlación r
C₁₇H₃₆	0.998	0.999
C₁₈H₃₈	0.993	0.997
C₁₉H₄₀	0.998	0.999
C₂₀H₄₂	0.999	1.000
C₂₁H₄₄	0.998	0.999
C₂₂H₄₆	0.998	0.999
C₂₃H₄₈	0.997	0.998
C₂₄H₅₀	0.996	0.998
C₂₅H₅₂	0.995	0.998
C₂₆H₅₄	0.995	0.997
C₂₈H₅₈	0.989	0.994
C₃₂H₆₆	0.979	0.989
C₃₄H₇₀	0.966	0.983

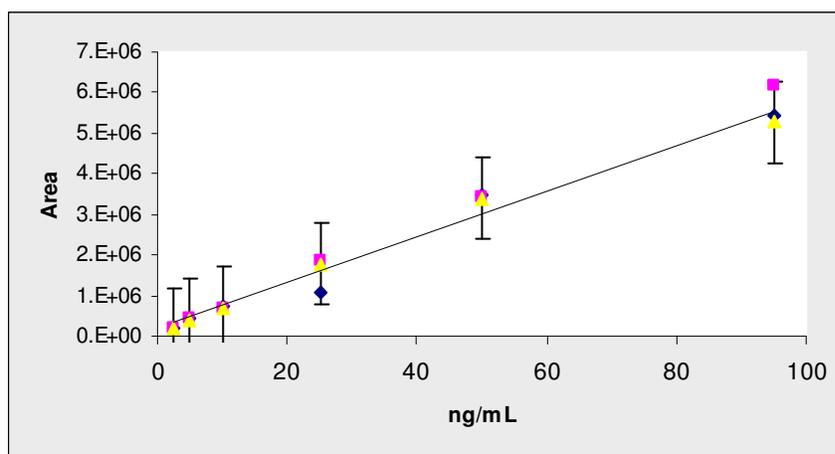


Figura 19. Curva de calibración para el octacosano tomado como ejemplo para los *n*-alcanos

El límite de detección del método osciló entre 0.5 (heptadecano) y 4.1 (octacosano) ng/m³. El límite de cuantificación del método estuvo entre 1.7 y 13.9 ng/m⁻³ (**Cuadro 13**).

Cuadro 13. Límites de detección y de cuantificación del método para los *n*-alcanos

	Límite de detección ng/m ³	Límite de cuantificación ng/m ³
C₁₇H₃₆	0.5	1.7
C₁₈H₃₈	1.1	3.6
C₁₉H₄₀	0.6	2.1
C₂₀H₄₂	0.9	2.9
C₂₁H₄₄	1.0	3.2
C₂₂H₄₆	1.7	5.7
C₂₃H₄₈	1.0	3.5
C₂₄H₅₀	0.5	1.7
C₂₅H₅₂	1.6	5.3
C₂₆H₅₄	1.9	6.3
C₂₈H₅₈	4.1	13.9
C₃₂H₆₆	2.6	8.5
C₃₄H₇₀	2.4	7.9

El **cuadro 14** muestra los coeficientes de determinación y de correlación para los HAP considerados (12.5-1600 ng/mL), teniendo en cuenta los mismos criterios utilizados en los alcanos para evaluar la linealidad, se concluye que el modelo seleccionado es adecuado para la cuantificación de los HAP.

Cuadro 14. Coeficientes de determinación y de correlación para los HAP (*n* = 10)

	Coeficiente determinación r^2	Coeficiente correlación r
Fen	0.999	0.999
Flt	0.998	0.999
Pir	1.000	1.000
Ret	1.000	1.000
BaA	1.000	1.000
Cri + Tri	0.998	0.999
BeP	0.999	1.000
BaP	0.995	0.998
BbkjF	1.000	1.000
IP	1.000	1.000
DahA	0.997	0.999
BghiP	1.000	1.000
Cor	1.000	1.000

El límite de detección del método osciló entre 0.004 y 0.04 ng/m³ para Ret y Cris + Trif, respectivamente y el de cuantificación entre 0.01 y 0.15 ng/m³ (**Cuadro 15**).

De la misma forma que para las dos familias anteriores, se analizaron los datos para los nitro-HAP. El **cuadro 16** muestra los coeficientes de determinación y de correlación (3.5-250 ng/mL).

Cuadro 15. Límites de detección y de cuantificación del método para los HAP

	Límite de detección ng/m ³	Límite de cuantificación ng/m ³
Fen	0.010	0.032
Fit	0.008	0.026
Pir	0.011	0.036
Ret	0.004	0.012
BaA	0.005	0.018
Cri+Tri	0.045	0.150
BeP	0.006	0.020
BaP	0.013	0.043
BbkjF	0.038	0.126
IP	0.012	0.039
DahA	0.031	0.104
BghiP	0.022	0.073
Cor	0.011	0.036

Cuadro 16. Coeficientes de determinación y de correlación para los nitro-HAP (n = 10)

	Coeficiente de determinación r ²	Coeficiente de correlación r
1,3 + 1,5 DNNaft	0.978	0.989
9-Nant	0.960	0.980
3-Nfen	0.969	0.985
2-NFit	0.964	0.982

El **cuadro 17** muestra los límites de detección y cuantificación del método, el primero osciló entre 0.013 (3-NFen) y 0.024 (1,3 + 1,5-DNNaft) ng/m³ y el segundo entre 0.03 y 0.08 ng/m³.

Cuadro 17. Límites de detección y cuantificación del método para los nitro-HAP

	Límite de detección ng/m ³	Límite de cuantificación ng/m ³
1,3+1,5-DNNaft	0.024	0.080
9-NAnt	0.020	0.066
3-NFen	0.012	0.041
2-NFit	0.018	0.059

6.5.2 Evaluación de la recuperación

Anteriormente se mencionó que en el análisis de las muestras ambientales se deben considerar fundamentalmente dos etapas, la detección y el tratamiento de la muestra. Sin embargo, antes de aplicar estas etapas es necesario evaluar la eficiencia de la metodología mediante el uso de materiales de referencia o el enriquecimiento de las matrices con estándares. Lo ideal sería tener materiales de referencia para todas las especies consideradas en un estudio, pero en la realidad es un poco complejo, ya sea porque no existen o en algunos casos los costos son elevados. Teniendo en cuenta estos argumentos, en este proyecto se propuso elaborar un esquema de enriquecimiento sobre filtros con partículas, de tal forma que pudiese reemplazar el uso de materiales de referencia para estudios posteriores. La adición de los compuestos orgánicos, se realizó a cuatro niveles de concentración sobre los filtros con partículas. Cabe destacar que no existe un protocolo para la adición. En nuestro caso, una vez que los filtros fueron muestreados, estos se enriquecieron y se dejaron estabilizar en la misma forma que un filtro no enriquecido (24 h). El rango de concentración para los n-alcanos osciló entre (4-10, 8-20, 16-40, 32-80 µg/mL), (100-156, 200-313, 400-625, 800-1250 ng/mL) para los HAP y (12-94, 24-188, 48-375, 96-750 ng/mL) para los nitro-HAP. En cada nivel se determinó la cantidad recuperada y se relacionó con la cantidad adicionada, utilizando el método de mínimos cuadrados se obtuvieron rectas de regresión en un intervalo de confianza del 95 % para analizar la linealidad. Coeficientes de correlación de Pearson (*r*) y el análisis de varianza

fueron usados para evaluar la linealidad de los rangos de concentración propuestos. Puesto que para todos los compuestos considerados los coeficientes de correlación fueron superiores a 0.950 ($p < 0.05$) y los interceptos (**b**) fueron estadísticamente iguales a cero, se puede aseverar que el método no presentó errores sistemáticos. Por otra parte, dado que el análisis de significancia para las pendientes (**m**), arrojó que todas eran significativas ($p < 0.05$) y el análisis de varianza fue significativo para todos los compuestos ($p < 0.05$), se puede concluir que los intervalos de concentración considerados son lineales, **cuadros 18,19 y 20**. Estos resultados sugieren que el esquema de enriquecimiento propuesto en este estudio, es viable en la ausencia de materiales de referencia.

Cuadro 18. Linealidad del método multinivel (cantidad recuperada vs cantidad inicial), *n*-alcanos

	r	m	b
C ₁₇ H ₃₆	0.995	0.2	-0.6
C ₁₈ H ₃₈	0.999	0.3	-0.5
C ₁₉ H ₄₀	0.999	0.4	-0.5
C ₂₀ H ₄₂	0.999	0.4	-0.6
C ₂₁ H ₄₄	0.999	0.5	-0.1
C ₂₂ H ₄₆	0.999	0.5	0.5
C ₂₃ H ₄₈	0.999	0.5	0.9
C ₂₄ H ₅₀	0.999	0.6	0.7
C ₂₅ H ₅₂	0.991	0.6	0.6
C ₂₆ H ₅₄	0.999	0.6	-3.9
C ₂₈ H ₅₈	0.987	0.7	-2.7
C ₃₂ H ₆₆	0.995	0.7	5.7
C ₃₄ H ₇₀	0.995	1.1	6.4

Coefficiente de correlación (*r*), pendiente (*m*), intercepto (*b*), nivel de significancia ($p < 0.05$)

Cuadro 19. Linealidad del método multinivel (cantidad recuperada vs cantidad inicial), HAP

	r	m	b
Fen	0.978	0.4	-88.7
Flt	0.999	0.8	-170.8
Pir	0.969	0.7	-89.1
Reteno	0.991	0.9	-12.8
BaA	0.999	0.8	-136.9
Cris + Trif	0.908	1.0	-349.3
BeP	0.999	1.1	7.7
BaP	0.999	0.8	-61.9
BbkjF	0.997	1.0	-246.2
IP	0.992	0.8	-298.5
DahA	0.990	0.7	-447.7
BghiP	0.972	0.8	-215.9
Cor	0.961	0.6	-148.1

Coeficiente de correlación (*r*), pendiente (*m*), intercepto (*b*), nivel de significancia ($p < 0.05$)

Cuadro 20. Linealidad del método multinivel (cantidad recuperada vs cantidad inicial), nitro-HAP

	r	m	b
1,3+1,5-Dinitronaftaleno	0.969	0.4	-208.7
9-Nitroantraceno	0.990	0.6	-31.5
3-Nitrofenantreno	0.962	1.0	-18.5
2-Nitrofluoranteno	0.972	0.6	-30.3

Coeficiente de correlación (*r*), pendiente (*m*), intercepto (*b*), nivel de significancia ($p < 0.05$)

Los porcentajes de recuperación encontrados para los n-alcenos oscilaron entre 36 y 121 % con coeficientes de variación (CV) menores a 34 %, con excepción del heptadecano, octadecano y tetracontano que presentaron variaciones cercanas a 40 % (**Cuadro 21**).

Cuadro 21. Porcentaje de recuperación y coeficiente de recuperación para los n-
alcanos (n = 11)

	% Rec	CV
C ₁₇ H ₃₆	36	43
C ₁₈ H ₃₈	56	44
C ₁₉ H ₄₀	61	33
C ₂₀ H ₄₂	67	34
C ₂₁ H ₄₄	79	33
C ₂₂ H ₄₆	86	32
C ₂₃ H ₄₈	92	30
C ₂₄ H ₅₀	94	25
C ₂₅ H ₅₂	90	23
C ₂₆ H ₅₄	78	20
C ₂₈ H ₅₈	77	12
C ₃₂ H ₆₆	121	28
C ₃₄ H ₇₀	100	44

% Rec: porcentaje de recuperación, CV: coeficiente de variación

En el caso de los HAP, el porcentaje de recuperación osciló entre 68 y 127 %, con CV cercanos a 30 %, a excepción del BaA y del Cor que estuvieron ligeramente arriba del 30 % (**Cuadro 22**). Para los nitro-HAP, el porcentaje de recuperación estuvo entre 36 y 80 %, el CV estuvo abajo del 30 % (**Cuadro 23**).

Para los HAP el método TO-13 propuesto por **EPA (1999b)** establece un rango entre 60 y 120 % en el porcentaje de recuperación cuando se utiliza material de referencia, lo que indica que el rango obtenido en este trabajo es aceptable. Para los n-alcanos y los nitro-HAP no existe un valor de referencia. Sin embargo, en diversos trabajos se han reportado porcentajes de recuperación similares a los encontrados en este estudio, por ejemplo **Swartz et al. 2003** reportaron eficiencias para los n-alcanos con un número de carbonos desde C₁₇ hasta C₃₄ entre 50 y 100 % con las más bajas recuperaciones para aquellos compuestos con bajo peso molecular, para los HAP, el rango osciló entre 80 % (Flt) y 105 % (DahA). Para los nitro-HAP **Bamford y Baker (2003)** encontraron valores de 52 % (1-nitronaftaleno-

d₇) y 60 % (9-nitroantraceno-d₉). Los amplios rangos de recuperación se deben a diversos factores entre ellos la extracción, el fraccionamiento en los cartuchos de EFS, reducción de volumen y el efecto de la matriz.

Cuadro 22. Porcentaje de recuperación y coeficiente de recuperación para los HAP (n = 11)

	% Rec	CV
Flt	68	27
Pir	86	28
Ret	93	15
BaA	85	33
Cris+ Trif	91	26
BeP	127	6
BaP	99	10
BbkF	113	7
IP	68	10
DahA	74	30
BghiP	81	29
Cor	52	31

% Rec: porcentaje de recuperación, CV: coeficiente de variación

Cuadro 23. Porcentaje de recuperación y coeficiente de recuperación para los nitro-HAP (n = 11)

	% Rec	CV
1,3+1,5-DNNaft	36	19
9-NAnt	46	23
3-Nfen	80	12
2-NFlt	56	11

% Rec: porcentaje de recuperación, CV: coeficiente de variación

6.5.3 Repetibilidad y reproducibilidad

Una vez que fue determinada la concentración en cada cuarto enriquecido, la repetibilidad para cada nivel de concentración fue evaluada dentro del mismo filtro, y la reproducibilidad entre los tres diferentes filtro de cada nivel, ambos parámetros se estimaron como la desviación estándar relativa o coeficiente de

variación (% CV), este cálculo considera el cociente de la desviación estándar de las cantidades determinadas sobre el promedio de las mismas ((desviación estándar / promedio)*100). Para los n-alcenos la repetibilidad estuvo por debajo del 10 % y la reproducibilidad por debajo del 30 %, en los HAP por debajo del 20 % la repetibilidad y 30 % para la reproducibilidad y para los nitro-HAP estuvo por debajo de 20 % para la repetibilidad y 32 % reproducibilidad. Para el análisis de HAP la Agencia de Protección Ambiental de EUA (EPA) propuso un máximo de variación del 30 %. Considerando la complejidad de la matriz y de los procedimientos para la obtención de los analitos, las variaciones obtenidas en nuestros resultados son aceptables si se tiene en cuenta el 30 % establecido por EPA. Sin embargo, para n-alcenos y nitro-HAP no existe un valor de referencia con el que se puedan comparar. Por otra parte, la metodología que se propuso en esta investigación no ha sido reportada antes, razón por la cual estos resultados podrían ser tomados en próximos trabajos, como un referente. Por último, si consideramos todos los procedimientos analíticos llevados a cabo para la obtención de los resultados, es de esperarse estas variaciones dada la inestabilidad que presentan algunos compuestos.

6.6 Concentración atmosférica de n-alcenos, HAP y nitro-HAP

Anteriormente se había mencionado que el estudio de la fracción orgánica de los aerosoles en atmósferas urbanas ha tomado interés debido a su complejidad y a los múltiples efectos sobre la salud y el ambiente. Su elucidación se ha convertido en todo un reto para la química analítica, pues son muchos los interferentes y fenómenos químicos y físicos que pueden ocurrir durante la colecta de las partículas y en los procesos de extracción e identificación. Cientos de compuestos han sido encontrados en las PM₁₀, algunos de ellos como los HAP y sus nitroderivados poseen propiedades mutagénicas y carcinogénicas (**Durant et al. 1996, Villalobos-Pietrini et al. 2007**), mientras otros como los hidrocarburos alifáticos (ej. los n-alcenos) no son tan tóxicos como los HAP y los nitro-HAP, pero pueden tener un efecto negativo sobre la salud humana (**Wang et al. 2006**), estos

son usados como marcadores de emisiones biogénicas o vehiculares (**Simoneit y Mazurek 1984, Kavouras et al. 1999**).

6.6.1 Concentración atmosférica de n-alcános

Las fuentes antropogénicas de n-alcános típicamente incluyen combustión de combustibles fósiles y madera. Las fuentes biogénicas incluyen partículas provenientes de plantas de cera y suspensión directa de polen, microorganismos e insectos (**Simoneit et al. 1977, Abas y Simoneit 1996**).

El rango de n-alcános identificados en este estudio fue de n-C₁₇ a n-C₃₄ átomos de carbón, lo que sugiere una mezcla de sustancias biogénicas y antropogénicas (**Abas y Simoneit 1996**). Cadenas < n-C₂₅ es característico de actividades humanas, mientras que > n-C₂₆ lo es para emisiones biogénicas, las cuales han sido identificadas como las mayores componentes de aerosoles colectados en atmósferas urbanas y rurales (**Simoneit 1989, Simoneit et al. 1990, Abas y Simoneit 1996**). La concentración promedio para el período de muestreo fue 99.04 ng/m³, muy parecida a la encontrada por **Marino et al. (2000)**, en Atenas, pero inferior al valor obtenido por **Kendall et al. (2001)** en Londres y **Wang et al. (2006)** en Nanjing, todos estos datos fueron obtenidos en zonas urbanas. El C₂₈ fue el más abundante seguido por C₂₄, C₃₄ y C₃₂. Las concentraciones medias de los n-alcános de bajo peso molecular (C₁₅-C₂₁) fueron menores que las de alto peso molecular (C₂₂-C₃₂), lo que indica que una fuente importante de los n-alcános en la zona de estudio, son las emisiones biogénicas.

Cadenas cortas < C₁₃ no fueron detectadas en este estudio probablemente debido a su alta volatilidad y por lo tanto la baja eficiencia en la colecta sobre los filtros. Es bien conocido que la volatilización de compuestos semivolátiles es una fuente significativa de los denominados “artifacts” negativos. La volatilización puede ocurrir debido al gradiente de presión dentro del equipo de muestreo o por las fluctuaciones en la temperatura (**Kavouras et al 1999**).

En la **figura 20** se muestra la distribución de n-alcamos contra el número de carbonos, se observa que es bimodal, con máximos en C₂₄ y C₂₈ lo que sugiere emisiones tanto antropogénicas como biogénicas (**Simoneit y Mazurek 1982, Sicre et al. 1987**). Estos resultados congruentes, puesto que Ciudad Universitaria posee una amplia vegetación.

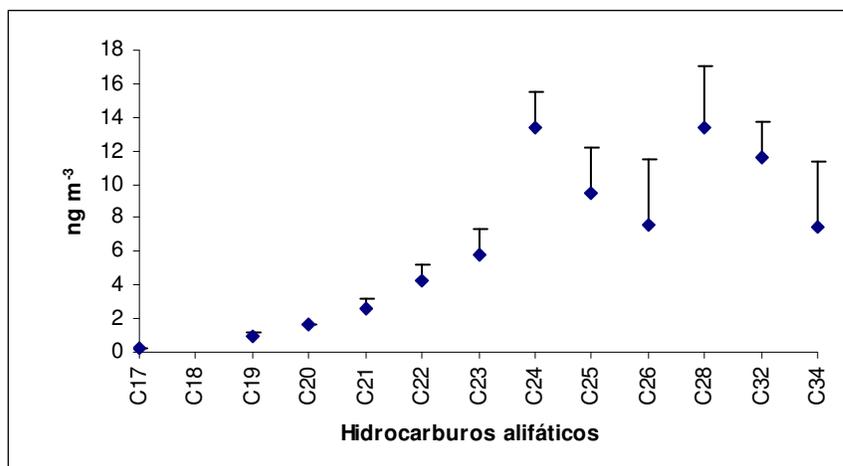


Figura 20. Distribución de los n-alcamos durante el período de muestreo

6.6.2 Concentración atmosférica de HAP

Las emisiones de los HAP en zonas urbanas, se derivan fundamentalmente de las actividades antropogénicas. El conocer los niveles de concentración es importante, dados los efectos que estos han expresado sobre las poblaciones expuestas. En el caso específico de la Ciudad de México, diversos estudios han determinado los niveles de concentración para ciertas zonas. Sin embargo, falta más información que conlleve a un mejor entendimiento de la contaminación atmosférica de esta gran zona urbana. Por tal motivo, los resultados obtenidos en este estudio están contribuyendo con dicho objetivo (**Marr et al. 2006, Villalobos-Pietrini et al. 2006**). En esta investigación se analizaron catorce HAP todos ellos en la fase particulada. Los compuestos más abundantes fueron aquellos con cinco y seis anillos, mientras que los menos abundantes fueron los de tres y cuatro, lo

cual concuerda con lo hallado por diversos autores (**Kiss et al. 1998, Yang et al. 1999, Schnelle-Kreis et al. 2001**), donde los HAP de mayor peso molecular se encuentran en la fase particulada debido a su menor presión de vapor con respecto a los de menor peso molecular hallados principalmente en la fase gaseosa (**Arey et al. 1986**). La presencia de Ret indicó incendios forestales alrededor del sitio de muestreo, ya que éste compuesto es un marcador de la quema de coníferas (**Ramdahl 1983**), las cuales representan una buena parte de toda la vegetación de Ciudad Universitaria. Los HAP más abundantes fueron Cor, IP, BghiP y BbKf, considerados como marcadores de emisiones de gasolina, lo que indica que en el CCA-UNAM las emisiones vehiculares son importantes (**Marr 1999**) (**Cuadro 24**).

Cuadro 24. Concentración promedio de HAP en PM_{10} en el CCA-UNAM, durante el período de muestreo

	ng/m ³	Desv. Estándar
Flt	0.2	0.02
Pir	0.16	0.03
Ret	0.03	0.01
BaA	0.18	0.07
Cris + Trif	0.24	0.05
B(e)P	0.37	0.06
B(a)P	0.32	0.07
BbKf	0.74	0.13
IP	0.67	0.13
DahA	0.07	0.06
BghiP	0.87	0.17
Cor	1.25	0.27

La concentración promedio del total de HAP ($\sum HAP_{n=14}$) encontrados durante este período fue de 5.1 ng/m³. Este valor fue inferior al obtenido por **Wang et al. (2006)** con 59.0 ng/m³, en Nanjing, China, en la zona urbana ($\sum HAP_{n=10}$), y al reportado por **Re-Poppi y Silva (2004)** con 21.05 ng/m³ en Campo Grande, Brasil, en zona urbana rodeada de poca vegetación ($\sum HAP_{n=15}$). El **cuadro 25** muestra que en nuestro estudio el total de HAP fue inferior al observado en otros lugares considerados como grandes zonas urbanas, sin

embargo, el CCA-UNAM está rodeado por mucha vegetación, esto podría explicar la baja concentración de los HAP durante la temporada de estudio.

Cuadro 25. Comparación de las concentraciones atmosféricas de los HAP (ng/m^3) con otras ciudades del mundo

	Liwan ¹	Napoles ²	Santiago ³	Seoul ⁴	Este estudio
	(China)	(Italia)	(Chile)	(Korea)	
Fen	0.79	0.93	1.9	1.46	-
Flt	0.73	1.44	1.6	2.27	0.2
Pir	-	-	-	-	0.16
Ret	0.09	-	-	-	0.03
BaA	1.34	1.57	2.45	1.82	0.18
Cris + Tri	3.67	2.47	2.25	2.78	0.24
BeP	5.86	-	-	-	0.37
BaP	5.61	2.21	4.02	2.55	0.32
BbkF	2.96	5.68	3.19	4.89	0.74
IP	7.81	3.73	9.90	3.59	0.67
DahA	4.25	-	2.93	-	0.07
BghiP	12.79	7.11	22.33	3.21	0.87
Cor	3.22	-	-	-	1.25
Total	49.12	25.14	50.67	25.55	5.10

¹Bi et al. (2002). Liwan, China. Sitio A: a nivel del suelo, promedio de once muestras, zona urbana. Sitio B: 25 m arriba del nivel suelo, promedio once muestras, 12-18 abril y 12-14 julio de 2001, zona urbana.

²Caricchia et al. (1999). Nápoles, Italia. Sitio 1: promedio de veintiuna muestras, 24-30 septiembre de 1996; 26 febrero-04 marzo de 1997; 25 junio-01 julio de 1997, zona urbana.

³Romero et al. (2002). Santiago de Chile, Chile: promedio de cuatro muestras, 12 agosto-26 septiembre de 1993, zona urbana.

⁴Park et al. (2002). Seoul, Corea: número de muestras no especificado, 29-octubre-07 noviembre de 1998; 20 febrero-01 marzo de 1999; 31 mayo-09 junio de 1999; 11-17 septiembre de 1999; 27 noviembre-09 diciembre de 1999, zona urbana.

6.6.2.1 Degradación fotoquímica de los HAP

La degradación fotoquímica de los HAP en la atmósfera puede obtenerse por la comparación entre las cantidades relativas de BaP y BeP. El tiempo de vida media del BaP bajo condiciones simuladas de radiación solar es de aproximadamente 5.3 h, mientras el BeP es relativamente más estable a la

fotólisis con 21.1 h (**Panther et al. 1999**). Las concentraciones absolutas de BeP para todas las muestras fueron mayores que para el BaP (BeP/BaP = 1.15), lo que indica que algún grado de degradación fotoquímica está ocurriendo en el sitio de estudio (**Nielsen et al. 1984**), y esto se podrá comprobar más adelante con los resultados obtenidos para los nitro-HAP. Adicionalmente, las correlaciones negativas significativas obtenidas con Pir, BaA y (Cris + Tri) reafirman lo observado para la relación entre la relación (BeP/BaP). (**Cuadro 26**).

Cuadro 26. Correlación entre la radiación solar y la concentración total de los HAP promedio en el período de muestreo (n = 11)

	Fen	Flt	Pir	Ret	BaA	Cris	BeP	BaP	Per	BbkjF	IP	BghiP	Cor
Radiación UV	-0,12	0,17	-0,71	0,06	-0,65	-0,81	-0,43	-0,45	0,12	-0,42	-0,06	-0,58	-0,51

p < 0.05

6.6.2.2 Potencia carcinogénica equivalente al BaP

La Agencia Internacional en Investigaciones sobre el Cáncer (**IARC 1998a**) ha establecido al BaP como uno de los HAP más mutagénicos. El valor promedio de este HAP en nuestro estudio fue igual a 0.32 ng/m³, superior a 0.26 ng/m³ encontrado por **Re-Poppi y Silva (2004)** en Campo Grande, Brasil y casi diez veces menor a los 5.75 ng/m³ obtenido por **Wang et al. (2006)** en Nanjing, China.

Sin embargo, el BaP no es un buen indicador del potencial carcinogénico para evaluar el riesgo a la salud debido a que se descompone fácilmente por efecto de la radiación solar o por la reacción con los oxidantes atmosféricos (**Muller et al. 1998**), lo que podría llevar a subestimar el poder carcinogénico de dicho compuesto. Por tal razón, **Cecinato et al. (1998)** sugirieron un índice equivalente al BaP (BaPE), que trata de parametrizar el riesgo para la salud humana de los HAP presentes en el aerosol. Este índice se basa en las potencias carcinogénicas y en las concentraciones relativas al BaP de seis HAP: BaA, BbF, BkF, BjF, DBahA, IP, clasificados como “probablemente” o “posiblemente” carcinogénicos en humanos por la Agencia Internacional en Investigaciones sobre el Cáncer (**IARC 1998a**) y calculado de la siguiente forma:

$$\text{BaPE} = \text{BaA} \times 0.06 + \text{BF} \times 0.07 + \text{BaP} + \text{DBaA} \times 0.6 + \text{IP} \times 0.08$$

BF: incluye los isómeros del benzofluoranteno.

El valor de BaPE calculado en este trabajo fue 0.48 ng/m^3 , inferior a 9.3 ng/m^3 encontrado en Nanjing, China (**Wang et al. 2006**), a 0.64 ng/m^3 en Hong Kong, China (**Zheng y Fang 2000**) y a 1.50 ng/m^3 en Florencia, Italia (**Lodovici et al. 2003**). La característica común en dichos lugares es la alta incidencia vehicular. Estos seis HAP representan el 52 % del total de los HAP analizados en nuestro estudio, superior al 38 % encontrado por **Mantis et al. (2005)** en Atenas, Grecia y al 41 % en una zona urbana de Santiago de Chile, Chile (**Romero et al. 2002**). Al analizar estos porcentajes se puede inferir que en estos lugares están predominando los HAP de alto peso molecular lo que implica que las emisiones vehiculares son una fuente relevante de dichos compuestos y representan un alto riesgo para la salud humana, dada su alta toxicidad. Por otra parte, los porcentajes restantes posiblemente están vinculados a los compuestos más volátiles, si se tiene en cuenta que en estos trabajos sólo se consideró la fase particulada. **Allen et al. (1996)**, demostraron que los HAP de alto peso molecular se encuentran en las partículas más pequeñas mientras que los más ligeros están asociados a las partículas más grandes, lo que representa un alto riesgo para la salud, si consideramos que las partículas más pequeñas son las que mayor grado de penetración tienen en el tracto respiratorio. Basado en las correlaciones entre PM_{10} , la MOE, la humedad relativa y la concentración de HAP desde tres hasta seis anillos, **Villalobos-Pietrini et al. (2006)**, observaron el mismo fenómeno en la misma zona de estudio.

6.6.2.3 Posibles fuentes de los HAP

Dada la variabilidad en la concentración de los HAP emitidos a la atmósfera, a menudo son utilizadas relaciones entre éstos con el objeto de aproximarse a la posible fuente (**Kendall et al. 2001**). Sin embargo, estas deben ser usadas con cierta precaución dado que algunas veces se dificulta la discriminación entre estos compuestos, si se tiene en cuenta la reactividad de algunos de los HAP con especies tales como NO_x , O_3 , etc. (**Mantis et al. 2005**).

Varios trabajos han demostrado que algunos HAP son originados usualmente por las siguientes fuentes de combustión: Flt, Pir, BghiP, IP de la gasolina, Flt, Pir, IP, BbjkF, BeP del diesel, Pir, BghiP, del gas licuado del petróleo y keroseno (**Miguel et al. 1998, Marr et al. 1999, Kulkarini y Venkataraman 2000**). Una proporción de BaP/BghiP cercana a 0.6 indica la presencia de tráfico vehicular (**Pandey et al. 1999**). Esto junto con la relación IP/BghiP podría ayudar a encontrar las fuentes del tráfico. Un trabajo realizado en Italia (**Caricchia et al. 1999**) mostró que la relación IP/BghiP para motores a gasolina y diesel fue 0.40 y 1.0, respectivamente. En este estudio, el valor para la relación BaP/BghiP fue 0.40 y para IP/BghiP fue 0.71, lo que sugiere que proporciones casi equivalentes de HAP fueron contribuidas por emisiones de gasolina y diesel (**Cuadro 27**). Resultados similares fueron encontrados en diferentes zonas urbanas (**Harrison et al. 1996, Odabasi et al. 1999**).

Li y Kamens (1993) propusieron la relación BghiP/IP para las emisiones ocasionadas por la quema de madera, el valor reportado por ellos fue (0.80) el cual es casi similar al encontrado en este trabajo (0.83), lo que puede ser confirmado por la presencia de reteno, ya que este es considerado como un marcador de la combustión de madera (**Ramdahl 1983**).

Para complementar el estudio de las posibles fuentes, se realizaron intercorrelaciones entre todos los HAP estudiados (**Cuadro 28**). Se encontró que los HAP, particularmente los que están asociados a la fase particulada tienen coeficientes de correlación significativos con valores de (r) que oscilaron entre

0.63 y 0.95. Esto sugiere que los HAP probablemente provienen de fuentes similares. Con excepción del fenantreno el cual está asociado fundamentalmente a la fase gaseosa, y Ret, BaA y DahA a la fase particulada, en el caso de estos últimos probablemente se debió a las altas incertidumbres estadísticas presentes a bajas concentraciones (cerca del límite de detección) encontradas en las muestras durante el período de estudio.

Cuadro 27. Relaciones de diagnóstico de los HAP

Lugar	BaP/BghiP	IP/BghiP	
Seoul, Corea	0.79	1.12	Park et al. 2002
Bangkok, Tailandia	0.65	0.47	Kim Oanh et al. 2000
Hong Kong	0.63	1.00	Panther et al. 1999
Nápoles, Italia	0.31	0.52	Caricchia et al. 1999
Bhilai, India	0.54	0.87	Pandey et al. 1999
Copenhague, Dinamarca	0.55	0.56	Nielsen et al. 1996
Birmingham, Reino Unido	0.36	0.89	Smith y Harrison 1996
CCA-UNAM	0.40	0.71	Este estudio

^aManoli et al. (2004), ^bRogge et al. (1993a), ^cLi y Kamens (1993), ^dKhalili et al. (1995), ^eHagemann et al. (1982) ^fGogou et al. (1996), ^gOda et al. (2001).

6.6.3 Concentración atmosférica de nitro-HAP

En capítulos anteriores se mencionó sobre la importancia del estudio del extracto orgánico obtenido de las PM₁₀, dado que algunos compuestos han demostrado tener efectos mutagénicos sobre las poblaciones expuestas. En el caso específico de los nitro-HAP, los cuales han expresado mayores efectos que sus homólogos los HAP se ha centrado la atención en los últimos años. Así mismo, se dijo que los nitro-HAP pueden ser originados tanto por emisiones vehiculares como por reacciones atmosféricas, como es el caso del 2-NFlt. Por tal motivo, los resultados observados en este estudio son de suma importancia, ya que nos darán una idea las posibles fuentes de estos compuestos y de sus niveles de concentración.

La concentración total promedio de los nitro-HAP en este período fue 350 pg/m^3 , catorce veces menor que la cantidad de HAP. Los compuestos más abundantes fueron 1,3+1,5-DNNaf ($150 \pm 90 \text{ pg/m}^3$), 2-NFlt ($120 \pm 40 \text{ pg/m}^3$) y 9-NAnt ($60 \pm 40 \text{ pg/m}^3$) (**Cuadro 29**). Cabe destacar que para la zona de estudio no se había reportado anteriormente el 2-NFlt, lo que es muy relevante si consideramos su alto nivel de mutagenicidad (**Busby et al. 1997**). No así, para el 9-NAnt el cual fue reportado para el año 1998 con una concentración promedio anual de 48.1 pg/m^3 , en el mismo sitio de estudio (**Hernández-Mena 2005**). Los resultados que se muestran en el cuadro, sugieren que los nitro-HAP con pesos moleculares de 247 g/mol (derivados de fluoranteno y pireno) junto con 9-NAnt están asociados con las aeropartículas (**Feilberg et al. 2001**). **Paputa-Peck et al. (1983)**, **Pitts et al. (1982)** y **Ciccioli et al. (1989)**; observaron que las emisiones de diesel producen 3-NFlt, 9-NAnt y 2-NFI, sin embargo, 9-NAnt también puede ser formado por reacciones heterogéneas entre el antraceno y agentes nitrantes adsorbidos en las partículas atmosféricas sobre todo en zonas suburbanas (**Feilberg et al. 2001**) y en los filtros.

Cuadro 28. Correlación entre HAP (n =11)

	Fen	Flt	Pir	Ret	B(a)A	Cris + Trif	B(e)P	B(a)P	Per	BbkF	IP	DahA	BghiP	Cor
Fen	1.00													
Flt	-0.49	1.00												
Pir	-0.42	0.95	1.00											
Ret	-0.25	0.01	-0.07	1.00										
B(a)A	-0.10	0.14	0.04	-0.21	1.00									
Cris + Trif	-0.39	0.92	0.82	0.08	0.33	1.00								
B(e)P	-0.37	0.78	0.84	-0.13	0.33	0.79	1.00							
B(a)P	-0.29	0.69	0.76	-0.05	0.27	0.63	0.86	1.00						
Per	-0.36	0.43	0.45	0.12	-0.24	0.40	0.23	0.11	1.00					
BbkF	-0.37	0.83	0.81	-0.05	0.41	0.90	0.95	0.80	0.15	1.00				
IP	-0.35	0.69	0.77	0.02	0.09	0.66	0.87	0.93	0.07	0.83	1.00			
DahA	-0.13	0.39	0.23	0.56	-0.11	0.57	0.07	-0.08	0.54	0.24	0.00	1.00		
BghiP	-0.38	0.70	0.81	0.07	-0.01	0.65	0.87	0.86	0.28	0.79	0.95	0.11	1.00	
Cor	-0.37	0.70	0.74	0.34	-0.11	0.73	0.73	0.72	0.35	0.74	0.85	0.46	0.91	1.00

$p < 0.05$

La presencia de 2-NFlt es atribuida exclusivamente a la formación atmosférica (**Nielsen 1984**), de las reacciones en fase gaseosa del fluoranteno con radicales OH durante el día, y con radicales NO₃ en la noche en presencia de óxidos de nitrógeno (NO_x) (**Arey et al. 1986, Pitts 1987, Atkinson et al. 1990**), mientras el 3-NFlt es emitido de la combustión incompleta (**Atkinson et al. 1990**) y generalmente formado por reacciones de nitración electrofílica en presencia de NO₂ (**Nielsen 1984**). En el presente trabajo, este último no fue detectado. Por lo tanto, se puede decir que en la zona de estudio, las posibles fuentes de nitro-HAP son las reacciones atmosféricas seguidas por las emisiones diesel, considerando que el segundo y tercer nitro-HAP más abundantes fueron 2-NFlt y 9-NAnt.

Cuadro 29. Concentración promedio de nitro-HAP durante el período de muestreo

	pg/m ³	desv est
1,3-1,5-DNNaft	150	90
9-NAnt	60	40
3-NFen	20	10
2-NFlt	120	40

El **cuadro 30** compara las concentraciones atmosféricas de dos nitro-HAP analizados en nuestro estudio con otros registrados en diferentes zonas del mundo. El valor determinado para el 2-NFlt en el CCA-UNAM fue aproximadamente la mitad de lo reportado en Milán, Italia (**Cecinato 2003**), Birmingham, Reino Unido (**Dimashki 2000**) y Damasco, Siria (**Dimashki 2000**). Mientras el 9-nitroantraceno fue muy similar a lo encontrado en Copenhague, Dinamarca (**Feilberg et al. 2001**), Baltimore, EUA (**Bamford y Baker 2003**). La concentración de los nitro-HAP puede variar de acuerdo a la extensión de la urbanización. Dichas diferencias pueden ser debidas a reacciones atmosféricas (**Feilberg et al. 2001**) frecuentemente llevadas a cabo en zonas rurales y suburbanas debido a largos tiempos de exposición a precursores en las masas de aire. Los muestreos en Birmingham, Milán, Copenhague, Baltimore, Roma y

Damasco fueron realizados en zonas urbanas dentro de la Ciudad, mientras que en Riso, Fort Meade y CCA-UNAM fueron llevados a cabo en zonas suburbanas. Esto podría explicar las diferencias encontradas entre los sitios comparados.

Cuadro 30. Concentraciones atmosféricas de algunos nitro-HAP en otras ciudades del mundo (pg/ m³)

	Milán ¹ (Italia)	Dinamarca ²	Baltimore, MD(EUA) ³	Fort Meade, MD (EUA) ³	Birmingham ⁴ (Reino Unido)	Roma ⁵ (Italia)	Damasco ⁴ (Siria)	CCA-UNAM
9-NAnt	84	63 ^a , 30 ^b	64 ^c , 53 ^d	46 ^e , 15 ^f	187	n.a.	206	60
2-NFlt	224	91 ^a , 60 ^b	60 ^c , 99 ^d	49 ^e , 28 ^f	221	470	243	120

^a – Copenhage, ^b – Riso, ^c Baltimore_ invierno, ^d Baltimore – verano, ^e Fort Meade_winter, ^f Fort Meade_summer, n.d. – no disponible o no medido.

¹ -Cecinato, 2003. Milán, Italia: Centro de la ciudad, fase particulada, Noviembre 2000-Octubre 2001, número de muestras no especificado.

²^a-Feilberg, 2001. Copenhage, Dinamarca: promedio de veinte muestras, en invierno-primavera 1996, sitio urbano.

²^b-Feilberg, 2001. Riso, Dinamarca: promedio de catorce muestras, Febrero 1998-Febrero 1999, sitio suburbano.

³^c-Bamford y Baker, 2003. Baltimore, EUA: promedio de cuatro muestras, Enero 2001, sitio urbano.

³^d-Bamford y Baker, 2003. Baltimore, EUA: promedio de cinco muestras, Julio 2001, sitio urbano.

³^e- Bamford y Baker, 2003. Fort Meade, EUA: promedio de cuatro muestras, Enero 2001, sitio suburbano.

³^f- Bamford y Baker, 2003. Fort Meade, EUA: promedio de cuatro muestras, Julio 2001, sitio suburbano.

⁴-Dimashki et al., 2000. Birmingham, UK: promedio de veinticinco muestras, 09 Noviembre 1995-19 Febrero 1996, sitio urbano.

⁴- Dimashki et al., 2000. Damasco, Siria: promedio de diecinueve muestras, Enero-Febrero, 1994 – Enero-Marzo, 1995, sitio urbano.

⁵-Ciccioli et al., 1996. Roma, Italia: promedio de siete muestras, 13-20 Septiembre, 1991, sitio urbano.

CCA-UNAM, Mexico: promedio de once muestras, 29 Febrero-30 Abril, 2004 sitio suburbano

6.6.3.1 Separación entre 2-NFlt y 3-NFlt

Dada la mutagenicidad del 2-NFlt, fue necesario reinyectar las muestras ya que en la columna 5 % polidimetil siloxano, 2-NFlt y 3-NFlt coeluyen. La separación fue posible utilizando una columna de 30 m x 0.25 mm d.i x 0.25 μ m de espesor de capa al 50 % difenil-metilpolisiloxano Zebron 7-HG-G004-11. En el pasado, hubo confusiones en la separación cromatográfica de estos dos isómeros. **Ramdahl et al. (1985)** desarrollaron un método para distinguir entre un compuesto y otro usando una columna de 57 m DB-5 en vez de la columna de 30 m utilizada por muchos investigadores. La aplicación del método ha mostrado que en la atmósfera el 2-NFlt es el más abundante de los dos isómeros (**Bamford y Baker 2003**). Por ejemplo, la cantidad medida de 3-NFlt por **Nielsen et al. (1984)** y la determinada en material de referencia estándar (**Wise 1985**) fueron probadas más tarde para 2-NFlt y se confirmó que se trataba de este último compuesto. Por lo tanto cuando se realice el análisis de nitro-HAP es absolutamente necesario estar seguro de que el método es capaz de distinguir estos dos isómeros, ya que desde el punto de vista ambiental tienen orígenes y efectos sobre la salud muy diferentes.

Inicialmente, las muestras de nitro-HAP obtenidas en este estudio, fueron analizadas en una columna de 30 m x 0.25 mm d.i x 0.25 μ m al 5 % fenilo, 95 % poli-dimetilsiloxano, con el siguiente programa de temperatura: isoterma 60 ° C por 10 min., 5 ° C/min. hasta 300 ° C durante 10 min., bajo estas condiciones se separaron todos los compuestos considerados y se identificó el 3-NFlt. Para confirmar de cual se trataba, las muestras fueron re-analizadas en la columna 30 m x 0.25 mm d.i x 0.25 μ m de espesor de capa al 50 % difenil-metilpolisiloxano con el mismo programa de temperatura y se confirmó que se trataba de 2-NFlt (**Figura 21**).

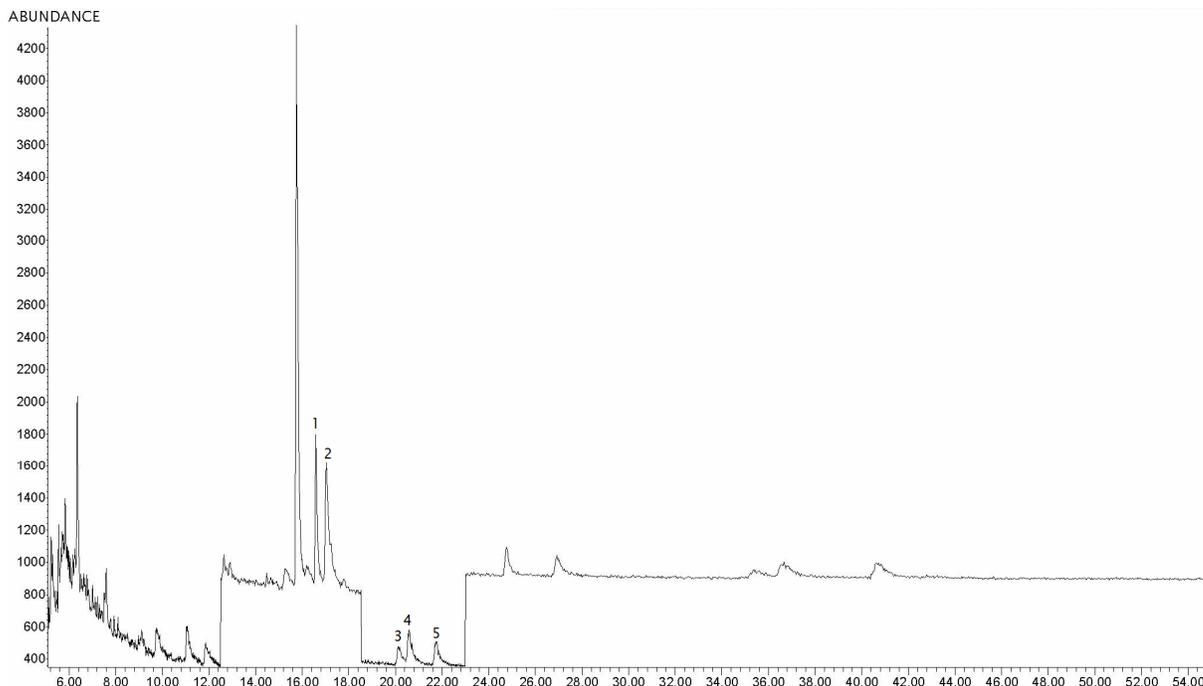


Figura 21 .Separación entre 2-NFlt y 3-NFlt: 1. 9-nitroantraceno, 2. 3-nitrofenantreno, 3. 2-nitrofluoranteno, 4. 3-nitrofluoranteno, 5. 1-nitropireno

6.7 Correlaciones entre los n-alcenos, HAP, nitro-HAP con parámetros meteorológicos y gases inorgánicos

Se sabe que el movimiento de masas de aire es uno de los factores meteorológicos que más influye sobre la dispersión de los contaminantes en la atmósfera. Por ello, la velocidad y dirección del viento tienen un efecto significativo sobre el contenido de compuestos orgánicos asociados a las aeropartículas (**Lee y Jones 1999**). Por su parte, la temperatura influye sobre la distribución de los compuestos orgánicos entre la fase gaseosa y la fase particulada.

El utilizar correlaciones entre las variables antes mencionadas con las concentraciones de los compuestos orgánicos, es importante ya que pueden ayudar en la identificación de posibles fuentes de los compuestos y también proveer elementos que permitan explicar algunos fenómenos que ocurren en la atmósfera. Por tal motivo, se realizó una matriz de correlaciones entre las concentraciones promedio de n-alcenos, HAP y nitro-HAP con parámetros meteorológicos y gases inorgánicos (**Cuadro 31**).

La concentración promedio de los HAP no correlacionó significativamente con la concentración promedio de PM_{10} . Resultados similares fueron observados por **Villalobos-Pietrini et al. (2006)** y **Bi et al. (2002)**. Estos últimos concluyeron que las PM_{10} no son un buen indicador apropiado para los HAP en la atmósfera.

En el caso de los nitro-HAP, **Bamford y Baker (2003)** no observaron correlaciones significativas entre esta familia de compuestos y las PM_{10} . Sin embargo, en este estudio las correlaciones entre las PM_{10} y la concentración de nitro-HAP, 9-NAnt y 2-NFlt fue significativa, lo que implica que la principal fuente de 9-NAnt es la formación atmosférica por las reacciones heterogéneas de agentes nitrantes con antraceno (asociado con los aerosoles) y no vía reacciones en fase gaseosa. Lo que sugiere que la masa del aerosol secundario es producida fotoquímicamente, análoga a la formación y condensación de 2-NFlt (**Feilberg et al. 2001**).

IP y BghiP correlacionaron significativamente con la concentración de CO, lo que indica la influencia de emisiones vehiculares como la principal fuente de estos compuestos en el CCA-UNAM, resultados similares fueron reportados por **Lodovici et al. (2003)** y **Schnelle-Kreis et al. (2001)**.

Una fuerte correlación positiva fue observada entre la concentración total promedio de los n-alcanos con la humedad relativa, lo que sugiere que este grupo de compuestos posee características hidrofílicas una vez asociados a las partículas. **Kendall et al. (2001)** observaron en una zona urbana de la ciudad de Londres, un fenómeno similar y concluyen que posiblemente este comportamiento podría ser el resultado del incremento de las emisiones durante períodos fríos, los cuales coinciden con humedades relativas altas. Estas apreciaciones están de acuerdo con **Kamens et al. (1988)** quienes indicaron que la humedad relativa alta incrementa la adsorción de ciertas moléculas orgánicas a las partículas.

La velocidad del viento está asociada con la remoción y resuspensión de las aeropartículas. Dada la correlación negativa observada con los n-alcanos, se puede indicar que en el sitio estudiado la velocidad del viento influyó la remoción de partículas. Con respecto a los gases inorgánicos, no se observaron correlaciones significativas.

No se obtuvieron correlaciones significativas entre la concentración de HAP con parámetros meteorológicos y gases inorgánicos. Dado que con estos parámetros no hubo significancia, no se puede concluir nada al respecto. Sin embargo, es importante resaltar que en algunos estudios realizados en otros lugares, se han encontrado patrones parecidos a los observados en este estudio (**Kendall et al. 2001, Park et al. 2002**) indicando que posiblemente algunas de estas variables presentan características e interacciones similares.

Fuertes correlaciones se observaron entre 9-NAnt, 2-NFlt y 3-NFen, lo que sugiere que estos provienen de la misma fuente, además que su formación viene dada vía reacciones atmosféricas, si se tiene en cuenta lo que se mencionó anteriormente acerca del origen de éstos. Este comportamiento está indicando que en el CCA-UNAM los procesos fotoquímicos son importantes, lo que sugiere continuar con la evaluación de estos compuestos, dada su peligrosidad.

Las correlaciones positivas significativas observadas entre 9-NAnt y 2-NFlt con los NO_x , sugiere que estos compuestos son formados en parte por la reacción directa con NO_x en la atmósfera o por la combinación de otros oxidantes con NO_x . Estos resultados son similares a los obtenidos por **Bamford y Baker (2003)** en Fort Meade, EUA, una zona suburbana similar al CCA-UNAM.

Cuadro 31. Correlaciones entre n-alcanos, HAP y nitro-HAP con algunos parámetros meteorológicos

	PM ₁₀	NOx	O ₃	CO	T	HR	V V	n-alcanos	HAP	IP	BghiP	Cor	BaP	nitro-HAP	9-Nant	2-NFlt	3-Nfen
PM ₁₀	1,00																
NOx	0,60	1,00															
O ₃	0,28	-0,18	1,00														
CO	0,45	0,66	-0,36	1,00													
T	0,05	0,32	0,13	-0,15	1,00												
HR	0,13	-0,21	0,14	0,22	-0,87	1,00											
V V	-0,48	-0,09	-0,05	-0,44	0,48	-0,77	1,00										
n-alcanos	0,01	-0,35	0,04	-0,09	-0,72	0,78	-0,69	1,00									
HAP	0,25	0,37	-0,05	0,23	-0,09	0,34	-0,56	0,51	1,00								
IP	0,68	0,66	0,08	0,66	0,15	0,20	-0,68	0,15	0,68	1,00							
BghiP	0,55	0,54	0,03	0,71	-0,03	0,35	-0,73	0,28	0,72	0,96	1,00						
Cor	0,40	0,45	-0,06	0,62	-0,25	0,51	-0,79	0,53	0,79	0,84	0,92	1,00					
BaP	0,60	0,52	0,07	0,48	0,31	0,08	-0,64	0,12	0,61	0,93	0,84	0,70	1,00				
nitro-HAP	0,83	0,68	0,13	0,41	-0,14	0,21	-0,33	0,08	0,41	0,53	0,45	0,43	0,32	1,00			
9-Nant	0,73	0,68	0,27	0,18	0,14	0,02	-0,18	-0,06	0,43	0,48	0,35	0,34	0,33	0,92	1,00		
2-NFlt	0,79	0,69	0,21	0,37	-0,17	0,34	-0,45	0,22	0,57	0,62	0,54	0,55	0,44	0,94	0,89	1,00	
3-Nfen	0,58	0,35	0,32	0,09	-0,04	0,09	-0,14	-0,03	0,18	0,22	0,18	0,19	0,02	0,80	0,84	0,65	1,00

Valores en negritas, significativos ($p < 0.05$), HR: Humedad Relativa (%), T: Temperatura (°C), V V: Velocidad del Viento (m/s)

Por otro lado, se realizaron correlaciones entre las concentraciones promedio del 3-NFen y 2-NFlt con Fen y Flt. Resulta interesante observar la correlación negativa significativa entre Fen y 3-NFen, no así entre Flt y 2-NFlt, aunque mostró igualmente ser negativa. Estos resultados, sugieren que

efectivamente una buena parte de las fuentes de estos nitro-HAP son las reacciones atmosféricas originadas desde sus respectivos HAP (**Cuadro 32**).

Cuadro 32. Correlaciones de los HAP que dan origen a sus respectivos nitro-HAP ($n = 11$)

	Fen	Flt
3-Nfen	-0.65	
2-NFlt		-0.54

$p < 0.05$

Por último las correlaciones entre las concentraciones promedio de las tres familias de compuestos reflejaron que estas provienen de fuentes diferentes y eso se ha podido evidenciar durante el análisis de los resultados. Una buena parte de los n-alcános son emisiones biogénicas, mientras que los HAP están influenciados fuertemente por las emisiones vehiculares. Si se analiza la correlación ($r = 0.51$) obtenida entre n-alcános y HAP se podría pensar que algunos de los compuestos son emitidos por fuentes similares, esta misma situación fue reportada por **Kendall et al. (2001)** en una zona residencial e industrial de la Ciudad de Londres, Reino Unido.

7. CONCLUSIONES

Con respecto a la concentración de PM_{10} durante el período de estudio, se observó que ningún día rebasó la concentración máxima de $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ establecido por la norma oficial mexicana para 24 h, esto corrobora que las medidas adoptadas por las entidades de gobierno han surtido efecto durante los últimos años, al menos para este contaminante. Sin embargo, este resultado no se podría generalizar para toda la zona metropolitana si se tiene en cuenta que Ciudad Universitaria se considera como una zona suburbana.

El porcentaje de la MOE en las PM_{10} representó un 12.5 %, dicho porcentaje es coherente con otros estudios realizados anteriormente en la misma zona con valores cercanos al 13 %. Estos resultados sugieren que las PM_{10} colectadas, están constituidas fundamentalmente por material inorgánico.

La correlación positiva significativa observada para PM_{10} con MOE, sugiere que la composición de éstas está asociada a la formación de compuestos orgánicos secundarios o a fuentes con alta concentración de compuestos orgánicos que se sedimentan en las partículas preexistentes.

La correlación observada para PM_{10} con la humedad evidencia la propiedad hidrofílica de éstas, lo que favoreció en parte su remoción.

Las correlaciones positivas observadas para PM_{10} con NO_x y O_3 , sugieren la relación existente entre ellos, ya sea porque puedan ser emitidas por las mismas fuentes o porque tengan la propiedad de reaccionar con otros contaminantes atmosféricos para generar nuevos compuestos capaces de adherirse a las aeropartículas.

Los porcentajes de recuperación para los n-alcanos oscilaron entre 36 y 121 %, para los HAP entre 68 y 127 % y para los nitro-HAP entre 36 y 80 %. Estos resultados son quizás, uno de los aportes más importantes de este trabajo, ya que al compararlos con estudios en los cuales la eficiencia fue evaluada con materiales de referencia, los porcentajes de recuperación fueron comparables para un amplio rango de compuestos. La metodología desarrollada es aplicable fundamentalmente para n-alcanos con pesos moleculares superior a 226 g/mol, para HAP mayores a 252 g/mol y para nitro-HAP mayores a 218 g/mol.

El análisis de regresión utilizando el método de mínimos cuadrados para relacionar la cantidad adicionada con la recuperada, permitió demostrar primero la ausencia de errores sistemáticos y segundo la linealidad de los rangos de concentración considerados.

La concentración promedio para los n-alcanos fue 99.04 ng/m^3 , característica para zonas suburbanas. Los más abundantes fueron $C_{28} > C_{24} > C_{34} > C_{32}$. Las emisiones de estos compuestos en el sitio de estudio revelan ser tanto biogénicas como antropogénicas, aunque las emisiones biogénicas son más relevantes toda vez que la concentración de los n-alcanos de alto peso molecular fue mayor (C_{22} - C_{32}).

La correlación positiva significativa observada para n-alcanos con humedad relativa, indica que algunos de estos compuestos tienen propiedades hidrofílicas al estar adsorbidos en las aeropartículas. Por otra parte, la correlación negativa con la velocidad del viento indica que ambas variables influenciaron la remoción de dichos compuestos en el sitio de estudio.

Cor, IP, BghiP y BbkjF fueron los HAP más abundantes respectivamente todos ellos poseen entre cinco y seis anillos aromáticos, lo que es congruente con numerosos estudios que han comprobado que estos HAP de alto peso molecular se encuentran en mayor proporción en la fase particulada. La concentración promedio para todos los HAP analizados fue 5.1 ng/m^3 . Al correlacionar las concentraciones promedio entre todos los HAP, se pudo observar que aquellos con cinco y seis anillos presentan coeficientes de correlación altos (0.63-0.95), lo que indica fuentes de emisión similares; es decir emisiones de gasolina toda vez que este grupo de compuestos son clasificados como marcadores para dicho combustible. Dado que la proporción BeP/BaP fue superior a 1.0, se puede inferir que algún grado de degradación fotoquímica está ocurriendo en esta zona.

La concentración promedio para los nitro-HAP fue 350 pg/m^3 , catorce veces menor que la observada para los HAP. Los más abundantes en su orden fueron 1,3+1,5-dinitronaftaleno, 2-nitrofluarenteno y 9-nitroantraceno respectivamente. En general esta familia de compuestos proviene de emisiones de diesel; sin embargo, el 2-nitrofluarenteno es formado por reacción atmosférica entre el fluoranteno con radicales OH en el día y con radicales NO_3 en la noche, este hallazgo es interesante porque el 2-nitrofluarenteno tiene

mayor efecto mutagénico que otros nitro-HAP, además revela específicamente para esta zona que es una atmósfera altamente reactiva. Lo que sugiere monitoreos más frecuentes de esta familia de compuestos en esta zona y en el resto de la Ciudad, ya que probablemente podría ayudar a explicar mejor el comportamiento de estos en la atmósfera de la región, así como la relación con algunos padecimientos en la salud de la población expuesta.

Los valores obtenidos para n-alcanos, HAP y nitro-HAP, indican que la zona es afectada por emisiones de diferentes tipos, biogénicas, gasolina, diesel fundamentalmente. Sin embargo, en el caso de los nitro-HAP las reacciones atmosféricas son otra fuente de estos compuestos.

8. SUGERENCIAS

Para estudios futuros se debe considerar el monitoreo tanto de la fase particulada como la gaseosa, con el objeto de observar la distribución de dichos compuestos en la atmósfera de Ciudad Universitaria. De igual forma, realizar estudios en varios sitios de la zona urbana para determinar si las fuentes son similares o no.

Adicionalmente, considerar el monitoreo de otros contaminantes tales como radicales OH y NO₃ simultáneamente con la colecta de los aerosoles para determinar el grado de reactividad de la atmósfera y poder corroborar su aporte en la formación de los nitro-HAP por reacción atmosférica.

Es importante contemplar la posibilidad de realizar muestreos en períodos de tiempo más cortos, para descartar la formación o destrucción de compuestos durante la colecta, por efectos tales como la humedad, la temperatura y el flujo de aire filtrado.

Considerar la elucidación de compuestos orgánicos presentes en las fracciones más polares obtenidas después del proceso de fraccionamiento en los cartuchos de EFS, debido a que diversos estudios han demostrado que estos compuestos tienen mayores efectos mutagénicos sobre las poblaciones expuestas.

Se debe continuar con la optimización de los procesos extractivos, que permitan obtener mayor eficiencia en la recuperación de los compuestos más volátiles, de igual forma se recomienda trabajar con subrogados deuterados, que no coeluyan con los compuestos de interés.

9. REFERENCIAS

1. Abas, M.R.B. y Simoneit, B. (1996). Composition of extractable organic matter of air particles from Malaysia: initial study. *Atmos. Environ.* 15, 2779–2793.
2. Allen, J. O., Dookeran, N. M., Smith, A. K. y Sarofim, A. F. (1996). Measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with size-segregated atmospheric aerosols in massachusetts. *Environ. Sci. Technol.* 30, 1023-1031.
3. Alsberg, T., Stenberg, U., Westerholm, R., Strandell, M., Rannug, U., Sundvall, A., Romert, L., Bernson, V., Pettersson, B., Toftgård, R., Franzén, B., Jansson, M., Gustafsson, J-Å., Egeback, K-E. y Tejle, G. (1985). Chemical and biological characterization of organic material from gasoline exhaust particles. *Environ. Sci. Technol.* 19, 17-24.
4. Alves, C., Pio, C. y Duarte, A. (2001). Composition of extractable organic matter of air particles from rural and urban Portuguese areas. *Atmos. Environ.* 35, 5485–5496.
5. Ames, B. N., Durston, W. E., Yamasaki, E. y Lee, F. D. (1973). Carcinogens are mutagens: An improved bacterial test system for the detection and classification of mutagens and carcinogens. *Proc. Natl. Acad. Sci. (USA)*. 70, 782-786.
6. Ames, B. N., McCann, J. y Yamasaki, E. (1975). Methods for detecting carcinogens and mutagens with the *Salmonella* mammalian-microsome mutagenicity test. *Mutat. Res.* 31 347–364.
7. Arey, J., Zielinska, B., Atkinson, R., Winer, A.M., Ramdahl, T. y Pitts Jr., J.N. (1986). The formation of nitro-PAH from the gas-phase reactions of fluoranthene and pyrene with the OH radical in the presence of NO_x. *Atmos. Environ.* 20, 2339–2345.
8. Arey, J., Zielinska, B., Atkinson, R. y Winer, A. M. (1987). Polycyclic aromatic hydrocarbon and nitroarene concentrations in ambient air during a wintertime high-NO_x episode in the los Angeles Basin. *Atmos. Environ.* 21, 1437-1444.
9. Arey, J., Atkinson, R., Zielinska, B. y McElroy, P.A., (1989). Diurnal concentrations of volatile polycyclic aromatic hydrocarbons and nitroarenes

during a photochemical air pollution episode in Glendora, California. *Environ. Sci. and Tech.* 23, 321–327

10. Atkinson, R., Arey, J., Zielinska, B., Pitts Jr., J.N. y Winer, A.M. (1987). Evidence for the transformation of polycyclic organic matter in the atmosphere. *Atmos. Environ.* 21, 2261–2264.

11. Atkinson, R., Arey, J., Zielinska, B. y Ashcmann, S. (1990). Kinetics and nitro-products of the gas-phase OH and NO₃ radical-initiated reactions for naphthalene-d₈, fluoranthened₁₀, and pyrene. *Int. J. Chem. Kinet.* 22, 999–1014.

12. Atkinson, R. J. (1991). Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the NO₃ radical with organic compounds. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 20, 459–507.

13. Atkinson, R. y Arey, J. (1994). Atmospheric chemistry of gas phase polycyclic aromatic hydrocarbons: formation of atmospheric mutagens. *Environ. Health Perspect.* 102, 117–126.

14. Báez, P.A., García, M.R., Torres, B.M. del C., Padilla, H.G., Belmont, R.D., Amador, M.O. y Villalobos-Pietrini, R. (2007). Origin of trace elements and inorganic ions in PM₁₀ aerosols to the South of Mexico City. *Atmos. Res.* 85, 52-63.

15. Bamford, H.A. y Baker, J.E. (2003). Nitro-polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations and sources in urban and suburban atmospheres of the mid-Atlantic region. *Atmos. Environ.* 37, 2077–2091.

16. Behnke, W., George, C., Scheer, V. y Zetzsch, C. (1997). Production and decay of ClNO₂, from the reaction of gaseous N₂O₅ with NaCl solution: bulk and aerosol experiments. *Journal of Geophysical Research* 102, 3795-3804.

17. Behymer, T. D. y Hites, R. A. (1988). Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on fly ash. *Environ. Sci. Technol.* 22, 1311-1319.

18. Berico, M., Luciani, A. y Formignani, M. (1997). Atmospheric aerosol in an urban area: measurements of TSP and PM₁₀ standards and pulmonary deposition assessments. *Atmos. Environ.* 31, 3659-3665.

19. Bi, X.H., Sheng, G.Y., Peng, P.A., Zhang, Z.Q. y Fu, J.M. (2002). Extractable organic matter in PM₁₀ from LiWan district of Guangzhou City, PR China. *Sci. Total Environ.* 300, 213– 228.

20. Borja-Aburto, V. H. (2000). Estudios ecológicos. *Salud Pública de México* 42, 533-538.
21. Bousquet, J., Jeffery, P.K., Busse, W.W., Johnson, M. y Vignola, A.M. (2000). Asthma. From broncho constriction to airways inflammation and remodeling. *Am. J. Respir. Crit. Care Med.* 161, 1720-1745.
22. Buffington, R. y Wilson, M.K. (1991). *Detectors for Gas Chromatography - a Practical Primer.*, Hewlett-Packard Co., Agilent 5958-9433, Avondale, USA.
23. Bray, E. E. y Evans, E. D. (1961). Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochim. Cosmochim. Acta* 22, 2–15.
24. Brubaker Jr., W. W. y Hites, R. A. (1998). OH reaction kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans. *J. Phys. Chem. A.* 102, 915-921.
25. Busby Jr., W. F., Smith, H., Crespic, L., Penman, B. W. y Lafleur, A. L. (1997). Mutagenicity of the atmospheric transformation products 2-nitrofluoranthene and 2-nitrodibenzopyranone in Salmonella and human cell forward mutation assays. *Mut. Res.* 389, 261-270.
26. Calderón-Garcidueñas, L., Rodríguez-Alcaraz, A., Villarreal-Calderón, A., Lyght, O., Janszen, D. y Morgan, K. (1998). Nasal epithelium as a sentinel for airborne environmental pollution. *Toxicol. Sci.* 46, 352-364.
27. Calderón-Segura, M.E., Gómez-Arroyo, S., Villalobos-Pietrini, R., Butterworth, F. y Amador-Muñoz, O. (2004). The effects of seasonal weather on the genotoxicity, cytokinetic properties, cytotoxicity and organochemical content of extracts of airborne particulates in Mexico City. *Mutat. Res.* 558, 7–17.
28. Camner, P., Cothgreave, I., Ewetz, L., Gustavsson, P., Hansson, H-C., Kyrklund, T., Ljungquist, S., Pershagen, G., Victorin, K. y Westerholm, R. (1997). Particles in the ambient air as a risk factor for lung cancer. Swedish environmental protection agency. *SEP Report 4804*, Stockholm, Suecia.
29. Caricchia, A.M., Chiavarini, S. y Pezza, M. (1999). Polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmospheric particulate matter in the city of Naples (Italy). *Atmos. Environ.* 33, 3731– 3738.
30. Caulcutt, R. y Boddy, R. “*Statistics for analytical chemist*”, (1983). (J. W. Arrowsmith Ed.) Chapman and Hall, 100.

31. Cautreels, W. y Van Cauwenberghe, K. (1976). Determination of organic compounds in airborne particulate matter by gas chromatography-mass spectrometry. *Atmos. Environ.* 10, 447-457.
32. Cecinato, A., Ciccioli, P., Brancaleoni, E. y Zagari, M. (1998). PAH and N-PAH in the urban atmosphere of Rome and Milan. *Ann. Chim.* 88, 369-379.
33. Cecinato, A., Marino F., Di Filippo, P., Leopore, L. y Possanzini M. (1999). Distribution of n-Alkanes, polynuclear aromatic hydrocarbons and nitrated polynuclear aromatic hydrocarbons between the fine and coarse fractions of inhalable atmospheric particulates. *J. Chromatogr. A.* 846, 255-264.
34. Cecinato, A., Mabilia, R. y Marino, F. (2000). Relevant organic components in ambient particulate matter collected at Scabbard Islands (Norway). *Atmos. Environ.* 34, 5061-5066.
35. Cecinato, A. (2003). Nitrated polynuclear aromatic hydrocarbons in ambient air in Italy. *J. Sep. Sci.* 26, 402-408
36. Černá, M., Pastřoková, A., Vrbíková, V., Šmid, J. y Rössner, P. (1999). Mutagenicity monitoring of airborne particulate matter PM₁₀ in the Czech Republic. *Mutat. Res.* 444, 373-386.
37. Chaloulakou, A., Kassomenos, P., Spyrellis, N., Demokritou, P. y Koutrakis, P. (2003). Measurements of PM₁₀ and PM_{2.5} particle concentrations in Athens, Greece. *Atmos. Environ.* 37, 649-660.
38. Charlson, R.J., Schwartz, S.E., Hales, J.M., Cess, R.D., Coakley Jr., J.A., Hansen, J.E. y Hofmann, D.J. (1992). Climate forcing by anthropogenic aerosols. *Science* 255, 423-430.
39. Chow, J.C., Watson, J.G., Lowenthal, D.H., Solomon, P.A., Magliano, K.L., Ziman, S.D. y Richards, L.W. (1993). PM₁₀ and PM 2.5 compositions in California's San Joaquin Valley. *Aerosol Sci. Technol.* 18, 105-128
40. Chow, J.C., Watson, J.G., Fujita, E.M., Lu, Z.Q., Lawson, D.R. y Ashbaugh, L.L. (1994). Temporal and spatial variations of PM_{2.5} and PM₁₀ aerosol in the Southern California air quality study. *Atmos. Environ.* 28, 2061-2080.
41. Ciccioli, P., Cecinato, A., Brancaleoni, E., Draisci, R. y Liberti, A. (1989). Evaluation of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in anthropogenic emission and air samples. *Aerosol Sci. Technol.* 10, 296-310.
42. Ciccioli, P., Cecinato, A., Brancaleoni, E., Frattoni, M., Zacchei, P., Miguel, A.H. y Vasconcellos, P. de Castro. (1996). Formation and transport of 2-

nitrofluoranthene and 2-nitropyrene of photochemical origin in the troposphere. *J. Geophys. Res.* 101, 19567-19581.

43. Cincinelli, A., Mandarolo, S., Dickhut, R. M. y Lepri, L. (2003). Particulate organic compounds in the atmosphere surrounding an industrial area of Prato (Italy). *Atmos. Environ.* 37, 2135-3133.

44. Cohen, A. J., Pope, A. y Speizer, F. E. (1997). Ambient air pollution as a risk factor for lung cancer. *Salud Pública de México* 39, 346-355.

45. Cope, W.G., Leidy, R.B. y Hodgson, E. (2004). Classes of toxicants: Use classes. En: "A textbook of modern Toxicology". Wiley-Interscience, New Jersey.

46. Cormier, S., Lomnicki, S., Backes, W. y Dellinger, B. (2006). Origin and health impacts of emissions of toxic by-products and fine particles from combustion and thermal treatment of hazardous. *Environ. Health Perspect.* 114, 810-817.

47. Cruz, C.N. y Pandis, S.N. (1997). A study of the ability of pure secondary organic aerosol to act as cloud condensation nucleic. *Atmos. Environ.* 31, 2205-2214.

48. Daisey, J.M., Cheney, J.L. y Liroy, P.J. (1986). Profiles of organic particulate emissions from air pollution sources: status and needs for receptor source apportionment modeling. *JAPCA* 36, 17-33.

49. Deacon, A. R., Derwent, R. G., Harrison, R. M., Middleton, D. R., y Moorcott, S. (1997). Analysis and interpretation of measurements of suspended particulate matter at urban background sites in the United Kingdom. *Sci. Tot. Environ.* 203, 17-36.

50. Dean, J.R., y Xiong G. (2000). Extraction of organic pollutants from environmental matrices; selection of extraction technique. *Trend in analytical chemistry* 19, 553-564.

51. Diario Oficial de Federación (1993). Norma Oficial Mexicana *NOM 025-SSA1-1993*.

52. Diario Oficial de la Federación (2005). Norma Oficial Mexicana *NOM-025-SSA-1993*.

53. Dimashki, M., Harrad, S. y Harrison, R.M. (2000). Measurements of nitro-PAH in the atmospheres of two cities. *Atmos. Environ.* 34, 2459-2469.

54. Dockery, D. W., Pope, C. A., III, Xu, X., Spengler, J. D., Ware, J. H., Fay, M-E., Reffis, B. G., Jr. y Speizer, F. E. (1993). Association between air pollution and mortality in six U.S. cities. *N. Engl. J. Med.* 329, 1753-1759.
55. Donaldson, K. y MacNee, W. (1998). The mechanism of lung injury caused by PM10. En: *Issues in Environmental Science and Technology*, No. 10, Hester, R.E. y Harrison, R.M. (ed). Royal Society of Chemistry. pp 21-32.
56. Ducharme, F.M. y Hicks, G.C. (2004). Anti-leukotriene agents compared to inhaled corticosteroids in the management of recurrent and/or chronic asthma in adults and children (Cochrane Review). In: *The Cochrane Library*, Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd
57. Duggan, K.T. (2001) The Analysis of particulate and vapor phase polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric samples using liquid chromatography with fluorescence detection and Gas Chromatography with Mass Spectrometric detection. MSc Thesis, Department of Chemistry, Dalhousie University, Canada.
58. Durando-Oliver, S. P. (1999). Efectos de la contaminación del aire en la población general. *Revista de la Facultad de Medicina de la UNAM* 42, 230-237.
59. Durant, J.L., Busby, W.F., Lafleur, A.L., Penman, B.W. y Crespi, C.L. (1996). Human cell mutagenicity of oxygenated, nitrated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons associated with urban aerosols. *Mutat. Res. Genet. Toxicol.* 371, 123–157.
60. Duval, M.M. y Friendlander, S.K. (1991). Source resolution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Los Angeles atmosphere-Application of a CMB with First Order Decay. U.S. EPA Report EPA-600/2-81-161; US Government Printing Office: Washington, DC.
61. Dyremark, A., Westerholm, R., Övervik, E. y Gustavsson, J.-Å. (1995). Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) emissions from charcoal grilling. *Atmos. Environ.* 29, 1553-1558.
62. EPA (U.S. Environmental Protection Agency). (1982). Office of Air Quality Planning and Standards, "Control Techniques for Particulate Emissions from Stationary Sources - Volume 1," EPA-450/3-81-005a, Research Triangle Park, NC, September.

63. EPA (U.S. Environmental Protection Agency). (1990). National Ambient Air Quality Standards, Clean Air Act, 40 CFR, part 50.
64. EPA (U.S. Environmental Protection Agency) (1999b). Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air. Second Edition. Compendium Method TO-13A, Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Ambient Air Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS). Center for Environmental Research. Information Office of Research and Development. U.S. Environmental Protection Agency. Cincinnati, OH 45268, January 1999. EPA/625/R-96/010b.
65. EPA.(U. S. Environmental Protection Agency) (1999). Compendium of Methods for the Determination of Organic Compounds in Ambient Air. Continuous Measurement of PM₁₀ suspended particulate matter (SPM) in ambient air. EPA/625/R-96/010a.
66. Ericsson, M. y Colmsjö, A. (2002). Dynamic Microwave-Assisted Extraction Coupled on-Line with Solid-Phase Extraction: Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediment and Soil. *J. Chromatogr. A* 964, 11-20.
67. Fan, Z., Chen, D., Birla, P. y Kamens, R. M. (1995). Modeling of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbon formation and decay in the atmosphere. *Atmos. Environ.* 29, 1171-1181.
68. Fan, Z., Kamens, R., Hu, J., Zhang, J. y McDow, S. R. (1996). Photostability of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons on combustion soot particles in sunlight. *Environ. Sci. Technol.* 30, 1358-1364.
69. Fan, Z., Kamens, R., Zhang, J. y Hu, J. (1996a). Ozone-nitrogen dioxide-NPAH heterogeneous soot particle reactions and modeling NPAH in the atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* 30, 2821-2827.
70. Federal Register. (1985). Method for the determination of Lead in suspended particulate matter collected from ambient. 40 CFR part 50: http://www.setonresourcecenter.com/CFR/40CFR/P50_019.HTM.
71. Feilberg, A., Poulsen, M.W., Nielsen, T. y Henrik, S. (2001). Occurrence and sources of particulate nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air in Denmark. *Atmos. Environ.* 35, 353-366.
72. Ferion, J., Oberdöster, G. y Penney, D. P. (1992). Pulmonary retention of ultrafine and fine particles in rats. *Am. J. Resp. Cell Mol. Biol.* 6, 535-542.

73. Finlayson-Pitts y Pitts, J.N. (1986) Atmospheric Chemistry: Fundamentals and experimental techniques, a Wiley-Interscience Publication, John Wiley and Sons, New York, 874-875.
74. Fisher, G.F. (2001) Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbon wet and dry deposition at Massachusetts Bay. Ph.D. Thesis, Department of Chemistry, University of Massachusetts Lowell, USA.
75. Fraser, M.P., Cass, G.R. y Simoneit B.R.(1998). Gas-phase and particle-phase organic compounds emitted from motor vehicle traffic in Los Angeles roadway tunnel. *Environ. Sci. Tech.* 32, 2051- 2060.
76. Garban, B., Blanchoud, H., Motelay-Massei, A., Chevreuril, M. y Ollivon, D. (2002). Atmospheric bulk deposition of PAHs onto France: trends from urban to remote sites. *Atmos. Environ.* 36, 5395-5403.
77. Gibson, T.L. (1983). Sources of direct-acting nitroarene mutagens in airborne particulate matter. *Mutat. Res.* 122, 115–121.
78. Gogou, A., Stratigakis, N., Kanakidou, M. y Stephanou, E. (1996). Organic aerosols in Eastern Mediterranean: components, source reconciliation by using molecular markers and atmospheric back trajectories. *Org. Geochem.* 25, 79–96.
79. Goldsmith, C.A. y Kobzik, L. (1999). Particulate air pollution and asthma: a review of epidemiological and biological studies. *Rev. Environ. Health* 14, 121–134.
80. Golomb, D., Ryan D., Underhill, J., Wade, T. y Zemba, S. (1997) Atmospheric deposition of Toxics onto Massachusetts Bay-II Polycyclic aromatic hydrocarbons. *Atmos. Environ.* 31, 1361-1368.
81. Gordon, G.E. (1988). Receptor models. *Environ. Sci. and Tech.* 22, 1132-1142.
82. Grimmer, G. (1983). *Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*; Bjørseth, A., Editor; Marcel Dekker: Nueva York, pp. 149-182.
83. Gryniewicz, M., Polkowska, Z. y Namiesnik, J. (2002). Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in bulk precipitation and runoff waters in an urban region (Poland). *Atmos. Environ.* 36, 361-369.
84. Gundel, L.A., Mahanama, K.R.R. y Daisey, J.M. (1995). Semivolatile and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental tobacco smoke:

Cleanup, speciation, and emission factors. *Environ. Sci. Technol.* 29, 1607-1614.

85. Hagemann, R., Virelizier, H., Gaudin, D. y Pesneau, A. (1982). Polycyclic aromatic hydrocarbons in exhaust particles emitted from gasoline and diesel automobile engines. *Toxicol. Environ. Chem.* 5, 227–236.

86. Hansen, L. D. y Eatough, D. J. (1991). Organic Chemistry of the Atmosphere. Boca Raton: CRC Press, p.199.

87. Harris, W.R. y Chess, E.K. (1984). Contribution of nitropyrene to the mutagenic activity of coal fly ash. *Environ. Mutagen.* 6, 131–144.

88. Harrison, R.M., Smith, D.J.T. y Luhana, L. (1996). Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham, UK. *Environ Sci Technol.* 30, 825 –832.

89. Harrison, R. (2000). “Particulate matter in the atmosphere. Which particle properties are important for its effects on health?”. *Sci. Total Environ.* 249, 85-101.

90. Health Effects Institute (HEI) (1995). Diesel Exhaust: Critical Analysis of Emissions, Exposure, and Health Effects. Dirección electrónica: <http://www.healtheffects.org/Pubs/diesum.htm>.

91. Health Effects Institute (HEI) (2002). Understanding the Health Effects of Components of the Particulate Matter. Dirección electrónica: www.healtheffects.org/pubs/Perspectives-2.pdf.

92. Heinrich, U., Fuhst, R., Dasenbrock, C., Muhle, H., Koch, W. y Mohr, U. (1993). Long term inhalation exposure of rats and mice to diesel exhaust, carbon black and Titanium dioxide. in 5th international inhalation symposium on toxic and carcinogenic effects of solid particles in the respiratory tract. Hannover, Alemania.

93. Henner, P., Schiavon, M., Morel J.L. y Lichtfouse, E. (1997). Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) occurrence and remediation methods. *Analysis Magazine* 25, 56-59.

94. Hernández-Cadena, L., Téllez-Rojo, M. M., Sanín-Aguirre, L. H., Lacasaña-Navarro, M., Campos, A. y Romieu, I. (2000). Relación entre consultas a urgencias por enfermedad respiratoria y contaminación atmosférica en Ciudad Juárez, Chihuahua. *Salud Pública de México* 42, 288-297.

95. Hernández-Mena, L. (2005). Efectos biológicos en *Salmonella typhimurium* como consecuencia de la presencia de contaminantes atmosféricos. Tesis de Maestría. Universidad Autónoma Metropolitana, México D.F., México.
96. Hewitt, C.N. (1999) Reactive hydrocarbons in the atmosphere, Academic Press, U.K. pp:4 (<http://www.chem.unep.ch/pops/>).
97. Holder, P. S., Wehry, E. L. y Mamantov, G. (1994). Photochemical transformation of 1-nitropyrene sorbed on coal fly ash fractions. *Polycyclic Aromat. Comp.* 4, 135-139.
98. Holloway, M. P., Biaglow, M. C., McCoy, E. C., Anders, M., Rosenkranz, H. S. y Howard, P. C. (1987). Photochemical instability of 1-nitropyrene, 3-nitrofluoranthene, 1,8-nitropyrene and their parent polycyclic aromatic hydrocarbons. *Mut. Res.* 187, 199-207.
99. International Agency for Research on Cancer, IARC. "Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans", (1998a). 46, p 458.
100. International Agency for Research on Cancer, IARC. "Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans", (1998b). 33, p 245.
101. Jang, M. y McDow, S. R. (1995). Benz[a]anthracene photodegradation in the presence of known organic constituents of atmospheric aerosols. *Environ. Sci. Technol.* 29, 2654-2660.
102. Jang, M., Kamens, R. M., Leach, K. B. y Strommen, M. R. (1997). A thermodynamic approach using group contribution methods to model the partitioning of semivolatile organic compounds on atmospheric particulate matter. *Environ. Sci. Technol.* 31, 2805-2811.
103. Jiang, M., Marr, L.C., Dunlea, E.J., Herndon, S.C., Jayne, J.T., Kolb, C.E., Knighton, W.B., Rogers, T. M., Zavala, M., Molina, L.T. y Molina, M.J. (2005). Mobile laboratory measurements of black carbon, polycyclic aromatic hydrocarbons and other vehicle emissions in Mexico City. *Atmos. Chem. Phys.* 5, 3377-3387.
104. Kamens, R., Perry, J. M., Saucy, D. A., Bell, D. A., Newton, D. L. y Brand, B. (1985). Factors which influence PAH decomposition on airborne wood smoke particles. *Envir. Int.* 11, 131-136.
105. Kamens, R., Guo, Z., Fulcher, J. N. y Bell, D. A. (1988). The influence of humidity and temperature on the daytime decay of PAH on atmospheric soot particles. *Environ. Sci. Technol.* 22, 103-112.

106. Kamens, R., Guo, J., Guo, M. y McDow, S. R. (1990). Polynuclear aromatic hydrocarbons degradation by heterogeneous reactions with N_2O_5 on atmospheric particles. *Atmos. Environ.* 24, 1161-1173.
107. Kavouras, I.G., Lawrence J., Koutrakis P., Stephanou, E.G. y Oyola P. (1999). Measurement of particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons in Santiago de Chile: source reconciliation and evaluation of sampling artifacts. *Atmos. Environ.* 33, 4977-4986.
108. Kayali, M.N., Rubio-Barroso, S. y Polo-Diez, L. M. (1995). Rapid PAH determination in urban particulate air samples by HPLC with fluorometric detection and programmed excitation and emission wavelength pairs. *J. Chromatogr. Sci.* 33, 181-185.
109. Kendall, M., Hamilton, R.S., Watt, J. y Williams, I.D. (2001). Characterization of selected speciated organic compounds associated with particulate matter in London. *Atmos. Environ.* 35, 2483-2495.
110. Khalili, N.R., Scheff, P.A. y Holsen, T.M. (1995). PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions. *Atmos. Environ.* 29, 533-542.
111. Kiss, G., Varga-Puchony, Z., Rohrbacher, G. y Hlavay, J. (1998). Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons on atmospheric aerosol particles of different sizes. *Atmos. Res.* 46, 253-261.
112. Kulkarni, P. y Venkataraman, C. (2000). Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Mumbai, India. *Atmos. Environ.* 34, 2785-2790.
113. Kuo, C. Y., Cheng, Y. W., Chen, C. Y. y Lee, H. (1998). Correlation between the amounts of polycyclic hydrocarbons and mutagenicity of airborne particulate samples from Taichung City, Taiwan. *Environ. Res.* 78, 43-49.
114. Kuo, C., Chen, H. y Lin, S. (2003). Trace determination of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons using liquid chromatography with on-line electrochemical reduction and fluorescence detection. *Anal. Chim. Acta* 482, 219-228.
115. Lacasaña-Navarro, M., Aguilar-Garduño, C. y Romieu, I. (1999). Evolución de la contaminación del aire e impacto de los programas de control en tres megaciudades de América latina. *Salud Pública de México* 41, 203-215.

116. Larsen, R.K. y Baker, J.E. (2003). Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere: A comparison of three methods. *Environ Sci. Tech.* 37, 1873-1881.
117. Lee, M.L., Novotny, M. y Bartle, K.D. (1981). Analytical chemistry of polycyclic aromatic compounds, Academic Press, Nueva York.
118. Lee, R. G. y Jones, K. C. (1999). The influence of meteorology and air masses on daily atmospheric PCB and PAH concentrations at a UK Location. *Environ. Sci. Technol.* 33, 705-712.
119. Lee, S.C., Zou, S.C., Ho, K.F. y Chan, L.Y. (2001). Direct ultrasonic agitation for rapid extraction of organic matter from airborne particulate. *Fresenius J. Anal. Chem.* 166-169.
120. Legzdins, A. E., McCarry, B.E. y Marvin C.H. (1995). Methodology for bioassay –directed fractionation studies of air particulate material and other complex environmental matrices. *Atmos. J. Anal. Chem.* 60, 79-94.
121. Lewtas, J., Claxton, L.D., Rosenkranz, H. S., Schuetzle, D., Shelby, M., Matsushita, H., Würgler, F. E., Zimmermann, F. K., Löfroth, G., May, W. E., Krewski, D., Matsushima, T., Ohnishi, Y., Gopalan, H.N.G., Sarin, R. y Becking, G. C. (1992). Design and implementation of a collaborative study of the mutagenicity of complex mixtures in *Salmonella typhimurium*. *Mutat. Res.* 276, 3-9.
122. Li, C. K. y Kamens, R. M. (1993). The use of polycyclic aromatic hydrocarbons as source signatures in receptor modeling. *Atmos. Environ.* 27, 523-532.
123. Lippmann, M. (1989). Size-selective health hazard sampling. En: S.V. Hering (Tech. Ed.), Air sampling instruments for evaluation of atmospheric contaminants, American Conference of Governmental Industrial Hygienists, Seventh Edition, Ohio, U.S.A. 163-198.
124. Liška, I. (2000). Fifty years of solid-phase extraction in water analysis-historical development and overview. *J. Chromatogr. A* 885, 3-16.
125. Lodovici, M., Venturini, M., Marini, E., Grechi, D. y Dolara, P. (2003). Polycyclic aromatic hydrocarbons air levels in Florence, Italy, and their correlation with other air pollutants. *Chemosphere* 50, 377-382.
126. Macias, E. S., Zwicker, J. O., Ouimette, J. R., Hering, S. V., Friedlander, S. K., Cahill, T. A. Kuhlmeier, G. A. y Richards, L. W. (1981). Regional haze case

studies in the Southwestern U. S.: I. Aerosol chemical composition. *Atmos. Environ.* 15, 1971-1986.

127. Manoli, E. y Samara, C. (1999). Polycyclic aromatic hydrocarbons in natural waters: sources, occurrence and analysis. *Trends in Analytical Chemistry* 18, 417-428.

128. Manoli, E., Kouras, A. y Samara, C. (2004). Profile analysis of ambient and source emitted particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons from three sites in northern Greece. *Chemosphere* 56, 867–878.

129. Mantis, J., Chaloulakou, A. y Samara, C. (2005). PM10-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Greater Area of Athens, Greece. *Chemosphere* 59, 593-604.

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

131. Marcè, R.M. y Borrell, F. (2000). Solid Phase extraction of polycyclic aromatic compounds. *J. Chromatogr.* 885, 273-290

132. Marino, F., Cecinato, A. y Siskos, P. (2000). Nitro-PAH in ambient particulate matter in the atmosphere of Athens. *Chemosphere* 40, 533-537

133. Marr, L.C., Kirchstetter, T.W., Harley, H.A., Miguel, A.H., Hering, S.V. y Hammond, S.K. (1999): Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in motor vehicle fuels and exhaust emissions. *Environ. Sci. Technol.* 33, 3091-3099.

134. Marr, L.C., Dzepina, K., Jimenez, J.L., Reisen, F., Bethe, H.L., Arey, J., Gaffney, J.S., Marley, N.A., Molina, L.T. y Molina, M.J. (2006). Sources and transformations of particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in Mexico City. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 5, 12741–12773.

135. Martínez-Ordaz, V. A., Velazco-Rodríguez, V. M., Lazo-Saenz, J. G. y López-Campos, C. (2000). Asma y medio ambiente en la Comarca lagunera. *Revista Alergia* 47, 138-145.

136. Mastral, A. M. Callén, M. S. y Garcia, T. (2000). Toxic organic emissions from coal combustion. *Fuel Processing Technology* 67, 1-10.
137. Matsumoto, Y., Sakai, S., Kato, T., Nakajima, T. y Satoh, H. (1998). Long-term trends of particulate mutagenic activity in the atmosphere of sapporo. 1. Determination of mutagenic activity by the conventional tester strains TA98 and TA100 during an 18-year period (1974-1992). *Environ. Sci. Technol.* 32, 2665-2671.
138. Mayer, H. (1999). Air pollution in cities. *Atmos. Environ.* 33, 4029-4037.
139. McCann, J. y Ames, B.N. (1976). Detection of carcinogens as mutagens in the Salmonella/microsome test: assay of 300 chemicals: discussion. *Proc. Natl. Acad. Sci. (USA)* 72, 950-954.
140. McClellan, O. R. (2002). Setting ambient air quality standards for particulate matter. *Toxicol.* 181, 329-347.
141. McDow, S. R., Vartiainen, M., Sun, Q., Hong, Y., Yao, Y. y Kamens, R. M. (1995). Combustion aerosol water content and it effect on polycyclic aromatic hydrocarbon reactivity. *Atmos. Environ.* 29, 791-797.
142. McMaster, M. y McMaster, C. (1998). GC/MS, A Practical User's Guide, Wiley-VCH, USA, 5-7.
143. Miguel, A. H., Kirchstetter, T. W., Harley, R. A. y Hering, S. V. (1998). On-road emissions of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and black carbon from gasoline and diesel vehicles. *Environ. Sci. Technol.* 32, 450-455.
144. Monn, C.H., Braendli, O., Schaeppi, G., Schinsler, Ch., Ackermann-Liebrich, U., Leuenberger, Ph. y Sapaldia, T. (1995). Particulate matter < 10 µm (PM₁₀) and total suspended particulates (TSP) in urban, rural Alpine air in Switzerland. *Atmos. Environ.* 29, 2565-2573.
145. Morawska, L., Thomas, S., Bofinger, N., Wainwright, D. y Neale, D. (1998). Comprehensive characterization of aerosols in a subtropical urban atmosphere: particle size distribution and correlation with gaseous pollutants. *Atmos. Environ.* 32, 2467-2478.
146. Moyano, E. y Galceran, M. (1997). Determination of oxy-, nitro- and hydroxyl-polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric aerosol samples. *Química Analítica* 16, 159-164.
147. Mujica-Alvarez, V. y Figueroa-Lara, J. (1996). Contaminación Ambiental causas y control. UAM-Azcapotzalco, Mexico.

148. Muller, J.F., Hawker, D.F. y Connel, D.F. (1998). Polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmospheric environment of Brisbane, Australia. *Chemosphere* 37, 1369-1383.
149. Natusch, D.F.S. y Tomkins, B.A. (1978). Isolation of polycyclic organic compounds by solvent extraction with dimethyl sulfoxide. *Anal. Chem.* 50,1429-1434.
150. Nielsen, T., Ramdahl, T. y Bjørseth, A. (1983). The fate of airborne polycyclic organic matter. *Environ. Health. Perspec.* 47, 103- 114.
151. Nielsen, T. (1984). Reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons toward nitrating species. *Environ. Sci. and Technol.* 18, 157–163.
152. Nielsen, T., Seitz, B. y Ramdahl, T. (1984). Occurrence of nitro-PAH in the atmosphere in a rural area. *Atmos. Environ.* 18, 2159-2165
153. Nielsen, T., Jørgensen, H. E., Grundahl, L., Jensen, A. B. N. P. A. y Tønnesen, J. Risø-R-787. (1995).Traffic PAH and Other Air Pollutants in the Center of a Large City Risø National Laboratory: Risø, Denmark.
154. Nielsen, T. (1996). Traffic contributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in the center of a large city. *Atmos. Environ.* 30, 3481-3490.
155. NRC (National Research Council). (1982) Diesel cars: benefits, risk, and public policy, National Academy press, Washington, DC.
156. Oberdörster, G. (1994). Correlation between particle size, in vivo particle persistence, and lung injury. *Environ. Health Perspect.* 102, 173-179.
157. Oda, J., Nomura, S., Yasuhara, A. y Shibamoto, T. (2001). Mobile sources of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in a roadway tunnel. *Atmos. Environ.* 35, 4819–4827.
158. Odabasi, M., Vardar, N., Sofuoglu, A., Tasdemir, Y. y Holsen, T. M. (1999). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Chicago air. *Sci. Total Environ.* 227, 57-67.
159. O’Neal, M.J. y Wier, Jr. T.P. (1951). Mass Spectrometry of Heavy Hydrocarbons. *Anal. Chem.* 23, 830-843.
160. Pagano, P., De Zaiacomo, T., Scarcella, E., Bruni, S., y Calamosca, M. (1996). Mutagenic activity of total and particle-sized fractions of urban particulate matter. *Environ. Sci. Technol.* 30, 3512-3516.

161. Pandey, P.K., Patel, K.S. y Lenicek, J. (1999). Polycyclic aromatic hydrocarbons: need for assessment of health risks in India?—study of an urban–industrial location in India. *Environmental Monitoring and Assessment* 59, 287–319.
162. Panther, B. C., Hooper, M. A. y Tapper, N. J. (1999). A comparison of air particulate matter and associated polycyclic aromatic hydrocarbons in some tropical and temperate urban environments. *Atmos. Environ.* 33, 4087-4099.
163. Paputa-Peck, M., Hampton, C., Marano, R.; Schuetzle, D., Riley, T. L., Prater, T. J., Skewes, L. M., Ruehle, P. H., Bosch, L. C. y Duncan, W. P. (1983). Determination of nitrated polynuclear aromatic hydrocarbons in particulate extracts by capillary column gas chromatography with nitrogen selective detection. *Anal. Chem.* 55, 1946-1954.
164. Park, J. S., Wade, T.L. y Sweet, S. (2001). Atmospheric distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and deposition to Galveston Bay, Texas, USA. *Atmos. Environ.* 35, 3241-3249.
165. Park, S. S., Kim, Y. J. y Kang, C. H. (2002). Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Seoul, Korea. *Atmos. Environ.* 36, 2917-2924.
166. Pineiro-Iglesias, M., Lopez-Mahia, P., Vazquez-Blanco, E., Muniategui-Lorenzo, S., Prada-Rodriguez, D. y Fernandez-Fernandez, E. (2000). Microwave assisted extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from atmospheric particulate samples. *Fres. J. Anal. Chem.* 367, 29-34.
167. Pitts Jr., J.N., Harger, W., Lokensgard, D. M., Fritz, D. R., Scorziell, G. M. y Mejia, V. (1982). Diurnal variations in the mutagenicity of airborne particulate organic matter in California's south coast air basin. *Mutation Research Letters* 104, 35-41.
168. Pitts, J. N. (1983). Formation and fate of gaseous and particulate mutagens and carcinogens in real and simulated atmospheres. *Environ. Health Perspect.* 47, 115-140.
169. Pitts Jr., J. N., Sweetman, J. A., Zielinska, B., Winer, A. M. y Atkinson, R. (1985). Determination of 2-nitrofluoranthene and 2-nitropyrene in ambient particulate organic matter: Evidence for atmospheric reactions. *Atmos. Environ.* 19, 1601-1608.
170. Pitts Jr., J. N., Paur, H., Zielinska, B., Arey, J., Winer, A. M., Ramdahl, T. y Mejia, V. (1986). Factors influencing the reactivity of polycyclic aromatic

hydrocarbons adsorbed on filters and ambient POM with ozone. *Chemosphere* 15, 675-685.

171. Pitts Jr., J.N. (1987). Nitration of gaseous polycyclic aromatic hydrocarbons in simulated and ambient urban atmospheres: a source of mutagenic nitroarenes. *Atmos. Environ.* 21, 2531–2547.

172. Pitts, B. J. y Pitts Jr., J. N. (2000). *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications*, Academic Press, San Diego.

173. Poster, D.L., Sander, L.C. y Wise, S.A. (1998). Chromatographic Methods of Analysis for the Determination of PAHs in Environmental Samples in PAHs and Related Compounds. *Chemistry*, A.H. Neilson, Editor. Springer-Verlag: Berlin.

174. Pott, F. y Heinrich, U. (1990). Relative Significance of Different Hydrocarbons for the Carcinogenic Potency of Emissions from Various Incomplete Combustion Processes. *IARC* 104, 288-297.

175. Prinn, R., Cunnold, D.; Simmonds, P., Aleya, F., Boldi, R., Crawford, A., Fraser, P., Gutzler, D., Hartley, D., Rosen, R. y Rasmussen, R. J. (1992). Global average concentration and trend for hydroxyl radicals deduced from ALE/GAGE trichloroethane (methyl chloroform) data for 1978-1990. *Geophys. Res.* 97, 2445-2461.

176. Ramdahl, T. (1983). Retene a molecular marker of wood combustion in ambient air. *Nature* 306, 580-582.

177. Ramdahl, T., Sweetman, J. A., Zielinska, B., Atkinson, R., Winer, A. M. y Pitts Jr., J. N. (1985). Analysis of mono-nitro-isomers of fluoranthene and pyrene by high resolution capillary gas chromatography/mass spectrometry. *J. High Res. Chrom. & Chrom. Comm.* 8, 849-852.

178. Ramdahl, T., Zielinska, B., Atkinson, R., Arey, J., Winer, A. M. y Pitts Jr, J. N. (1986). Ubiquitous occurrence of 2-nitrofluoranthene and 2-nitropyrene in air. *Nature* 321, 425-427.

179. Ré-Poppi, N. y Santiago-Silva, M. (2004). Polycyclic aromatic hydrocarbons and other selected organic compounds in ambient air of Campo Grande City, Brazil. *Atmos. Environ.* 39, 2839–2850.

180. Rogge, W. F., Mazurek, M. A., Hildemann, L. M., Cass, G. R. y Simoneit, B. R. T. (1993). Quantification of organic aerosols on a molecular level:

identification, abundance and seasonal variation. Proceedings of the Fourth International Conference On Carbonaceous Particles in the Atmosphere. *Atmos. Environ.* 27, 1309–1330.

181. Rogge, W. F., Mazurek, M. A., Hildemann, L. M., Cass, G. R. y Simoneit, B. R. T. (1993a). Quantification of urban organic aerosols at a molecular level: identification, abundance and seasonal variation. *Atmos. Environ.* 27, 1309-1330.

182. Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R. y Simoneit, B.R.T. (1993b). Sources of fine organic aerosol: 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy duty diesel trucks. *Environ. Sci. Technol.* 27, 636–651.

183. Romero, R., Sienna, R., y Richter, P. (2002). Efficient screening method for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in airborne particles. Application in real samples of Santiago–Chile metropolitan urban area. *Atmos. Environ.* 36, 2375-2381.

184. Romieu, I. y Borja-Aburto, V. H. (1997). Particulate air pollution and daily mortality: can results be generalized to Latin America Countries?. *Salud Pública de México* 39, 403-411.

185. Rosales-Castillo, J. A., Torres-Meza, V. M., Olaiz-Fernández, G. y Borja-Aburto, V. J. (2001). Los efectos agudos de la contaminación del aire en la salud de la población: evidencias de estudios epidemiológicos. *Salud Pública de México* 43, 554-555.

186. Ruehle, P. H., Bosch, L. C. y Duncan, W. P. (1985). Nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons; White, C. M., Editor; Alfred Huethig: Heidelberg. p 169-235.

187. Saldarriaga, H. A., 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 Aromat. Compd.* 28, 1-20.

188. Santos, F.J. y Galceran, M.T. (2002). The application of gas chromatography to environmental analysis. *Trends in Analytical Chemistry* 21, 672-685.

189. Sasaki, J., Arey, J. y Harger, W. (1995). Formation of mutagens from the photooxidations of 2-4 rings PAH. *Environ. Sci. Technol.* 29, 1324-1335.

190. Schauer, J. J., Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M. A., Cass G. R. y Simoneit, B. R. T.(1996). Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers. *Atmos. Environ.* 30, 3837-3855.
191. Scheer, V., George, C., Lüttke, J., Levsen, K., Behnke, W., Frenzel, A. y Zetzsch, C. (1996). Proceedings of the EUROTRAC Symposium '96 ; *Computational Mechanics Publications*: Southampton.
192. Schmit, J.A., Henry, R.A., Williams, R.C. y Dieckman, J.F. (1971). Applications of High Speed Reversed-Phase Liquid Chromatography. *J. Chromatogr. Sci.* 9, 645-651.
193. Schnelle-Kreis, J., Gebefügi, I., Welzl, G., Jaensch, T. y Kettrup, A. (2001). Occurrence of particle-associated polycyclic aromatic compounds in ambient air of the city of Munich. *Atmos. Environ.* 35, 71– 81.
194. Seaton, A., MacNee, W., Donaldson, K. y Godden, D. (1995). Particulate air pollution and acute health effects. En: *The Lancet*, Vol. 345, pp.176-178.
195. Seinfeld, J. H. y Pandis, S. N. (1998). Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change. Nueva York, NY: John Wiley & Sons, Inc.
196. Sharma, M., Kiran, Y.N.V.M. y Shandilya, K. K. (2003). Investigations into formation of atmospheric sulfate under high PM10 concentration. *Atmos. Environ.* 37, 2005-2013.
197. Sicre, M.A, Marty, J.C., Saliot, A., Aparcio, X., Grimalt, J. y Albaiges, J. (1987). Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the Mediterranean Sea: occurrence and origin. *Atmos. Environ.* 21, 2247–2259.
198. Sienra, M., Rosazza, N. y Préndez. M. (2005). Polycyclic aromatic hydrocarbons and their molecular diagnostic ratios in urban atmospheric respirable particulate matter. *Atmos. Res.* 75, 267–281.
199. Simcik, M.F., Eisenreich, S.J. y Lioy, P.J. (1999). Source apportionment and source/sink relationships of PAHs in the coastal atmosphere of Chicago and Lake Michigan. *Atmos. Environ.* 33, 5071-5079.
200. Simoneit, B.R.T., Chester, R. y Eglinton, G. (1977). Biogenic lipids in particulates from the lower atmosphere over the eastern Atlantic. *Nature* 267, 682 –685.
201. Simoneit, B. R. T. (1984). Application of molecular marker analysis to reconcile sources of carbonaceous particulates in tropospheric aerosols. *Sci. Total Environ.* 36, 61–72.

202. Simoneit, B.R.T. y Mazurek, M. (1982). Organic matter of the troposphere: II. Natural background of biogenic lipid matter in aerosols over the rural western United States. *Atmos. Environ.* 16, 2139–2159.
203. Simoneit, B. R. T. y Mazurek, M. (1984). Organic matter of the troposphere: III — characterization and sources of petroleum and pyrogenic residues in aerosols over the Western United States. *Atmos. Environ.* 18, 51-67.
204. Simoneit, B.R.T. (1985). Application of molecular marker analysis to vehicular exhaust for source reconciliations. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 22, 203–233.
205. Simoneit, B.R.T. (1989). Organic matter of the troposphere V: Application of molecular marker analysis to biogenic emissions into the troposphere for source reconciliations. *J. Atmos. Chemistry* 8, 251-275.
206. Simoneit, B.R.T., Cardoso, J.N. y Robinson, N. (1990). An assessment of the origin and composition of higher molecular weight organic matter in aerosols over Amazonia. *Chemosphere* 21, 1285-1301.
207. Simoneit B. R. T.(1996). Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers. *Atmos. Environ.* 30, 3837-3855.
208. Simoneit, B.R.T. (1998). Biomarker PAHs in the environment. En: Nielson, A.H. (Ed.), *The Handbook of Environmental Chemistry, Vol. 3, Part 1. PAHs and Related Compounds.* Springer, Berlin, 176–221.
209. Simoneit, B.R.T. y Mazurek, M. (1983). Organic matter of the troposphere: III. Characterisation and sources of petroleum and pyrogenic residues in aerosols over the Western United States. *Atmos. Environ.* 18, 51–67.
210. Sisler, J.F. y Malm, W.C. (1994). The relative importance of aerosols to spatial and seasonal trends of impaired visibility in the United States. *Atmos. Environ.* 28, 851–862.
211. Soclo, H.H., Garrigues, P. y Ewald, M. (2000). Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas. *Marine pollution Bulletin* 40, 387-396.
212. Sullivan, R.F., Boduszynski, M.M. y Fetzer, J.C. (1989). Molecular transformations in hydrotreating and hydrocracking. *Energy and Fuels* 3, 603–612.

213. Swartz, E., Stockburger, L. y Gundel L. (2003). Recovery of semivolatile organic compounds during sample preparation: Implications for characterization of airborne particulate matter. *Environ. Sci. Technol.* 37,597-605.
214. Takafuji, S. y Nakagawa, T. (2000). Air pollution and allergy. *J. Invest. Allergol. Clin. Immunol.* 10, 5–10.
215. Tasai, Y. I. y Cheng, M. T. (2004). Characterization of chemical species in atmospheric aerosols in metropolitan basin. *Chem.* 54, 1171-1181.
216. Tombach, I., Seigneur, C., McDade, C. y Heiler, S. (1996). Dallas-Forth worth winter haze project. En: EPRI TR-106775-V3, Vol. 3. Electric power research institute, Palo Alto, CA.
217. Velasco, E., Siegmann, P. y Siegmann, H. C. (2004). Exploratory study of particle-bound polycyclic 25 aromatic hydrocarbons in different environments in Mexico City. *Atmos. Environ.* 38, 4957-4968.
218. Venkataraman, C. y Friedlander, S. K. (1994). Size Distributions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Elemental Carbon. 2. Ambient Measurements and Effects of Atmospheric Processes. *Environ. Sci. Technol.* 28, 563-572.
219. Venkataraman, C., Lyons, J. M. y Friedlander, S. K. (1994). Size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons and elemental carbon. 1. Sampling, measurement methods, and source characterization. *Environ. Sci. Technol.* 28, 555-562.
220. Viidanoja, J., Sillanpää, M., Laakia, J., Matti-Kerminen, V., Hillamo, R., Aarnio, P. y Koskentalo, T. (2002). Organic and black carbon in PM_{2.5} and PM₁₀: 1 year of data from an urban site in Helsinki, Finland. *Atmos. Environ.* 36, 3183-3193.
221. Villalobos-Pietrini, R., Blanco-Jiménez, S. y Gómez-Arroyo, S. (1999). Direct and indirect actino mutagens of airborne particles from southwestern Mexico City. *Toxicol. Environ. Chem.* 70, 103-133.
222. Villalobos-Pietrini, R., Amador-Muñoz, O., Waliszewski, S., Hernández-Mena, L., Munive-Colín, Z., Gómez-Arroyo, S., Bravo-Cabrera, J.L. y Frías-Villegas, A. (2006). Mutagenicity and polycyclic aromatic hydrocarbons associated with extractable organic matter from airborne particles $\leq 10 \mu\text{m}$ in southwest Mexico City. *Atmos Environ.* 40, 5845-5857.

223. 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-Muniz, R. (2007). Biodirected mutagenic chemical assay of PM₁₀ extractable organic matter in Southwest Mexico City. *Mutat. Res.* 634, 192-204.
224. Villaseñor, R., López-Villegas, M. T., Eidels-Dubovoi, S., Quintanar, A. y Gallardo, J. C. (2003). A mesoscale modeling study of wind blown dust on the Mexico City Basin. *Atmos. Environ.* 37, 2451-2462.
225. Wang, G., Huang, L., Zhao, X., Niu, H. y Dai, Z. (2006). Aliphatic and polycyclic aromatic of atmospheric aerosols in five locations of Nanjing urban area, China. *Atmos. Res.* 81, 54-66.
226. Weber, R. J., Orsini, D., Daun, Y., Lee, Y.N., Klotz, P.J. y Brechtel F. (2001). A particle into liquid collector for rapid measurement of aerosol bulk chemical composition. *A. Sci. Technol.* 35, 718-727.
227. WHO, (2000). *Air quality Guidelines*. World Health Organization.
228. Wilson, W. E. y Suh, H. H. (1997). Fine particles and coarse particles: concentration relationships relevant to epidemiologic studies. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 47, 1238-1249.
229. Wise, S. A. (1985). Quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitro-substituted polycyclic aromatic hydrocarbons and mutagenicity testing for the characterization of ambient air particulate matter. *Envir. Int.* 11, 147-160.
230. Wise, S.A., Benner, B.A., Chesler, S.N., Hilpert, L.R., Vogt, C.R. y May, W.E. (1986). Characterization of the polycyclic aromatic hydrocarbons from two standard reference material air particulate samples. *Anal. Chem.* 58, 3067-3077.
231. Yang, H.H., Chiang, C.F., Lee, W.J., Hwang, K.P. y Wu, E.M.Y. (1999). Size distribution and dry deposition of road dust PAHs. *Envir. Int.* 25, 585-597.
232. Yunker, M.B., Macdonald, R.W., Vingarzan, R., Mitchell, R.H., Goyette, D. y Sylvestre S. (2002). PAHs in the Fraser River Basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry.* 33, 489-515.

233. Zheng, M. y Fang, M. (2000). Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Hong Kong. *Water, Air and Soil Pollution* 117, 175– 189.
234. Zheng, M., Fang, M., Wang, F. y To, K. L. (2000). Characterization of the solvent extractable organic compounds in PM_{2.5} aerosols in Hong Kong. *Atmos. Environ.* 34, 2691-2702.
235. Zielinska, B., Arey, J., Atkinson, R., Ramdahl, T., Winer, A. M. y Pitts Jr, J. N. (1986). Reaction of dinitrogen pentoxide with fluoranthene *J. Am. Chem. Soc.* 108, 4126-4132.

ALIPHATIC, POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS AND NITRATED-POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN PM₁₀ IN SOUTHWESTERN MEXICO CITY

**Hugo Saldarriaga, Rafael Villalobos, Gisela Solano,
Omar Amador, Roberto Gaspariano, Ricardo Palma,
and Zenaida Munive**

*Centro de Ciencias de la Atmósfera, Universidad Nacional
Autónoma de México, Ciudad Universitaria, México.*

A sampling campaign of airborne particles $\leq 10 \mu\text{m}$ (PM_{10}) was carried out from February to April of 2004 at the Universidad Nacional Autónoma de México in southwestern Mexico City. The average PM_{10} mass concentration was $51 \pm 14 \mu\text{g m}^{-3}$. Extracted organic matter was determined, with a mean of $6.5 \pm 1.7 \mu\text{g m}^{-3}$, which represents 12.9% of PM_{10} mass concentration. The standard additions method was used on real samples at four concentration levels for 13 n-alkanes, 14 PAHs and 5 nitro-PAHs. The average concentration for the sum was 99.04 ng m^{-3} for n-alkanes, 4.9 ng m^{-3} for PAHs and 710 pg m^{-3} for nitro-PAHs. Higher concentrations of n-alkanes $> \text{C}_{24}$ were found, indicating biogenic emissions as the dominant source. Coronene, benzo[ghi]perylene, benzo[b+j+k]fluoranthenes and indeno[1,2,3-cd]pyrene

The present work was supported partially through SEMARNAT-CONACYT project 2002-C01-0252/A1 and FOSEMARNAT-2004-01-409. A special thanks to the General Direction of Graduate Studies of Universidad Nacional Autónoma de México for the scholarship given to doctorate student Hugo Saldarriaga, to Wilfrido Gutiérrez, Mario Murillo Tovar and Martha Elena Díaz Murillo for their technical assistance, to the personnel of the Red Automática de Monitoreo Atmosférico del Gobierno del Distrito Federal for the data on atmospheric pollutants, and for Dana E. Erickson and Adam C. Grenier of Peace Corps Mexico for the revision of this manuscript.

Address correspondence to Hugo Saldarriaga, Centro de Ciencias de la Atmósfera, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Coyoacán 04510 DF, México. E-mail: hsaldarriaga@correo.unam.mx

were the most abundant PAHs, suggesting a strong contribution from incomplete combustion of gasoline. The PAHs considered for calculating BaPE represented 52% of the total PAHs analyzed. The presence of 9-nitroanthracene indicates direct emission from diesel combustion and heterogeneous nitrating reactions on sorbed particles, while 2-nitrofluoranthene, indicates gas-phase reactions with fluoranthene, hydroxyl (OH^-) and/or nitrate (NO_3^-) radicals in the presence of nitrogen oxides (NO_x).

Keywords n-alkanes, PAHs, nitro-PAHs, air pollution, equivalent carcinogenic potency

INTRODUCTION

Atmospheric contamination by airborne particulate matter has received considerable attention in recent decades, mainly due to the risks that it presents to public health. Epidemiological studies have demonstrated an association between airborne particulate matter with an aerodynamic diameter $\leq 10 \mu\text{m}$ (PM_{10}) and an increase in respiratory diseases (1, 2), as well as weakening of the immune system, damage to pulmonary tissue, cancer and premature mortality (3–7). Numerous organic compounds have been detected in PM_{10} (8, 9), including polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and its nitro-derivates (nitro-PAHs) with known carcinogenic (10, 11) and mutagenic properties (12, 13), and aliphatic hydrocarbons (e.g., n-alkanes) used as anthropic and biogenic emission markers (14–16). Atmospheric organic compounds can be emitted and condensed on preexisting particles or produced by oxidative reactions in the atmosphere (17). Nitro-PAHs are originated from the emissions of diesel vehicles (18, 19) as well as by gas-phase reactions of PAHs with hydroxyl radicals (OH^\cdot) during the day or at night with nitrate radicals (NO_3^\cdot) in the presence of nitrogen oxides (NO_x) (18–22). Nitro-PAHs have been shown to be more mutagenic by several orders and one order more carcinogenic than PAHs (12, 23).

Little information exists about the concentrations of PAHs in Mexico City (13, 24–26) and even less about nitro-PAHs (13). The objective of this study was to identify and quantify a selection of n-alkanes, PAHs and nitro-PAHs in PM_{10} samples collected in southwestern Mexico City.

EXPERIMENTAL

Site Description

PM₁₀ samples were collected on the roof (7 m above ground level) of the Centro de Ciencias de la Atmósfera of the Universidad Nacional Autónoma de México (CCA-UNAM), located in southwestern Mexico City. In general, the university campus is surrounded by trees and avenues with high vehicular traffic. To the north and east are the most congested parts of the city, whereas, the southwest is surrounded by mountains with altitudes near 3200 m above sea level. The average temperature during the sampling period was 18.2°C (7.5 min–29.0 max). The average wind speed was 2.77 m s⁻¹ (0.12 min–5.42 max), and the predominant wind direction for this period was from north to southwest. The values of O₃, CO, NO_x, temperature, relative humidity, direction and wind speed were obtained from the Pedregal station, a part of the Network of Atmospheric Monitoring (RAMA) (27).

Determination of PM₁₀ Concentration

PM₁₀ was collected on fiberglass filters (20×25 cm, Gelman Sciences), prebaked at 180°C for at least 24 h to remove organic matter and conditioned in a stabilization chamber with a relative humidity <40% and a temperature between 20–23°C for an additional 24 h. The sampling of particles with aerodynamic diameters ≤10 μm (PM₁₀) was done on a high-volume air sampler calibrated according to Federal Register (28) rules (Graseby Andersen) at a constant flow rate of 1.13 m³ min⁻¹ ± 10%. Samples were collected in 24 h periods (from 12:00 p.m. to 12:00 p.m.), and sampling was carried out every three days from February 29 to April 30 2004. The filters with particles were equilibrated in the chamber for an additional 24 h. The mass concentration of particles (μg m⁻³) was determined by differences in the filter weights before and after 24 h exposures, divided by the filtered air volume at standard conditions (25°C and 1 atm).

Method Efficiency Evaluation

To evaluate the analytical method efficiency, several studies have added compounds of interest on filters (16, 29–32). This is called the method of standard additions. In some cases, however, the enrichment was done on filter blanks (fiber filter without particles, prebaked and

conditioned) which does not consider the matrix effect on the compounds of interest, and in others just one level of concentration was added.

In this study, we evaluated target compounds' homogeneity on the filters with particles from eleven samples collected during the period of study and looked at the recovery at four concentration levels; 13 n-alkanes (4–10, 8–20, 16–40, 32–80 $\mu\text{g}/\text{mL}$), 14 PAHs (100–156, 200–313, 400–625, 800–1250 ng mL^{-1}) and 5 nitro-PAHs (12–94, 24–188, 48–375, 96–750 ng mL^{-1}). After the 24 h sampling period and before the conditioning step, the filters were divided into four equal parts (quarters) using a device employed by a Federal Reference Method (33). In two quarters, 1 mL of the low concentration solution was added, while the other two quarters were used as blanks and for determining the compounds in the air. The same procedure was used to add the other three higher concentrations to subsequent samples. Each concentration level was repeated in triplicate (except the lower one, which was done in duplicate), spiking each one of the three replicate filters with PM_{10} . The recovered quantity for each compound was compared to the quantity measured in the spiking standard (reference value) to calculate the recovery for each level. Once the concentration was determined in each fortified quarter, repeatability for each concentration level was evaluated within the same filter, and reproducibility was determined by calculating the relative standard deviation (RSD) of three different filters at each level. Fortified and non-fortified filters were stabilized in separate chambers at the conditions previously mentioned to avoid cross-contamination and to obtain the PM_{10} mass as indicated by the reference method (28).

Extraction and Purification of Organic Matter

The extracted organic matter (EOM) was individually obtained from each quarter with 20 mL of methylene chloride (Burdick & Jackson, HPLC grade) in a sonication bath (Branson 3210) for 30 minutes. This procedure was repeated two more times. The extracts were filtered through a teflon membrane with a porosity of 0.22 μm (Millipore), and concentrated in a rotatory evaporator (Buchi) until approximately 1.0 mL remained. The procedure to determine the EOM was reported previously by Villalobos-Pietrini (26); briefly, the organic extracts of two non spiked quarters of each sample were adjusted up to a final volume of 1 mL, from which 200 μL were removed and added to a previously weighed vial. This was then dried and weighed again in a calibrated balance (Sartorius) with a sensitivity of 0.01 mg. The mass contained in this aliquot was brought up to 1 mL so as to obtain the total EOM in

mg mL⁻¹. Then considering the total sampled area and the filtered air volume, the EOM in $\mu\text{g m}^{-3}$ was calculated.

The EOM mass was fractionated using solid phase extraction (SPE) cartridges composed of a cyanopropyl bonded phase (Alltech, USA). Preliminary experiments with real samples showed a greater recovery of the EOM fractionated with cyanopropyl (98%) than with silica (72%). Compounds retained on the cartridges were eluted with 1.5 mL of hexane (fraction 1), 3.0 mL of 1:1 hexane:methylene chloride (fraction 2), and finally 3.0 mL of methylene chloride (fraction 3). All fractions were concentrated to approximately 1.0 mL under a low nitrogen gas flow (Infra, 99.8%).

Instrumental Analysis

The deuterated PAHs (PAHs-d; selected ion masses): [²H₈] naphthalene-d₈ (Naph-d₈; 136 u), [²H₁₀]acenaphthene-d₁₀ (Acne-d₁₀; 164 u), [²H₁₀]phenanthrene-d₁₀ (Phen-d₁₀; 188 u), [²H₁₀]pyrene-d₁₀ (Pyr-d₁₀; 212 u), [²H₁₂]chrysene-d₁₂ (Chrys-d₁₂; 240 u), and [²H₁₂]perylene-d₁₂ (Per-d₁₂; 264 u), and squalene (410) (Chemservices West Chester, PA) were added to each fraction as internal standards to quantify PAHs and n-alkanes, respectively. Nitro-PAHs were quantified using an external standard method. All compounds were analyzed using a gas chromatograph (GC) Agilent Technologies, model 6890 coupled to a mass spectrometer (MS) 5973N with a quadrupole mass filter and a model 7683 autosampler. The GC was equipped with a 30 m HP5-MS capillary column (J&W Scientific, USA), 0.25 mm internal diameter (i.d.) with a stationary phase of 5% phenyl and 95% dimethyl polysiloxane, and 0.25 μm film thickness. The oven temperature program was as follows: 60°C for 10 min, ramped at 5°C min⁻¹ to 300°C and held for 10 minutes. The injector temperature was 300°C in splitless mode using an injection volume of 1.0 μL . Helium was used as the carrier gas at a constant flow rate of 1.0 mL min⁻¹. The MS was operated in electron impact mode (70 eV), holding the temperatures of the ion source and quadrupole filter at 230°C and 150°C, respectively. The following selected mass/charge ratios (m/z) for PAHs were monitored: fluoranthene (Flt, 202), retene (Ret, 234), benzo[*a*]anthracene (BaA, 228), chrysene (chrys, 228), triphenylene (triph, 228), benzo[*e*]pyrene (BeP, 252), benzo[*a*]pyrene (BaP, 252), benzo[*b*]fluoranthene (BbF, 252), benzo[*k*]fluoranthene (BkF, 252), benzo[*j*]fluoranthene (BjF, 252), indeno[*1,2,3-cd*]pyrene (IP, 276), dibenzo[*a, h*]anthracene (DahA, 278) benzo[*ghi*]perylene (BghiP, 276) and coronene (cor, 300). n-alkanes (molecular weight) were analyzed under the same chromatographic

conditions. The scan range was from 35 to 500 u. The m/z ratio at 57 was selected as the target ion: heptadecane (C₁₇, 240 u), octadecane (C₁₈, 254 u), nonadecane (C₁₉, 268 u), eicosane (C₂₀, 282 u), heneicosane (C₂₁, 296 u), docosane (C₂₂, 310 u), tricosane (C₂₃, 324 u), tetracosane (C₂₄, 338 u), pentacosane (C₂₅, 352 u), hexacosane (C₂₆, 366 u), octacosane (C₂₈, 380), dotriacontane (C₃₂, 450 u), and tetratriacontane (C₃₄, 478 u) (Chemservices, West Chester, PA and Chiron, Norway).

Nitro-PAHs were analyzed in the negative chemical ionization mode, using methane gas (Praxair, 99.97%) as reactive gas and monitoring for the following selected mass/charge ratios (m/z): 1,3-dinitronaphthalene (1,3-DNNaph, 218), 1,5-dinitronaphthalene (1,5-DNNaph, 218), 9-nitroanthracene (9-NAnt, 223), 3-nitrophenanthrene (3-NPhen, 223) and 3-nitrofluoranthene (3-NFlt, 247) (Chiron, Norway), 2-nitrofluoranthene (2-NFlt, 247) (Dr. Roger Atkinson and Dr. Janet Arey, Riverside Institute, CA, USA). The ion source and quadrupole temperatures were 150°C and 106°C, respectively. As reported by Bamford et al. (34), 2-nitrofluoranthene and 3-nitrofluoranthene closely eluted on the HP5-MS column used for PAH analysis. As a result, to confirm the presence of both nitro-PAHs; a Zebtron ZB-50 column (30m x 0.25mm i.d. x 0.25 μm) with a 50% diphenyl-methylpolysiloxane stationary phase was used. Relative response factors were determined for the standard compounds in each class and used for quantitative analyses of PAHs and aliphatic hydrocarbons, while absolute response factors were used for nitro-PAHs. Calibration curves for all compounds were made to determine linearity. Multi-point calibration curves were obtained for all PAHs ranging from 12.5 to 1600 ng mL⁻¹ (r > 0.99, p < 0.001), ranging from 2.5 to 95 μg mL⁻¹ for aliphatics (r > 0.99, p < 0.001) and ranging from 3.5 to 250 ng mL⁻¹ for nitro-PAHs (r > 0.98, p < 0.001).

Quality Control

To ensure the quality of results, field blanks (a clean glass fiber filter) were collected at the sample site monthly. The field blanks filters were placed unopened next to the samplers, after which they were returned to the laboratory and treated as regular samples. Laboratory blanks (all stages of analytical procedure) also were analyzed, and none of the target compounds were found. The analytical procedure recoveries for n-alkanes ranged from 37% for C₁₇ to 101% for C₃₄. For PAHs, the range was between 68% for Flt and 127% for BaP, and for nitro-PAHs between 32% for 1,3+1,5-DNNaph and 80% for 3-NPhen. The recoveries increased with the molecular weight; similar behavior was observed by Swartz et al. (31). The low recoveries of labile species can

be accounted for by their irreversible evaporative loss during the reduction of volume step. Method TO13-A of the Environmental Protection Agency in the USA (35) employed deuterated compounds as surrogates to check PAH recovery efficiencies on air particles, and a range between 60 and 120% is suggested to be acceptable. There is no guidance for n-alkanes and nitro-PAHs for reporting recoveries in air particles. However, Swartz et al. (31) obtained efficiencies for n-alkanes with a number of carbons from C₁₇-C₃₄ between 50 and 100% with lower recoveries for those with lower molecular weights; while for PAHs, the range was between 80% for fluoranthene and ~105% for dibenz[*a, h*]anthracene. Albinet et al. (36) reported recovery factors of the entire analytical procedure ranged, for nitro-PAHs, from 14% for 1-nitronaphthalene to 84% for 7-nitrobenz[*a*]anthracene. Bamford and Baker (37) found values of 52% for 1-nitronaphthalene-d₇ and 60% for 9-nitroanthracene-d₉, while Sienna and Rosazza (38) reported 65.9% for 1-nitropyrene. As we can see, a wide spread in recoveries for PAHs, n-alkanes and still more for nitro-PAHs is observed; this is due to several factors like extraction method, clean up procedure, reduction solvent process and matrix effect.

The repeatability and reproducibility in terms of relative standard deviation for n-alkanes were < 10% and < 31%, for PAHs < 20% and < 30% and for nitro-PAHs < 20% and < 32%, respectively. EPA (35) reported a maximum variation of 30% for a continuous calibration of common PAHs. The method detection limits based on weighted regression equations (39), ranged for n-alkanes (ng m⁻³) from 0.5 (C₂₄) to 3.9 (C₂₈), for PAHs (pg m⁻³) from 3 (Ret) to 42 (Chrys+Triph), and for nitro-PAHs (pg m⁻³) from 11 (3-NPhen) to 22 pg m⁻³ (1,3+1,5 DNNaph). The quantification limits for n-alkanes (ng m⁻³) ranged from 1.6 (C₂₄) to 12.5 (C₂₈), for PAHs (pg m⁻³) from 10 (Ret) to 143 (Chrys+Triph) and for nitro-PAHs (pg m⁻³) from 37 (1,3+1,5-DNNaph) to 75 (3-NPhen). The compound concentrations in the air were corrected using the recoveries acquired for each compound, based on equations of linear regression between the obtained quantity and the added quantity, since the analysis of variance was significant for all compounds ($p < 0.05$).

Statistical Analysis

The statistical analysis was performed with STATISTICA Software v. 6.1. The linearity of regression curves were evaluated with a one-way ANOVA. The Pearson coefficient was applied to observe linear associations between responses and amounts of target compounds in the instrumental calibration curves. The Spearman rank order correlation

was applied to observe associations among PM₁₀, PAHs, nitro-PAHs, n-alkanes, atmospheric pollutants and meteorological parameters.

RESULTS AND DISCUSSION

PM₁₀, EOM, PAHs, Nitro-PAHs and Aliphatic Hydrocarbons in Southwest Mexico City

The average PM₁₀ mass concentration during the sampling period was $51 \pm 14 \mu\text{g m}^{-3}$. None of the sampled days exceeded the maximum concentration of $120 \mu\text{g m}^{-3}$ established by the Official Mexican Standard (NOM-025-SSA-1993) (40) for a 24 h period. The total average EOM concentration was $6.5 \pm 1.7 \mu\text{g m}^{-3}$ which represents 12.9% of PM₁₀, similar to results obtained by Villalobos-Pietrini et al. (26) for the same zone. Therefore, 87.1% of the collected airborne particles is non-extractable organic material, most likely composed of inorganic compounds.

The range of n-alkanes identified in this study was found to be between C₁₇ and C₃₄ suggesting a mixture of biogenic and anthropic substances. n-alkanes with less than 25 carbons are commonly derived from human activities, whereas those with 25 or more carbons are from biogenic emissions (41). For the sampling period, the average n-alkanes concentration observed was 99.04 ng m^{-3} , similar to that found by Marino et al. (42) in Athens, Greece, but lower than the value obtained by Kendall et al. (43) in London, UK and by Wang et al. (16) in Nanjing, China. All these sites are located in urban areas. C₂₈ was the most abundant n-alkane found in the present study followed by C₂₄, C₃₄ and C₃₂. The total average concentration of low molecular weight n-alkanes (C₁₇-C₂₁) was lower than that of high molecular weight n-alkanes (C₂₂-C₃₂), which implies that an important source of these compounds was biogenic emissions (44, 45), and epicuticular plant waxes were probably the main source (46). Figure 1 shows the n-alkane distribution versus the number of carbons, with the maximum in C₂₄ and C₂₈.

The n-alkanes concentration was 17 times greater than that of PAHs. The most abundant PAHs were those of five and six rings, whereas those of three and four rings were less abundant. This agrees with diverse authors (26, 47–49), where PAHs of higher molecular weight were found in the particulate-phase due to its low vapor pressure as compared to low molecular weight PAHs, which were found mainly in the gas-phase (20). The average PAHs concentration ($\Sigma\text{PAH}_{n=14}$) found during this period was 4.9 ng m^{-3} . This result is lower than that obtained by Wang

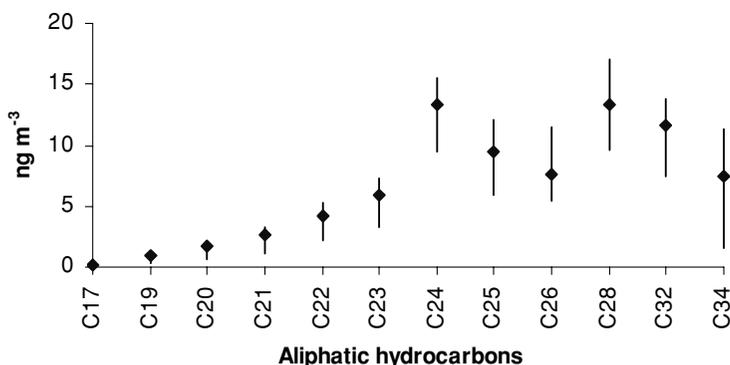


FIGURE 1. n-alkane distribution during the sampling period.

et al. (16) (59.0 ng m^{-3}) in Nanjing, who sampled in an urban zone ($\Sigma\text{PAH}_{n=10}$), and by Ré-Poppi and Santiago-Silva (32) (21.05 ng m^{-3}) in Campo Grande, Brazil, an urban area surrounded by little vegetation ($\Sigma\text{PAH}_{n=15}$). The presence of Cor, IP, BghiP and BbF+BjF+BkF as the most abundant PAHs among the 14 PAHs quantified indicated the influence of incomplete combustion generated from gasoline vehicles, in particular BghiP, Cor and IP (50, 51). Although a low concentration of retene was observed, this indicates vegetation burning around the sampling site (52), since this compound is a marker of coniferous burns (53). Concentration of PAHs in our study was lower than that observed in the other places considered big urban zones (Table 1), however; the sampling site is surrounded by a lot of vegetation, which might explain the low PAHs concentration (54–57).

The total average nitro-PAHs concentration in the present study was 350 pg m^{-3} , 14 times lower than that of PAHs. The most abundant nitro-PAH compounds were 1,3+1,5-DNNaph ($150 \pm 90 \text{ pg m}^{-3}$), 2-NFlt ($120 \pm 40 \text{ pg m}^{-3}$) and 9-NAnt ($60 \pm 40 \text{ pg m}^{-3}$) (Table 2). Some studies (19, 58, 59) have reported that diesel emissions generate 3-NFlt, 9-NAnt and 2-nitrofluorene, however; 9-NAnt also can be formed by heterogeneous reactions between anthracene and nitrating agents onto sorbed atmospheric particles (60, 61) and onto filters (62). The presence of 2-NFlt is attributed exclusively to atmospheric formation (18) from gas-phase reactions of fluoranthene with hydroxyl (OH^-) radicals during the day and with nitrate (NO_3^-) radicals at night in the presence of oxides of nitrogen (NO_x) (20–22), while the 3-NFlt is emitted from incomplete combustion (22) and generally formed via electrophilic nitration reactions in the presence of NO_2 (18). In our study, the latter was not found.

TABLE 1. Atmospheric concentration of PAHs in ng m⁻³ in some cities throughout the world

PAHs	Liwan ⁵⁴ (China)	Naples ⁵⁵ (Italy)	Santiago ⁵⁶ (Chile)	Seoul ⁵⁷ (Korea)	CCA-UNAM (México)
Flt	0.73	0.64	1.60	2.27	0.20 ± 0.02
Ret	0.09	n.a.	n.a.	n.a.	0.03 ± 0.02
BaA	1.34	0.66	2.45	1.82	0.18 ± 0.07
Chrys-Triph	3.67	1.10	2.25	2.78	0.24 ± 0.05
BeP	5.86	3.36	n.a.	n.a.	0.37 ± 0.06
BaP	5.61	0.53	4.02	2.55	0.32 ± 0.07
BbF+BjF+BkF	2.96	3.22	3.19	4.89	0.74 ± 0.10
IP	7.81	2.26	9.90	3.59	0.67 ± 0.10
DahA	4.25	0.16	2.93	0.55	0.07 ± 0.06
BghiP	12.79	5.18	22.3	3.21	0.87 ± 0.20
Cor	3.22	3.23	n.a.	n.a.	1.25 ± 0.30
Total	48.30	20.40	48.70	24.60	4.90 ± 1.04

PAH abbreviations: See text.

n.a.: not available or not measured.

CCA-UNAM (this work): Mean of eleven samples ± one standard deviation, February 29 – April 30, 2004 suburban site.

⁵⁴-Liwan, China: Mean of eleven samples, 12–18 April and 12–14 July, 2001, urban area.

⁵⁵-Naples, Italy: Central part of the city, mean of twenty one samples, 24–30 September, 1996; 26 February–4 March, 1997; 25 June–1 July, 1997.

⁵⁶-Santiago, Chile: Downtown, Mean of four samples, 12 August–26 September, 1993.

⁵⁷-Seoul, Korea: Urban site, particulate phase, 29 October–07 November, 1998; 20 February–1 March, 1999; 31 May–9 June, 1999; 11–17 September, 1999; 27 November–9 December, 1999, number of samples not given.

Table 3 compares atmospheric concentrations of two nitro-PAHs analyzed in our study with those measured in different zones around the world. Samplings at Birmingham, Milan, Copenhagen, Baltimore, Rome and Damascus were conducted at urban sites within the city, while samplings at Riso, Fort Meade and CCA-UNAM were conducted at suburban sites. The value determined for 2-NFlt at CCA-UNAM was approximately half of that reported in Milan, Italy (63), Birmingham, UK (65) and Damascus, Siriah (65); whereas 9-NAnt was very similar to that found at Copenhagen, Denmark (64) and Baltimore, USA (37). Concentrations of compounds can vary with the extent of urbanization. Differences could be due to atmospheric reactions more frequently carried out in rural and suburban areas due to longer exposure time of nitro-PAH precursors in the air mass (64).

TABLE 2. Average total concentration and standard deviation of nitro-PAHs in PM₁₀ at CCA-UNAM during the sampling period (n = 11)

Nitro-PAH	pg m ⁻³
1,3+1,5-DNaph	150 ± 90
9-NAnt	60 ± 40
3-NPhen	20 ± 10
2-NFlt	120 ± 40
3-NFlt	< detection limit

Note: n: sampling number.

Equivalent Carcinogenic Potency to BaP

The IARC (10, 11) had established BaP as one of the most mutagenic PAHs. The average value of this PAH in our study was 0.32 ng m⁻³, greater than the 0.26 ng m⁻³ found by Ré-Poppi and Santiago-Silva (32) in Campo Grande and almost ten times lower than the 5.75 ng m⁻³ found by Wang et al. (16) in Nanjing. However, BaP is not an appropriate indicator of carcinogenic potential in the evaluation of human health risk because it decomposes easily with solar radiation (67) or by reaction with atmospheric oxidants (68). In fact, Daisey et al. (67) proposed a BaP/BeP ratio <0.5 which indicated BaP photodegradation due to BeP shows higher stability with respect to BaP. The instability of the BaP might lead to an underestimation of its carcinogenic power. For this reason, an equivalent index for BaP (BaPE), has been suggested for better parameterising aerosol carcinogenicity (69). This index is based on the carcinogenic power and the relative concentrations of the following PAHs: BaA, BbF, BkF, BjF, DBahA, IP, classified as “probable” or “possible” carcinogens in humans by the IARC (10, 11) and calculated by the following equation:

$$\text{BaPE} = \text{BaAx}0.06 + \text{BFx}0.07 + \text{BaP} + \text{DBahAx}0.6 + \text{IPx}0.08$$

Where BF includes BbF+BjF+BkF

The BaPE value calculated in this study was 0.48 ng m⁻³, lower than the 9.3 ng m⁻³ found in Nanjing (16), 0.64 ng m⁻³ found in Hong Kong (70) and 1.50 ng m⁻³ found in Florence, Italy (71). The common characteristic among these places is high vehicular activity. However, the CCA-UNAM site has suburban characteristics that could explain the low value obtained for BaPE. These PAHs describe 52% of the total PAHs analyzed in this study, which represents a risk to human health

TABLE 3. Atmospheric concentrations of nitro-PAHs in pg m^{-3} , in some cities throughout the world

Nitro-PAHs	Milan ⁶³ (Italy)	Two cities ⁶⁴ (Denmark)	Baltimore, MD ³⁷ (USA)	Fort Meade, MD ³⁷ (USA)	Birmingham ⁶⁵ (UK)	Rome ⁶⁶ (Italy)	Damascus ⁶⁵ (Siriah)	CCA-UNAM (México)
9-NAnt	84	63 ^a , 30 ^b	64 ^c , 53 ^d	46 ^e , 15 ^f	187	n.a.	206	60
2-NFlt	224	91 ^a , 60 ^b	60 ^c , 99 ^d	49 ^e , 28 ^f	221	470	243	120

Note: nitro-PAH abbreviations: See text

^a Copenhagen, ^b Riso, ^c Baltimore_winter, ^d Baltimore_summer, ^e Fort Meade_winter, ^f Fort Meade_summer, n.a. not available or not measured.

⁶³ - Downtown, particle phase, November 2000–October 2001, number of samples not given.

CCA-UNAM, Mexico (this work): Mean of eleven samples, February 29–April, 30, 2004 suburban site.

⁶⁴ - ^a-Copenhagen, Denmark: Mean of twenty samples in winter-spring 1996, urban site.

⁶⁴ - ^b-Riso, Denmark: Mean of fourteen samples, February 1998–February 1999, suburban site.

³⁷ - ^c - Mean of four samples, January 2001.

³⁷ - ^d - Mean of five samples, July 2001.

³⁷ - ^e - Mean of four samples, January 2001.

³⁷ - ^f - Mean of four samples, July 2001.

⁶⁵ - Mean of twenty five samples, November 9, 1995–February 19, 1996, urban site.

⁶⁶ - Mean of seven samples, 13–20 September, 1991, urban site.

⁶⁵ - Mean of nineteen samples, January–February, 1994 through January–March, 1995, urban site.

considering that these PAHs are on smaller diameter particles, and in contrast lighter ones are found on greater diameter particles (72). Based on correlations between PM₁₀, the extracted organic matter from PM₁₀, the relative humidity and PAHs from three to seven rings, Villalobos-Pietrini et al. (26) observed similar results in a previous study done in the same zone as this study.

Correlations Between PAHs, Nitro-PAHs, Aliphatic Hydrocarbons with Atmospheric Pollutants and Meteorological Parameters

The total average concentration of PAHs did not correlate significantly by means of the r of *Spearman* (Table 4) with the total average PM₁₀ concentration. A similar result was observed when correlating the individual PAHs with molecular weight $> 252 \text{ g mol}^{-1}$, except for IP ($r = 0.7$, $p < 0.05$). The same situation was observed by Villalobos et al. (26) and by Bi et al. in Liwan, China (54). The last group concluded that PM₁₀ is not an appropriate indicator of PAHs in the atmosphere. For nitro-PAHs, Bamford and Baker (37) did not observe significant correlations between this family of compounds and PM₁₀. However, in this study the correlations between PM₁₀ and total averages of nitro-PAHs, 9-NAnt and 2-NFlt were significant, implying that the main source of 9-NAnt is atmospheric formation by heterogeneous reactions of nitrating agents with anthracene (associated with aerosols) and not via gas-phase radical reactions. It may also be inferred that secondary aerosol mass is photochemically produced, analogous to the formation and condensation of 2-NFlt (64).

IP and BghiP were correlated significantly with average concentration of CO ($r = 0.66$ and 0.71 , $p < 0.05$), suggesting the influence of vehicular emissions as a main source as described before which agrees with Lodovici et al. (71) and Schnelle-Kreis et al. (49). Although non-significant correlations were observed between compounds (n-alkanes, PAHs and nitro-PAHs) and meteorological factors (temperature and wind speed), all of them were negative. It is possible that low temperatures allow high concentrations of these compounds, whereas high temperatures lead to evaporation. Smith and Harrison (73) observed this phenomenon for PAHs, although it was more evident in compounds of low molecular weight. The relative humidity does not seem to affect PAHs and nitro-PAHs in PM₁₀; however, for n-alkanes the positive correlation with relative humidity and negative correlation with temperature suggests that both meteorological parameters affect the vapor-to-particle-partitioning of the semivolatile aliphatic hydrocarbons (74). Although n-alkanes and PAHs are weakly correlated ($r = 0.51$, $p < 0.05$),

TABLE 4. Correlations between n-alkanes, PAHs and nitro-PAHs with some atmospheric pollutants and meteorological parameters (n = 11)

	PM ₁₀	NOx	O ₃	CO	T	RH	WS	n-alkanes	PAHs	IP	BghiP	Cor	BaP	Nitro-PAHs	9-NAnt	2-NFlt	3-NPhen
PM ₁₀	1																
NOx	0.6	1															
O ₃	0.28	-0.18	1														
CO	0.45	0.66	-0.36	1													
T	0.05	0.32	0.13	-0.15	1												
RH	0.13	-0.21	0.14	0.22	-0.87	1											
WS	-0.48	-0.09	-0.05	-0.44	0.48	-0.77	1										
n-alkanes	0.01	-0.35	0.04	-0.09	-0.72	0.78	-0.69	1									
PAHs	0.25	0.37	-0.05	0.23	-0.09	0.34	-0.56	0.51	1								
IP	0.68	0.66	0.08	0.66	0.15	0.20	-0.68	0.15	0.68	1							
BghiP	0.55	0.54	0.03	0.71	-0.03	0.35	-0.73	0.28	0.72	0.96	1						
Cor	0.4	0.45	-0.06	0.62	-0.25	0.51	-0.79	0.53	0.79	0.84	0.92	1					
BaP	0.6	0.52	0.07	0.48	0.31	0.08	-0.64	0.12	0.61	0.93	0.84	0.7	1				
nitro-PAHs	0.83	0.68	0.13	0.41	-0.14	0.21	-0.33	0.08	0.41	0.53	0.45	0.43	0.32	1			
9-NAnt	0.73	0.68	0.27	0.18	0.14	0.02	-0.18	-0.06	0.43	0.48	0.35	0.34	0.33	0.92	1		
2-NFlt	0.79	0.69	0.21	0.37	-0.17	0.34	-0.45	0.22	0.57	0.62	0.54	0.55	0.44	0.94	0.89	1	
3-NPhen	0.58	0.35	0.32	0.09	-0.04	0.09	-0.14	-0.03	0.18	0.22	0.18	0.19	0.02	0.8	0.84	0.65	1

Note: n: sampling number.

Bold and italics values - $p < 0.05$, RH: Relative Humidity (%), WS: Wind Speed (m s⁻¹), T: Temperature (°C), PAHs - Average of the sum of 14 polycyclic aromatic hydrocarbons, nitro-PAHs - Average of the sum of 5 nitro-PAHs, n-alkanes - Average of the sum of 13 aliphatic hydrocarbons.

it might be possible to hypothesize that part of them come from similar sources.

CONCLUSIONS

The proposed analytical procedure is applicable for n-alkanes with molecular weights $> 226 \text{ g mol}^{-1}$, for PAHs with molecular weights $> 252 \text{ g mol}^{-1}$ and for nitro-PAHs with molecular weights $> 218 \text{ g mol}^{-1}$. The most abundant n-alkanes were $> \text{C}_{24}$ meaning that in the study zone biogenic emissions are an important source. The most abundant PAHs were those with 5 and 6 rings, which suggest gasoline combustion emissions. The PAHs considered for BaPE described 52% of the total PAHs analyzed, which represent a risk to human health considering these compounds were in smaller particles. For nitro-PAHs, it was observed that concentrations of these compounds were due to vehicular emissions as well as to atmospheric formation, which indicates the presence of other reactive compounds. The total average concentration of PAHs was 14 times greater than that of nitro-PAHs, whereas the n-alkane concentration was 17 times greater than that of PAHs. In this study some compounds were detected which are considered carcinogenic, and for this reason, this research needs to continue.

REFERENCES

1. Goldsmith, C. A., and L. Kobzik. 1999. Particulate air pollution and asthma: a review of epidemiological and biological studies. *Rev. Environ. Health* 14:121–134.
2. Takafuji, S., and T. Nakagawa. 2000. Air pollution and allergy. *J. Invest. Allerg. Clin.* 10:5–10.
3. Mills, P. K., D. Abbey, W.L. Beeson, and F. Petersen. 1991. Ambient air pollution and cancer in California Seventh-day Adventists. *Arch. Environ. Health* 46:271–280.
4. Dockery, D. W., J.Schwartz, and J.D. Spengler. 1992. Air pollution and daily mortality association with particulates and acid aerosols. *Environ. Res.* 59:362–373.
5. Schwartz, J., and D.W. Dockery. 1992. Particulate air pollution and daily mortality in Steubenville, Ohio. *Am. J. Epidemiol.* 135:12–19.
6. Leal, M., V. Chávez, and L. Lerralde. 1996. Temas Ambientales. Zona metropolitana de la Ciudad de México. Libro I. Programa Universitario de Medio Ambiente. UNAM.
7. Choudhury, A. H., M.E. Gordian, and S.S. Morris. 1997. Associations between respiratory illness and PM₁₀ air pollution. *Arch. Environ. Health* 52:113–117.

8. Alves, C., C. Pio, and A. Duarte. 2001. Composition of extractable organic matter of air particles from rural and urban Portuguese areas. *Atmos. Environ.* 35:5485–5496.
9. Anttila, P., T. Rissanen, M. Shimmo, M. Kallio, T. Hyötyläinen, M. Kulmala, and M.-L. Riekkola. 2005. Organic compounds in atmospheric aerosols from a Finnish coniferous forest. *Boreal Environment Research* 10:371–384.
10. IARC (International Agency for Research on Cancer). 1983. Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemical to humans. Polynuclear aromatic compounds, Part 1: Chemical, environmental and experimental data; 477 p., vol. 46. Lyon, France: World Health Organization. Summary of data reported and evaluation: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol32/volume32.pdf>
11. IARC (International Agency for Research on Cancer). 1989. Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemical to humans. Diesel and gasoline engine exhausts and some nitroarenes, 458 p., vol. 46. Lyon, France: World Health Organization. Summary of data reported and evaluation: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol46/volume46.pdf>
12. Durant, J. L., W.F. Busby, A.L. Lafleur, B.W. Penman, and C.L. Crespi. 1996. Human cell mutagenicity of oxygenated, nitrated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons associated with urban aerosols. *Mutat. Res. Genet. Tox.* 371:123–157.
13. Villalobos-Pietrini, R., L. Hernández-Mena, O. Amador-Muñoz, Z. Munive-Colín, J.L. Bravo-Cabrera, S. Gómez-Arroyo, A. Frías-Villegas, S. Waliszewski S., J. Ramírez-Pulido, and R. Ortiz-Muñiz. 2007. Biodirected mutagenic chemical assay of PM₁₀ extractable organic matter in southwest Mexico City. *Mutat. Res.* 634:192–204.
14. Simoneit, B.R.T., and M. Mazurek. 1984. Organic matter of the troposphere: III. Characterisation and sources of petroleum and pyrogenic residues in aerosols over the Western United States. *Atmos. Environ.* 18:51–67.
15. Kavouras, I. G., J. Lawrence, P. Koutrakis, E.G. Stephanou, and P. Oyola. 1999. Measurement of particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons in Santiago de Chile: source reconciliation and evaluation of sampling artifacts. *Atmos. Environ.* 33:4977–4986.
16. Wang, G., L. Huang, X. Zhao, H. Niu, and Z. Dai. 2006. Aliphatic and polycyclic aromatic of atmospheric aerosols in five locations of Nanjing urban area, China. *Atmos. Res.* 81:54–66.
17. Cautreels, W., and K. Van Cauwenburghe. 1978. Experiments on the distribution of organic pollutants between airborne particulate matter and the corresponding gas phase. *Atmos. Environ.* 12:1133–1141.
18. Nielsen, T. 1984. Reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons towards nitrating species. *Environ. Sci. Technol.* 18:157–163.
19. Paputa-Peck, M. C., R. S. Marano, D. Schuetzle, T.L. Riley, C.V. Hampton, T.J. Prater, L.M. Swedes, T.E. Jensen, P.H. Ruehle, L.C. Bosch, and W.P. Duncan. 1983. Determination of nitrated polynuclear aromatic hydrocarbons in particulate extracts by capillary column gas chromatography with nitrogen selective detection. *Anal. Chem.* 55:1946–1954.

20. Arey, J., B. Zielinska, R. Atkinson, A.M. Winer, T. Ramdahl, and J.N. Pitts Jr. 1986. The formation of nitro-PAH from gas-phase reactions of fluoranthene and pyrene with the OH radical in the presence of NO_x. *Atmos. Environ.* 20:2339–2345.
21. Pitts Jr, J. N. 1987. Nitration of gaseous polycyclic aromatic hydrocarbons in simulated and ambient urban atmospheres: a source of mutagenic nitroarenes. *Atmos. Environ.* 21:2531–2547.
22. Atkinson, R., J. Arey, B. Zielinska, and S. Ashcmann. 1990. Kinetics and nitro-products of the gas-phase OH and NO₃ radical-initiated reactions for naphthalene-d8, fluoranthene-10, and pyrene. *Int. J. Chem. Kinet.* 22:999–1014.
23. Lewtas, J., M. Nishioka, and B. Peterson. 1990. Bioassay directed fractionation organic extract of SRM 1649 urban air particulate and ambient matter. *Int. J. Environ. An. Ch.* 39:245–256.
24. Velasco, E., P. Siegmann, and H.C. Siegmann. 2004. Exploratory study of particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in different environments of Mexico City. *Atmos. Environ.* 38:4957–4968.
25. Marr, L. C., K. Dzepina, J.L. Jimenez, F. Reisen, H.L. Bethe, J. Arey, J.S. Gaffney, N.A. Marley, L.T. Molina, and M.J. Molina. 2006. Sources and transformations of particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in Mexico. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 6:1733–1745.
26. Villalobos-Pietrini, R., O. Amador-Muñoz, S. Waliszewski, L. Hernández-Mena, Z. Munive-Colín, S. Gómez-Arroyo, J.L. Bravo-Cabrera, and A. Frías-Villegas. 2006. Mutagenicity and polycyclic aromatic hydrocarbons associated with extractable organic matter from airborne particles ≤10 μm in southwest Mexico City. *Atmos. Environ.* 40:5845–5857.
27. RAMA, http://www.sma.df.gob.mx/simat/home_base.php
28. Federal Register. 1987. Reference method for the determination of particulate matter as PM₁₀ in the atmosphere. 52:A1–A3.
29. E. Moyano, and E., Galceran. 1997. Determination of oxy-, nitro- and hydroxyl-polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric aerosol samples. *Química Analítica* 17:159–164.
30. Kuo, C., H. Chen, and S. Lin. 2003. Trace determination of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons using liquid chromatography with on-line electrochemical reduction and fluorescence detection. *Anal. Chim. Acta.* 482:219–228.
31. Swartz, E., L. Stockburger, and L. Gundel. 2003. Recovery of semivolatile organic compounds during sample preparation: Implications for characterization of airborne particulate matter. *Environ. Sci. Technol.* 37:597–605.
32. Ré-Poppi, N., and M. Santiago-Silva. 2004. Polycyclic aromatic hydrocarbons and other selected organic compounds in ambient air of Campo Grande City, Brazil. *Atmos. Environ.* 39:2839–2850.
33. Federal Register. 1985. Method for the determination of Lead in suspended particulate matter collected from ambient. 40 CFR part 50: <http://www.setonresourcecenter.com/CFR/40CFR/P50.019.HTM>.
34. Bamford, H. A., D.Z.Bezabeh, M.M. Schantz, S.A. Wise, and J.E. Baker. 2003. Determination and comparison of nitrated-polycyclic aromatic hydrocarbons measured in air and diesel particulate reference materials. *Chemosphere* 50:575–587.

35. EPA (U.S. Environmental Protection Agency). 1999. Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air. Second edition. Compendium Method TO-13A, Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in ambient air using gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). Center for Environmental Research. Information Office of Research and Development. U.S. Environmental Protection Agency. Cincinnati, OH 45268, EPA/625/R-96/010b.
36. Albinet, A., E. Leoz-Garziandia, H. Budzinski, and E. Villenave. 2006. Simultaneous analysis of oxygenated and nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons on standard reference material 1649a (urban dust) and on natural ambient air samples by gas chromatography–mass spectrometry with negative ion chemical ionization. *J. Chromatogr. A* 1121:106–113.
37. Bamford, H. A., and J.E. Baker. 2003. Nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons concentrations and sources in urban and suburban atmospheres of the mid-Atlantic region. *Atmos. Environ.* 37:2077–2091.
38. Sienra, M. R., and N.G. Rosazza. 2006. Occurrence of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in urban particulate matter PM10. *Atmos. Res.* 81:265–276.
39. Caulcutt, R., and R. Boddy. 1983. *Statistics for analytical chemist*. New York: Chapman and Hall.
40. NOM-025-SSA1-1993. 2005. Norma Oficial Mexicana. Secretaría de Salud. Diario Oficial de la Federación, México, pp. 55–64.
41. Abas, R. B., and B. Simoneit. 1996. Composition of extractable organic matter of air particles from Malaysia: initial study. *Atmos. Environ.* 15:2779–2793.
42. Marino, F., A. Cecinato, and P. Siskos. 2000. Nitro-PAH in ambient particulate matter in the atmosphere of Athens. *Chemosphere* 40:533–537.
43. Kendall, M., R.S. Hamilton, J. Watt, and I.D. Williams. 2001. Characterization of selected speciated organic compounds associated with particulate matter in London. *Atmos. Environ.* 35:2483–2495.
44. Sicre, M. A., J.C. Marty, A. Saliot, X. Aparcio, J. Grimalt, and J. Albaiges. 1987. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the Mediterranean Sea: occurrence and origin. *Atmos. Environ.* 21:2247–2259.
45. Simoneit, B. R. T., and M. Mazurek. 1982. Organic matter of the troposphere: II. Natural background of biogenic lipid matter in aerosols over the rural western United States. *Atmos. Environ.* 16:2139–2159.
46. Mazurek, M. A. G.R. Cass, and B.R.T. Simoneit. 1991. Biological Input to Visibility-Reducing Aerosol Particles in the Remote Arid Southwestern United States. *Environ. Sci. Technol.* 25:684–694.
47. Kiss, G., Z. Varga-Puchony, G. Rohrbacher, and J. Hlavay. 1998. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons on atmospheric aerosol particles of different sizes. *Atmos. Res.* 46:253–261.
48. Yang, H. H., C.F. Chiang, W.J. Lee, K.P. Hwang, and E.M.Y. Wu. 1999. Size distribution and dry deposition of road dust PAHs. *Environ. Int.* 25:585–597.
49. Schnelle-Kreis, J., I. Gebefügi, G. Welzl, T. Jaensch, and A. Kettrup. 2001. Occurrence of Particle-associated Polycyclic aromatic compounds in ambient air of the city of Munich. *Atmos. Environ.* 35:71–81.

50. Miguel, A. H., T.W. Kirchsetter, R.A. Harley, and S.V. Hering. 1998. On-road emissions of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and black carbon from gasoline and diesel vehicles. *Environ. Sci. Technol.* 32:450–455.
51. Zielinska, B., J. Sagebiel, J.D. McDonald, K. Whitney, and D.R. Lawson. 2004. Emission rates and comparative chemical composition from selected in-use diesel and gasoline-fueled vehicles. *Air Waste* 54:1138–1150.
52. Bravo, J. L., O. Amador-Muñoz, R. Villalobos-Pietrini, and A. Muhlia. 2006. Influence of some meteorological parameters and forest fires on PM₁₀ concentrations in a Southwest zone of Mexico Valley. *Int. J. Environ. Pollut.* 26:142–155.
53. Ramdahl, T. 1983. Retene a molecular marker of wood combustion in ambient air. *Nature* 306:580–582.
54. Bi, X. H., G.Y. Sheng, P.A. Peng, Z.Q. Zhang, and J.M. Fu. 2002. Extractable organic matter in PM₁₀ from LiWan district of Guangzhou City, PR China. *Sci. Total Environ.* 300:213–228.
55. Caricchia, A. M., S. Chiavarini, and M. Pezza. 1999. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmospheric particulate matter in the city of Naples (Italy). *Atmos. Environ.* 33:3731–3738.
56. Romero, R., R. Sienna, and P. Richter. 2002. Efficient screening method for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in airborne particles. Application in real samples of Santiago–Chile metropolitan urban area. *Atmos. Environ.* 36:2375–2381.
57. Seung, S. P., J.K. Young, and H.K. Chang. 2002. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Seoul, Korea. *Atmos. Environ.* 36:2917–2924.
58. Pitts Jr, J. N., W. Harger, D. Fitz, G. Scorziell, and V. Mejía. 1982. Diurnal variations in the mutagenicity of airborne particulate organic matter in California's south coast air basin. *Mutat. Res.* 104:35–41.
59. Ciccioli, P., A. Cecinato, E. Brancaleoni, R. Draisci, and A. Liberti. 1989. Evaluation of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in anthropogenic emission and air samples. *Aerosol Sci. Technol.* 10:296–310.
60. Pitts Jr, J. N., K.V. Cawenberghe, D. Grossjean, J.P. Schmid, D.R. Fitz, W.L.J. Belser, G.B. Knudson, and P.M. Hynds. 1978. Atmospheric reactions of polycyclic aromatic hydrocarbons: facile formation of mutagenic nitro derivatives. *Science* 202:515–519.
61. Fox, M. A., and S. Olive. 1979. Photooxidation of anthracene on atmospheric particulate matter. *Science* 205:582–583.
62. Arey, J., B. Zielinska, R. Atkinson, and S.M. Aschmann. 1989. Nitroarene products from the gas-phase reactions of volatile polycyclic aromatic hydrocarbons with the OH radical and N₂O₅. *Int. J. Chem. Kinet.* 21:775–799.
63. Cecinato, A. 2003. Nitrated polynuclear aromatic hydrocarbons in ambient air in Italy. *J. Sep. Sci.* 26:402–408.
64. Feilberg, A., M.W. Poulsen, T. Nielsen, and S. Henrik. 2001. Occurrence and sources of particulate nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air in Denmark. *Atmos. Environ.* 35:353–366.
65. Dimashki, M., S. Harrad, and R.M. Harrison. 2000. Measurements of nitro-PAH in the atmospheres of two cities. *Atmos. Environ.* 34:2459–2469.

66. Ciccioli, P., A. Cecinato, E. Brancaleoni, M. Frattoni, and P. Zacchei. 1996. Formation and transport of 2-nitrofluoranthene and 2-nitropyrene of photochemical origin in the troposphere. *J. Geophys. Res.* 101:19567–19581.
67. Daisey, J. M., J.L. Cheney, and P.J. Lioy. 1986. Profiles of organic particulate emissions from air pollution sources: status and needs for receptor source apportionment modelling. *J. Air Pollut. Control. Assoc.* 36:17–33.
68. Muller, J. F., D.F. Hawker, and D.F. Connel. 1998. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmospheric environment of Brisbane, Australia. *Chemosphere* 37:1369–1383.
69. Cecinato, A., P. Ciccioli, E. Brancaleoni, and M. Zagari. 1998. PAH and N-PAH in the urban atmosphere of Rome and Milan. *Ann. Chim.* 88:369–379.
70. Zheng, M., and M. Fang. 2000. Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Hong Kong. *Water Air Soil Poll.* 117:175–189.
71. Lodovici, M., M. Venturini, E. Marini, D. Grechi, and P. Dolara. 2003. Polycyclic aromatic hydrocarbons air levels in Florence, Italy, and their correlation with other air pollutants. *Chemosphere* 50:377–382.
72. Allen, J. O., N.M. Dookeran, A.K. Smith, and A.F. Sarofim. 1996. Measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with size-segregated atmospheric aerosols in Massachusetts. *Environ. Sci. Technol.* 30:1023–1031.
73. Smith, D. J. T., and R.M. Harrison. 1996. Concentrations, trends and vehicle source profile of polynuclear aromatic hydrocarbons in the UK atmosphere. *Atmos. Environ.* 30:2513–2525.
74. Mantis, J., A. Chaloulakou, and C. Samara. 2005. PM10-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the greater area of Athens, Greece. *Chemosphere* 59:593–604.