



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

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

TEMA DE TESIS

**ESTUDIO DE ACIDOS GRASOS ADSORBIDOS A LAS
AEROPARTÍCULAS DEL SUROESTE DE LA CIUDAD DE MÉXICO**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q.I. ZENAIDA MUNIVE COLIN



TUTOR: Dr. RAFAEL VILLALOBOS PIETRINI
2009



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

Agradezco a mi tutor Dr. Rafael Villalobos Pietrini por todo su apoyo en la elaboración de este trabajo.

Agradezco al Maestro en Ciencias Omar Amador Muñoz la asesoría técnica para el desarrollo del método analítico y el análisis estadístico durante el desarrollo de este proyecto.

Agradezco al Dr. Hugo Albeiro Saldarriaga Noreña, al M. en B. Leonel Hernández Mena y al Quím. Roberto Gaspariano Larino el apoyo técnico para llevar a cabo los muestreos y el tratamiento de las muestras.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para desarrollar la Maestría en el Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Este proyecto se llevó a cabo en el Centro de Ciencias de la Atmósfera de la Universidad Nacional Autónoma de México, con el apoyo parcial de los proyectos FOSEMARNAT-2004-01-409 y PAPIIT IN230307.

CONTENIDO

	PAGINA
RESUMEN	5
1. INTRODUCCIÓN	6
2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	9
3. OBJETIVOS	9
4. HIPÓTESIS	10
5. ANTECEDENTES	11
5.1. CONTAMINACIÓN AMBIENTAL	11
5.2. TRANSPORTE DE LOS CONTAMINANTES EN EL AIRE	12
5.3. CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS	14
5.4. NORMATIVIDAD	15
5.5. MATERIAL PARTICULADO	17
5.5.1. DIÁMETROS AERODINÁMICO Y DE STOKES	19
5.5.2. DISTRIBUCIÓN DEL MATERIAL PARTICULADO	19
5.5.3. CLASIFICACIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULAS	21
5.5.4. COMPOSICIÓN DE LAS PARTÍCULAS SUSPENDIDAS	24
5.5.4.1. CARBONO ELEMENTAL	25
5.5.4.2. CARBONO ORGÁNICO	26
5.5.4.3. ESPECIACIÓN ORGÁNICA	27
5.5.5. MUESTREO DE MATERIAL PARTICULADO (COMPUESTOS ORGÁNICOS)	28
5.6. ÁCIDOS GRASOS	30
5.6.1. CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES	30
5.6.2. PROPIEDADES FÍSICAS	33
5.6.3. PROPIEDADES QUÍMICAS	34
5.6.3.1. LIPÓLISIS	34
5.6.3.2. HIDRÓLISIS Y ESTERIFICACIÓN	35
5.6.3.3. RADICALES LIBRES	35
5.6.3.4. FORMACIÓN DE HIDROPERÓXIDOS	37
5.6.3.5. OXIDACIÓN CON OXÍGENO SINGULETE	39
5.6.3.6. DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA	39

5.6.3.6.1. REACCIONES TÉRMICAS NO OXIDANTES	40
5.6.3.6.2. REACCIONES TÉRMICAS OXIDANTES	40
5.6.3.7. COCCIÓN CON ACEITE	41
5.7. ACIDOS GRASOS EN AEROPARTÍCULAS	41
6. MÉTODO	43
6.1. MUESTREO	43
6.1.1. ACONDICIONAMIENTO DE FILTROS	43
6.1.2. MUESTREO DE LAS PM ₁₀	44
6.1.3. DETERMINACIÓN GRAVIMÉTRICA DE LAS PM ₁₀	46
6.2. EXTRACCIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA (MOE)	46
6.2.1. LIMPIEZA DEL MATERIAL	46
6.2.2. EXTRACCIÓN Y CONCENTRACIÓN	47
6.2.3. DETERMINACIÓN DE LA MOE	47
6.3. DETERMINACIÓN DE ÁCIDOS GRASOS	49
6.3.1. PRUEBA DE EFICIENCIA	49
6.3.2. PURIFICACIÓN	50
6.3.3. ESTERIFICACIÓN	51
6.4. ANÁLISIS INSTRUMENTAL	51
6.4.1. CONDICIONES DE OPERACIÓN	51
6.4.2. ANÁLISIS CUALITATIVO	53
6.4.3. ANÁLISIS CUANTITATIVO	54
7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	58
7.1. CONCENTRACIÓN ATMOSFÉRICA DE PM ₁₀ Y DE MOE	58
7.2. EVALUACIÓN DEL MÉTODO ANALÍTICO PARA LA DETERMINACIÓN DE ÁCIDOS GRASOS EN EL AIRE	64
7.2.1. DISTRIBUCIÓN DE LOS METIL ÉSTERES EN EFS CON SÍLICA	64
7.2.2. EFICIENCIA Y VARIACIÓN DE LA RECUPERACIÓN DE LOS ÁCIDOS GRASOS	65
7.2.3. ANÁLISIS DE ÁCIDOS GRASOS EN PM ₁₀	69
8. CONCLUSIONES	76
9. RECOMENDACIONES	77
10. REFERENCIAS	78

RESUMEN

Existen evidencias que relacionan el tamaño y la composición química de las aeropartículas con efectos en la salud. Las menores son más peligrosas que las mayores al interactuar con el área superficial disponible de las células, lo que aumenta el riesgo conforme disminuye el tamaño de la partícula respirable. En el caso de las partículas, las menores a 5 μm de diámetro se depositan en la región alveolar en cantidades significativas aunque no se descarta el ingreso de partículas de hasta 10 μm . En México se han realizado diversos estudios que han demostrado los efectos adversos de las partículas suspendidas sobre la salud humana, observándose un incremento del 6 % en el riesgo de mortalidad por cada 100 $\mu\text{g m}^{-3}$ únicamente de las aeropartículas respirables ($\leq 10 \mu\text{m}$, llamadas PM_{10}).

Las partículas suspendidas están formadas por una mezcla compleja de cientos de compuestos, donde el material orgánico adsorbido en PM_{10} es potencialmente mutagénico, citotóxico y carcinogénico. El material orgánico en el aerosol atmosférico representa del 10 % al 50 % de la masa total de las partículas. Entre los diversos compuestos encontrados en el material orgánico extraíble (MOE) de las partículas, se tiene evidencia de n-alcanos, hidrocarburos aromáticos policíclicos, nitroarenos, ftalatos, productos de degradación oxidante, alcoholes, aldehídos, cetonas y ácidos orgánicos principalmente, siendo los ácidos mono y dicarboxílicos de los principales constituyentes del aerosol orgánico.

Se llevaron a cabo muestreos de PM_{10} de enero a diciembre de 2004. La mediana anual de PM_{10} bajo condiciones de temperatura y presión de la ciudad de México fue 42.6 $\mu\text{g m}^{-3}$ con percentiles 10 y 90 en 21.2 $\mu\text{g m}^{-3}$ y 72.9 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente. Se observó variación estacional entre las dos temporadas de secas (enero-mayo y noviembre-diciembre) con respecto a la de lluvias (mayo-octubre) con mayores concentraciones en las de secas. Similar comportamiento fue observado para la materia orgánica extraída cuya mediana anual y valores percentiles 10 y 90 fueron 5.2 $\mu\text{g m}^{-3}$, 2.6 $\mu\text{g m}^{-3}$ y 9.3 $\mu\text{g m}^{-3}$. Se encontró que la contribución del material orgánico con respecto a las PM_{10} fue 12.6 % con los percentiles primero y noveno en 9.1 y 16.6 %. Se analizaron 19 ácidos grasos en la forma de ésteres metílicos por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas. La eficiencia del método se llevó a cabo sobre muestras reales aplicando adiciones patrón a tres niveles de concentración y por duplicado. Aunque la eficiencia para la mayoría de los ácidos grasos fue alrededor del 100 %, el método analítico ofrece poca precisión. Los ácidos palmítico (C_{16}) y esteárico (C_{18}) fueron los de mayor abundancia de los 19 analizados, contribuyendo entre el 26 % y 32 % del total de los ácidos. La presencia de ácidos grasos con número de carbonos entre C_{12} y C_{19} probablemente sea debido a fuentes biogénicas frescas y a la combustión incompleta de los vehículos. Aunque no se descartan fuentes como el humo de tabaco y la cocción de carnes. Por otro lado, las concentraciones bajas de ácidos grasos con número de carbonos entre C_8 - C_{11} y $>\text{C}_{20}$ pueda deberse a las emisiones provenientes de fuentes microbianas o por las hojas cerosas. En general, los ácidos grasos saturados fueron más abundantes que los insaturados, probablemente las reacciones con el ozono afectaron estas abundancias, ya que éste contaminante secundario frecuentemente supera las concentraciones permitidas en el suroeste de la Ciudad de México.

1. INTRODUCCIÓN

La industrialización, el crecimiento demográfico y el desarrollo tecnológico son factores que contribuyen a la liberación y descarga incontrolada de gran cantidad y variedad de compuestos al ambiente, alterando las concentraciones naturales y provocando problemas de contaminación atmosférica cuando es superada la capacidad natural del aire para regenerar y amortiguar los efectos sobre los seres vivos y los materiales (CEPIS OMS/OPS 1986). Los estudios llevados a cabo sobre contaminación atmosférica se han enfocado principalmente a las grandes urbes ó a zonas muy contaminadas debido a los efectos adversos que tiene sobre la calidad del aire (Aceves y Grimalt 1992, Zheng *et al.* 1997, 2000).

Los contaminantes se encuentran como gases o partículas, estas últimas pueden ser sólidas o líquidas (Hinds 1982, Shauna 1985) y al estar suspendidas en un gas forman el aerosol atmosférico, generando una mezcla compleja de cientos de compuestos orgánicos e inorgánicos (Junge 1963, Warneck 1988) con diferentes propiedades químicas y biológicas (Hileman 1981, Salazar *et al.* 1992) que dependen del tamaño de la partícula, de las fuentes de emisión, de los mecanismos de formación, de las variables climatológicas, del lugar geográfico y de la época del año. Las partículas pueden ser generadas tanto por fuentes móviles como estacionarias, de manera natural o antrópica siendo consideradas las partículas suspendidas totales (PST) como uno de los mejores indicadores de contaminación atmosférica (Dams *et al.* 1975).

Existen evidencias que relacionan el tamaño y la composición química de las aeropartículas con efectos en la salud (Diederer *et al.* 1985, Oberdörster 1997). Las menores son más peligrosas que las mayores (Oberdörster *et al.* 1995) y muestran mayor correlación con el área superficial disponible para la interacción con las células que con su masa y número, lo que aumenta el riesgo conforme disminuye el tamaño de la partícula respirable (Schwartz 1991a,b, Dockery *et al.* 1993, Schwartz y Dockery 1992a,b, Moolgolkar *et al.* 1995, Pope *et al.* 1995, Anderson *et al.* 1996, Loomis *et al.* 1996, Moolgolkar y Luebeck 1996, Choudhury *et al.* 1997); un factor crucial sobre la distribución y la severidad de los daños causados al pulmón por contaminantes ambientales es la integridad del epitelio nasal mucociliar que actúa como filtro de gases y de partículas cuando se encuentra sano. Un ejemplo de ello es la retención del 40 % del ozono inhalado en este sitio (Gerrity *et al.* 1988); otro factor es el grosor de la capa que cubre al tracto respiratorio, siendo los bronquiolos los que tienen la cubierta más delgada de esta superficie protectora, haciéndolos más susceptibles a los daños (Miller *et al.* 1993). En el caso de las partículas, las menores a 5 μm de diámetro se depositan en la región alveolar en cantidades significativas (Ferin *et al.* 1992, Oberdörster *et al.* 1992) aunque no se descarta el ingreso de partículas de hasta 10 μm (Calderón-Garciadueñas *et al.* 2000). Las partículas suspendidas pueden ocasionar diversos efectos en el ser humano, como inflamación alveolar, agravamiento de enfermedades respiratorias (enfisema, bronquitis, tos, etc.) y cardiacas (Goings *et al.* 1989, Samet y Nero 1989, Pope *et al.* 1992, Van Bree 1993, Dockery y Pope 1994, Pope *et al.* 1995), alteración y disminución de la tasa de limpieza mucociliar, desarrollo de bronquitis crónica, obstrucción pulmonar crónica llevando eventualmente a la muerte a

personas susceptibles (Hileman 1981, Seemayer *et al.* 1987, Seaton *et al.* 1995, Bascom *et al.* 1996) es el caso de cáncer pulmonar (Freudenthal y Jones 1976, Talcott y Harger 1980, Doll y Peto 1981, Tsalev 1984, Sawicki 1985, Mass *et al.* 1987, Gardner *et al.* 1988, Chuang *et al.* 1992, Rivero *et al.* 1993, Cohen *et al.* 1995, Kuljukka y Vaaranrinta 1996, Talaska *et al.* 1996). En México se han realizado diversos estudios que han demostrado los efectos adversos de las partículas suspendidas sobre la salud humana (Borja-Aburto *et al.* 1998, Brauer *et al.* 2001). Borja-Aburto *et al.* (1997) observaron un incremento del 6 % en el riesgo de mortalidad por cada 100 $\mu\text{g m}^{-3}$ únicamente de las aeropartículas respirables ($\leq 10 \mu\text{m}$, llamadas PM_{10}), al considerar simultáneamente al ozono, a las PM_{10} y al SO_2 .

Las partículas suspendidas están formadas por una mezcla compleja de cientos de compuestos, donde el material orgánico adsorbido en PM_{10} es potencialmente mutagénico, citotóxico y carcinogénico (Epstein *et al.* 1979, Seemayer *et al.* 1987, Lewtas 1993, Atkinson y Arey 1994) por lo que ha recibido atención especial entre los contaminantes atmosféricos. El material orgánico en el aerosol atmosférico representa del 10 % al 50 % de la masa total de las partículas (Didyk *et al.* 2000, Zheng *et al.* 2000, Graham *et al.* 2003, Guo *et al.* 2003, Villalobos-Pietrini *et al.* 2006). Debido a la diversidad de grupos orgánicos que integran a dicha fracción (Alves *et al.* 2001) con diferentes grupos funcionales, su elucidación y cuantificación en el aire se dificulta. Entre los diversos compuestos encontrados en el material orgánico extraíble (MOE) de las partículas, se tiene evidencia de n-alcanos, hidrocarburos aromáticos policíclicos, nitroarenos, ftalatos, productos de degradación oxidante, alcoholes, aldehídos, cetonas y ácidos orgánicos principalmente, siendo los ácidos mono y dicarboxílicos de los principales constituyentes del aerosol orgánico (Cautreels y Cauwenberghe 1976, Grosjean *et al.* 1978, Chebbi y Carlier 1996, Kawamura *et al.* 1996a,b, Kubátová *et al.* 2000).

Los ácidos orgánicos como los n-alcanoicos (ácidos grasos), los alcoholes y los ésteres pueden formar películas monomoleculares en la interfase aire-agua. Tales compuestos se han cuantificado en el aerosol atmosférico y en el agua de lluvia (Gagosian *et al.* 1982, Seidl y Hanel 1983, Capel *et al.* 1990, Mazurek *et al.* 1997, Rogge *et al.* 1993a, Zheng *et al.* 1997, Fachinni *et al.* 1999). Algunos de los efectos de la película monomolecular que se forma sobre la partícula son la disminución de la tensión superficial de la misma (Seidl 2000), la alteración del coeficiente de extinción (Bullrich y Hanel 1978) y de la formación de nubes (Facchini *et al.* 1999) y la transferencia de la radiación en la atmósfera (Bullrich y Hanel 1978).

Otros estudios han mostrado que dependiendo de las condiciones geográficas y climatológicas, las partículas tienen composiciones diferentes (Hori *et al.* 1999, Kubátová *et al.* 2000, Yassaa *et al.* 2001b) y de acuerdo con tales diferencias puede haber sitios en los que se desarrollen o no enfermedades relacionadas con la mutagenicidad por la presencia de sustancias que la generen, aumenten y/o disminuyan. Hayatsu *et al.* (1981a,b) han identificado a ciertas sustancias presentes en extractos de éter con efectos inhibidores de mutágenos como los ácidos grasos libres entre los que destacan los ácidos oléico y linoléico al igual que los ácidos palmitoleico, linolénico y araquidónico (Hayatsu *et al.* 1988). Goto *et al.* (1982) y Nardini y Clonfero (1992) demostraron que la actividad antimutagénica de los ácidos grasos es afectada por la época del año, donde los extractos orgánicos de las aeropartículas en verano

mostraron mayor actividad antimutagénica que en aquellos colectados en invierno. Hayatsu *et al.* (1983, 1988) sugirieron que la forma de inhibir la mutagenicidad es por medio de un proceso físico de encapsulamiento de los mutágenos por micelas formadas por la parte hidrofóbica de los ácidos grasos. De manera general, las partículas menores a 2 μm son ácidas y las mayores son básicas (Koutrakis *et al.* 1989, Waldman *et al.* 1995). Saxena *et al.* (1986) determinaron un pH entre 3 y 4 para las partículas formadas por sulfato de amonio predominantes en el aerosol atmosférico mientras que para las partículas con contenido considerable de ácido sulfúrico el valor de pH es menor, lo anterior es importante si se considera que los ácidos grasos de menor peso molecular se disocian casi por completo a un pH superior a 4.5, por lo que se puede esperar que los ácidos grasos no se disocien cuando se encuentran en partículas con sulfato, pero que lo hagan cuando se hallan con partículas alcalinas como las de origen marino (Gagosian *et al.* 1982).

En la Ciudad de México se han realizado estudios aislados en los que se ha asociado el cáncer pulmonar con la contaminación atmosférica (Ponciano 1996), estudios epidemiológicos que relacionan los efectos de las partículas con la salud (Romieu *et al.* 1996, Borja-Aburto *et al.* 1998, Loomis *et al.* 1999) y algunos trabajos sobre la composición orgánica de la fase particulada del aerosol atmosférico (Vega *et al.* 1995, Ruíz-Suárez *et al.* 2000, Amador-Muñoz *et al.* 2001, Amador-Muñoz 2003, Marr *et al.* 2004, 2006, Velasco *et al.* 2004, Villalobos-Pietrini *et al.* 2006, 2007, Saldarriaga *et al.* 2008) enfocándose sobre aquellos compuestos orgánicos con actividad mutagénica y carcinogénica.

2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Los estudios de la contaminación del aire realizados en la Ciudad de México y relacionados principalmente con las partículas suspendidas en la atmósfera se han enfocado generalmente en su determinación gravimétrica, a su relación con diversos organismos y a la especiación química de aquellas sustancias que representan un efecto adverso sobre dichos sistemas biológicos de prueba y que probablemente pueden ocasionar daños a la salud. Sin embargo, ninguno ha tratado de determinar la composición orgánica de aquellos compuestos con propiedades antimutagénicas, de reducción y/o abatimiento de aquellos compuestos que los generan. Así, en este trabajo se plantea la determinación y la cuantificación de los ácidos grasos en las partículas suspendidas en el suroeste de la Ciudad de México y que han demostrado tener efectos favorables sobre diversos organismos de prueba expuestos a aquellos compuestos con efectos adversos.

3. OBJETIVOS

3.1. PRINCIPAL

Caracterización y cuantificación de los ácidos grasos en las partículas suspendidas $\leq 10 \mu\text{m}$ (PM_{10}) de la atmósfera al suroeste de la Ciudad de México, considerados como agentes inhibidores de mutagenicidad y establecimiento de sus probables fuentes de emisión.

3.2. SECUNDARIOS

1. Determinar la concentración de la masa de las partículas suspendidas $\leq 10 \mu\text{m}$ (PM_{10}) de enero a diciembre de 2004.
2. Determinar la materia orgánica extraída (MOE) de las PM_{10} .
3. Evaluar la eficiencia y la precisión del método analítico para la extracción de los ácidos grasos, empleando el método de adiciones patrón a diferentes niveles de concentración.
4. Identificar los ácidos grasos más abundantes y más frecuentes en las PM_{10} .
5. Proponer las principales fuentes de emisión de los ácidos grasos adsorbidos a las PM_{10} .

4. HIPÓTESIS

Considerando la concentración de contaminantes en la atmósfera, tanto los ácidos mono- como los dicarboxílicos son constituyentes importantes del aerosol urbano. En las grandes urbes se considera que la principal fuente de estos compuestos son los procesos de combustión debido a la actividad antrópica; y la Ciudad de México no es la excepción y aún cuando la cantidad de ácidos grasos en el material orgánico extraíble de las partículas es similar en porcentaje cuando se compara con atmósferas rurales, la diferencia se encuentra en su origen, ya que en la segunda la emisión principal es la biogénica.

El suroeste de la Ciudad de México no se caracteriza por tener altas concentraciones de partículas con relación al resto de la Zona Metropolitana, sin embargo, es el área que presenta los mayores niveles de ozono y se espera que la cantidad de ácidos grasos, principalmente insaturados, no sea elevada, debido a que la presencia de este oxidante los descompone a través de reacciones fotoquímicas o procesos de autooxidación que conducen a la formación de aldehídos, ácidos dicarboxílicos saturados de bajo peso molecular u otros compuestos que aún no se han identificado por completo.

La presencia de ácidos grasos en el ambiente no representa un peligro para la salud por su probada actividad antimutagénica en diversos modelos biológicos de prueba; sin embargo, su participación como precursores en los procesos fotoquímicos y/o en los de autooxidación que generan compuestos como ciertos aldehídos, pueden considerarse como indicadores del comportamiento fotoquímico en la atmósfera principalmente en aquella en la que la concentración de oxidantes es elevada, lo que incrementará el riesgo de la población expuesta. Por otro lado, si el porcentaje de ácidos grasos en la MOE resulta elevado, los subproductos de su descomposición pueden incrementar la concentración de aquellos de origen primario, lo que significaría una continua emisión de estos compuestos a la atmósfera.

5. ANTECEDENTES

5.1. CONTAMINACIÓN AMBIENTAL

El concepto de contaminación propuesto por Holdgate (1979) es uno de los más utilizados para estudiar y apreciar esa situación. Este modelo plantea que todos los eventos tienen ciertas características en común, que involucran **i)** la fuente del contaminante, **ii)** el contaminante, **iii)** el medio de transporte (aire, agua, suelo, etc) y **iv)** el receptor (organismos, ecosistemas u otros que son afectados por el contaminante) (**Figura 1**).

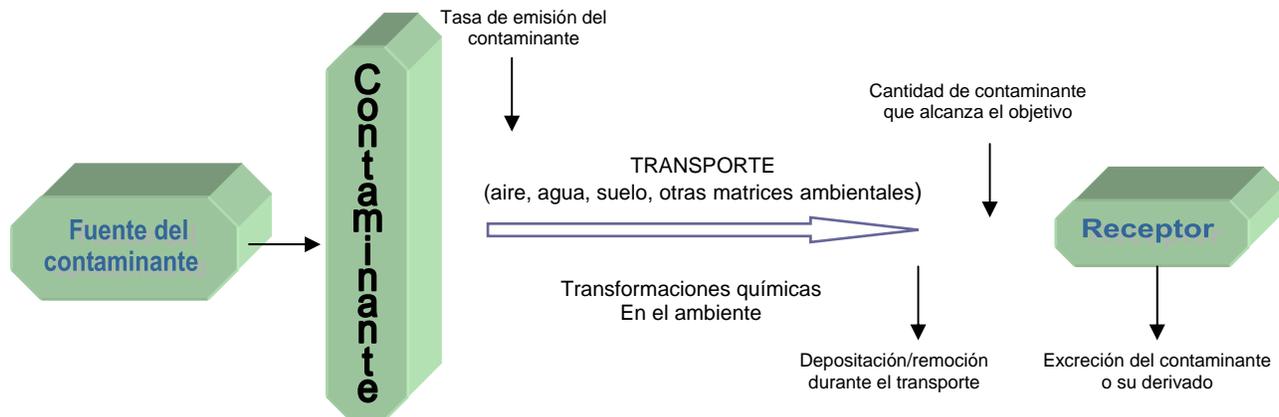


Figura 1. Modelo de contaminación ambiental (Holdgate 1979).

A este modelo se pueden agregar datos más complejos como la tasa de emisión del contaminante, la velocidad del transporte, las transformaciones físicas y químicas que sufre durante su transporte o su depositación antes de llegar al receptor, las cantidades que alcanza en el mismo e inclusive la cuantificación de sus efectos (Alloway y Ayres 1993).

La contaminación del aire que resulta de las actividades antrópicas es uno de los problemas ambientales más importantes. Las principales fuentes de contaminación provienen de las actividades industriales, comerciales, domésticas y agropecuarias (monografías 2006). Los esfuerzos por controlarla no son un fenómeno reciente sino que datan del siglo XIII, cuando el rey Eduardo I de Inglaterra prohibió en Londres la quema de ciertos tipos de carbón altamente contaminantes, originando las primeras ordenanzas de control de la contaminación (CEPIS 1999). En la década de los cincuenta, la contaminación del aire tuvo un creciente interés en América Latina y el Caribe, realizando las Universidades y los Ministerios de Salud las primeras mediciones (Korc 2000). De acuerdo con estudios realizados por la OMS (1997), más de 100 millones de personas se encuentran actualmente expuestas a niveles de contaminación atmosférica que exceden los valores recomendados por la misma institución (Finkelman 1993), de éstas se estima que alrededor de 400,000 mueren al año por la exposición a material particulado y que el 75 % de ellas ocurren por la exposición en interiores debido, entre otras

fuentes, a la quema de biomasa (OMS 1997). Se estima además que el 28 % del consumo de energía en los países desarrollados proviene de esta fuente (Finkelman 1993). La contaminación del aire ambiental no es sólo un problema de las grandes urbes como las ciudades de México, São Paulo y Santiago, las cuales son bien conocidas por su mala calidad del aire, sino también de urbes con menor número de habitantes, como las de Guadalajara, Toluca, Mexicali, Monterrey y Tijuana en México, que en 1998 rebasaron la norma mexicana de ozono. También, las ciudades de Quito, Tegucigalpa, Guatemala y La Habana superaron la norma anual de PM_{10} establecida por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América (EPA, por sus siglas en inglés) (Korc 2000).

5.2. TRANSPORTE DE LOS CONTAMINANTES EN EL AIRE

La mayoría de los contaminantes atmosféricos se vierten en la tropósfera que está en contacto con la superficie de la tierra y en la que el flujo de aire es frecuentemente turbulento. De los diferentes contaminantes, las partículas entre 1 y 10 μm permanecen en esta capa; los gases y las partículas < 5 μm se transfieren a la tropósfera por medio de movimientos verticales de las plumas térmicas, tormentas y masas de aire sobre las montañas (Alloway y Ayres 1993).

Este transporte depende de la altura que los contaminantes alcanzan en la atmósfera, el tamaño de la partícula y los factores climáticos. Un ejemplo de ello es la transferencia de las masas de aire y de los contaminantes entre los hemisferios norte y sur cercanos al ecuador entre la tropósfera y la estratósfera, en la que los gases tienden a permanecer en la estratósfera por largos periodos de tiempo, debido a la falta de sistemas de remoción como la lluvia (Holdgate 1979). La dispersión de los contaminantes está controlada por factores que determinan la turbulencia de la capa inferior como la radiación solar, la velocidad del viento, las nubes y la topografía de la superficie terrestre (Masters 1991).

Por otro lado, la densidad del aire es inversamente proporcional a su temperatura, cuando está tibio es menos denso y tiende a subir y cuando es frío es más denso y desciende. Sin embargo, en la tropósfera la temperatura disminuye conforme la altura aumenta, enfriando el aire tibio que va subiendo, haciéndolo descender nuevamente. Esto es importante porque la temperatura del aire define la cantidad de vapor de agua que puede contener, por lo que el aire frío que desciende puede saturarse con vapor de agua y formar nubes o niebla. Existen inversiones de tipo adiabático asociadas con sistemas climáticos de alta presión. A elevaciones altas pueden durar meses y son más comunes en verano que en invierno. En una zona de alta presión, el aire a la mitad del sistema desciende y se mueve hacia las orillas o muy cerca de la superficie de la tierra, mientras que el aire de las orillas se eleva. La masa que desciende a la mitad del sistema conduce a un calentamiento adiabático a una temperatura superior a la del aire cercano a la superficie del suelo y conduce a una inversión de varios cientos de metros en una extensión vertical que persiste tanto como el sistema de alta presión (Alloway y Ayres 1993), estas inversiones son responsables de muchos problemas regionales de contaminación del aire, como sucede en Los Angeles y San Francisco que son ejemplos de zona de alta presión en la costa californiana que permanecen así de la primavera al otoño, dando como resultado cielos claramente soleados que favorecen las reacciones fotoquímicas causantes de la formación del "smog" y en los cuales no existe remoción de contaminantes

por lluvia, debido a la falta de ésta. La topografía de Los Angeles, Cal. exacerba el problema debido a las montañas que la rodean, evitando que los vientos dispersen los contaminantes (Masters 1991). Este comportamiento es similar al que presenta la Ciudad de México dentro de la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM), por las condiciones geográficas en las que está ubicada, las cuales son un factor a considerar, ya que se encuentra en una cuenca localizada sobre los 19°20' latitud norte y 99°05' longitud oeste, cuya superficie abarca 9,560 km², incluyendo valles intermontañosos, mesetas, cañadas y terrenos semiplanos de los ya extintos lagos de Texcoco y Chalco y algunos puntos del lago de Xochimilco (Proaire 2002).

Debido a la cadena montañosa que rodea a la ZMVM, como la Sierra Quezaltepetl localizada al oriente con una altitud máxima de 4,060 metros sobre el nivel del mar (msnm), la Sierra Ajusco-Chichinautzin localizada al sur con una altitud máxima de 3,530 msnm, la Sierra La Muerta al noroeste y la Sierra de Guadalupe al norte (INEGI 2005) (**Figura 2**), la capacidad de carga para soportar las emisiones de contaminantes atmosféricos disminuye y el problema de contaminación atmosférica se agrava debido a la ineficiente quema de los combustibles por el bajo contenido de oxígeno a 2240 msnm (23 % menos que al nivel del mar), por los vehículos sin catalizador, las actividades antrópicas, la quema de biomasa, los incendios forestales, etc. (SIMAT 2006).



Figura 2. Topografía de la Ciudad de México.

Debido a sus características geográficas y variables meteorológicas, la ZMVM presenta diferentes tipos de clima. De acuerdo con el sistema de clasificación de Koppen y adaptado por García (1973), para la República Mexicana, el centro y el sur de la ZMVM presentan clima templado sub-húmedo con lluvias en verano, mientras que el noreste es semiárido templado con verano cálido, lo cual puede explicar un fenómeno diurno de descendencia de aire en el centro de esta región, originado por el desplazamiento

del aire superficial hacia las montañas, que se conoce también como viento de valle (Jáuregui 2000), mientras que el INEGI (2002) señala que aproximadamente el 80 % del territorio de la ZMVM tiene clima templado.

5.3. CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS

Los contaminantes se dividen en primarios y secundarios, los primeros son los que se emiten directamente de las fuentes, como el polvo que levanta el viento, las brisas marinas y las partículas formadas por condensación de vapores de combustión a temperaturas elevadas. Su concentración depende de las tasas de emisión, de su transporte y dispersión y de su velocidad de remoción en la atmósfera (EPA 1996a). Los contaminantes secundarios, son producto de las reacciones químicas que involucran a los contaminantes primarios con otros constituyentes presentes en el aire de manera natural o antrópica (Finlayson-Pitts y Pitts 1986), no son emitidos directamente a la atmósfera pero se generan en ella casi todo el tiempo (Turco 1997), ambos tipos de contaminantes también pueden ser divididos en contaminantes gaseosos (vapor) y particulados (aerosol). El óxido nítrico (NO) y el monóxido de carbono (CO) son dos ejemplos de los primarios gaseosos mientras que el humo emitido de las plantas de energía, el polvo generado por los vehículos o el que levanta el viento del suelo, la sal de mar transportada por el viento, el hollín suspendido, la ceniza y la condensación de vapores generados a temperaturas elevadas son ejemplo de contaminantes particulados primarios. En el caso de contaminantes gaseosos secundarios el mejor ejemplo es el ozono, el cual se genera fotoquímicamente a partir de los NO_x e hidrocarburos emitidos por los autos, mientras que los contaminantes particulados secundarios se producen por las interacciones de gases primarios y secundarios y su posterior condensación o bien entre gases y partículas ya presentes (Turco 1997) o de gases disueltos, libres o adsorbidos que generan nuevas partículas (Lioy *et al.* 1990, Covert *et al.* 1992, Clarke 1993, Frick y Hoppel 1993, Hoppel *et al.* 1994, Wiedensohler *et al.* 1994, Weber *et al.* 1995, Castro *et al.* 1999) o por la adición del material particulado a otro ya existente (Andreae *et al.* 1986, Wall *et al.* 1988, Wu y Okada 1994).

Las partículas atmosféricas se originan de gran variedad de fuentes y poseen un amplio espectro de propiedades morfológicas, químicas, físicas y termodinámicas. Algunos ejemplos son las generadas por la combustión incompleta en forma de hollín o de ceniza; las producidas fotoquímicamente como las que se encuentran en la niebla urbana, las formadas por sales en la brisa marina o las partículas resuspendidas del polvo del suelo. Las partículas pueden ser líquidas y sólidas, o bien con un centro sólido rodeado por una fase líquida. Algunas de ellas contienen iones inorgánicos y/o elementos, carbono elemental o compuestos orgánicos. De todas ellas, la fracción orgánica es especialmente compleja porque contiene cientos de compuestos (EPA 1996a).

Las partículas cuya composición química es muy variada (Hanh 1980, Lodge *et al.* 1981, May *et al.* 1992), se clasifican por su diámetro aerodinámico en gruesas ($> 2.5 \mu\text{m}$) y finas ($\leq 2.5 \mu\text{m}$) (Finlayson-Pitts y Pitts 1986), a las partículas $\leq 10 \mu\text{m}$ se les conoce como PM₁₀ y a las de $2.5 \mu\text{m}$ o menos como PM_{2.5}. La depositación y la concentración de las partículas en el sistema respiratorio están en función del diámetro aerodinámico, del tamaño y de la cantidad inhalada en un periodo de tiempo determinado. Los

datos más recientes sugieren que las partículas que alcanzan la región alveolar ($PM_{2.5}$) son más dañinas que las de diámetros más grandes (PM_{10}), pero la contribución toxicológica de las diversas especies de partículas aún no se ha definido totalmente (Mauderly 1996). Algunos autores (Schwartz y Dockery 1992a,b, Dockery *et al.* 1993, Pope y Kanner 1993, Utell y Samet 1993, Pope *et al.* 1995, Anderson *et al.* 1996, Choudhury *et al.* 1997) han encontrado asociaciones entre los índices de mortalidad de diferentes poblaciones en el mundo y la concentración de las partículas suspendidas, por lo que resulta necesario conocer su contenido en cuanto a los aportes orgánico e inorgánico cuya determinación evalúa los niveles de exposición a corto y largo plazos (Gordon 1976, Broddin *et al.* 1980, Fukino *et al.* 1984, Coutant *et al.* 1988, Lyall *et al.* 1988, McDow *et al.* 1990), así como su comportamiento y dinámica entre las fases particulada y gaseosa, su depositación y su volatilización (Leuenberger *et al.* 1988, McVeety y Hites 1988).

5.4. NORMATIVIDAD

La calidad del aire es uno de los principales problemas ambientales que enfrenta la Ciudad de México (Lezama 2000), tomando relevancia a partir de la década de los 40 cuando la centralización económica desencadenó una aglomeración industrial y poblacional a la ciudad con tasas de crecimiento superiores al 3 % anual considerándose uno de los núcleos urbanos con mayor población a nivel mundial y en la que las actividades antrópicas provocan el deterioro del aire.

Debido a la evidencia de daños a la salud causados por la exposición a las partículas suspendidas en el aire, la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América (EPA) por medio del Acta de Aire Limpio (CAA, por sus siglas en inglés), en su sección 109 estableció los Estándares de la Calidad del Aire Ambiental Nacional (NAAQS) tanto para el material particulado primario (con el objeto de proteger la salud humana) como para el secundario (cuyo objetivo es cuidar el bienestar público) (Federal Register 1971). En 1986, el Código de Regulación Federal (Code of Federal Regulation 1986), presentó un método de referencia que utilizó un muestreador de altos volúmenes para coleccionar partículas con punto de corte entre 25 μm y 40 μm a las que se les llamó partículas suspendidas totales (PST) referenciado como estándar primario y cuyo nivel de seguridad se estableció en 260 $\mu g/m^3$ en 24 h sin que se exceda en más de una ocasión al año y la media aritmética anual en 75 $\mu g/m^3$ (AQCPM 2001). Este estándar primario fue reemplazado después de numerosas revisiones en 1987 (Federal Register 1987) por otro en el que sólo se incluían partículas con diámetro aerodinámico menor o igual a 10 μm (PM_{10}), quedando como estándar primario con un límite máximo permitido en 150 $\mu g/m^3$ en 24 h de exposición y el anual en 50 $\mu g/m^3$.

Con base en los estándares establecidos por la EPA, muchos países iniciaron sus propias leyes ambientales de regulación y para 1992 aproximadamente 100 de ellos tenían ya sus propias agencias de protección ambiental. En el caso de México, en 1994, el gobierno federal estableció las primeras normas de concentración de contaminantes (**Tabla I**) publicadas por la Secretaría de Salud en el Diario Oficial de la Federación el 23 de diciembre de 1994. Estas regulaciones establecieron valores máximos permitidos de contaminantes comúnmente presentes en las áreas urbanas considerando los criterios de otros

países, debido a la ausencia de estudios epidemiológicos, toxicológicos y de exposición tanto en animales como en seres humanos. Actualmente existen algunos estudios de valoración de dosis/respuesta entre los diferentes contaminantes y la salud de la población en algunas zonas del país (Borja-Aburto 1998, Olaiz 1998, De la Luz-González 2000, Alfaro-Moreno *et al.* 2002, Osornio-Vargas *et al.* 2003). En un análisis de estudios realizados en América Latina, la Organización Panamericana de la Salud (OPS) indicó que un aumento de 10 µg/m³ en las concentraciones promedio de partículas incrementa la mortalidad diaria por causas respiratorias y enfermedades cardiovasculares; este incremento también está relacionado con el aumento en admisiones hospitalarias por todo tipo de causas respiratorias (OPS 2005).

Tabla I. Contaminantes normados y sus valores límite.

Contaminante	Valores límite			Norma Oficial Mexicana
	Exposición aguda		Exposición Crónica	
	Concentración y tiempo promedio	Frecuencia máxima aceptable	Protección a población susceptible (µg/m ³)	
Ozono (O ₃)	0.11 ^c ppm	1 vez cada 3 años	-	NOM-020-SSA1-1993
Monóxido de Carbono (CO)	11 ppm (8 h)	*	-	NOM-021-SSA1-1993
Bióxido de Azufre (SO ₂)	0.13 ^d ppm	*	0.03 ppm ^a	NOM-022-SSA1-1993
Bióxido de Nitrógeno (NO ₂)	0.21 ^c ppm	*		NOM-023-SSA1-1993
Partículas suspendidas totales (PST)	260 ^d µg/m ³	*	75 ^a	NOM-024-SSA1-1993
Partículas menores a 10 µm (PM ₁₀)	150 ^d µg/m ³	*	50 ^a	NOM-025-SSA1-1993
Plomo (Pb)	-	-	1.5 ^b	NOM-026-SSA1-1993

^a – Media aritmética anual, ^b – Promedio aritmético de 3 meses, ^c – Promedio en una hora, ^d – Promedio en 24 horas, * – 1 vez al año.

En julio de 1997, la EPA publicó una revisión que incluye a las partículas ≤ 2.5 µm (PM_{2.5}), cuyo límite máximo permitido en 24 h es de 65 µg/m³, con una media aritmética anual de 15 µg/m³ (Federal Register 1997). En nuestro país, la Secretaría de Salud revisó la normatividad de ozono y partículas para determinar la conveniencia de modificar las normas actuales y/o de introducir nuevos estándares para PM_{2.5} en México y el 26 de septiembre de 2005 publicó en el Diario Oficial de la Federación una modificación a la NOM-025-SSA1-1993. Esta norma contempla la salud de la población susceptible, los criterios de evaluación de exposición aguda y crónica a PST, PM₁₀ y PM_{2.5} y la reducción de los valores de sus límites máximos permitidos (**Tabla II**). Dentro de este criterio cabe señalar que la OMS menciona que no existe límite seguro para evitar los efectos nocivos de las partículas, siendo lo más recomendable reducir sus concentraciones tanto como sea posible (SIMAT 2006). En 2002 y de acuerdo con el

inventario de emisiones de ese mismo año las fuentes móviles cotribuyeron en un 19% de PM10 y en un 52% de PM2.5 en la ZMCM (CAM 2004).

Tabla II. Norma Oficial Mexicana, salud ambiental.

Tipo de partículas	Valores límite		
	Exposición aguda		Exposición Crónica
	Concentración y tiempo promedio	Frecuencia máxima aceptable	Protección a población susceptible
Partículas suspendidas totales (PST) NOM-024-SSA1-1993 Modificación a la NOM-025-SSA1-1993	260 ^a µg/m ³ 210 ^a µg/m ³	1 vez al año 1 vez al año	75 ^b µg/m ³ no hay
Partículas menores a 10 µm (PM ₁₀) NOM-025-SSA1-1993 Modificación a la NOM-025-SSA1-1993	150 ^a µg/m ³ 120 ^a µg/m ³	1 vez al año 1 vez al año	50 ^b µg/m ³ 50 ^b µg/m ³
Partículas menores a 2.5 µm (PM _{2.5}) Modificación a la NOM-025-SSA1-1993	65 ^a µg/m ³	1 vez al año	15 ^b µg/m ³

^a – Promedio en 24 horas, ^b – Media aritmética anual.

5.5. MATERIAL PARTICULADO

Las partículas forman parte de la atmósfera y en masa van desde unos cuantos ng/m³ en áreas continentales hasta varios cientos de µg/m³ en áreas urbanas, la concentración mas baja que se ha encontrado ha sido en ambientes marinos, donde el número de partículas varía de 100 a 400 partículas/cm³; en ambientes continentales van de 100 a 5000 partículas/cm³, mientras que en áreas urbanas de los Estados Unidos de América las concentraciones pueden ser superiores a los 4,000,000 partículas/cm³ (Willeke y Whitby 1975; Whitby y Sverdrup 1980). En el suroeste de la Ciudad de México, Díaz-Martínez (1999) encontró de 1985 a 1995, que el número de partículas finas por cm³ variaba de 6,000 a 350,000, siendo que su número para una atmósfera urbana limpia es de 6,000 a 10,000 (Whitby y Sverdrup 1980).

Partículas con algunos nanómetros y mayores a 100 µm se han medido en la atmósfera (Lin *et al.* 1993) y sus diámetros abarcan más de 4 órdenes de magnitud, las partículas provenientes de la conversión de gases a temperatura ambiente o de la condensación de vapores sobresaturados a temperaturas elevadas generadas por los procesos de combustión, por ejemplo la de los autos, el humo de tabaco, la generación de energía, etc., pueden ser desde menores a 0.003 µm hasta 1 µm, las producidas en la atmósfera por procesos fotoquímicos tienen un intervalo de 0.003 a 2 µm y las cenizas producidas por la quema de carbón de 0.1 hasta 50 µm e incluso mayores. El polvo que levanta el viento, el polen, los fragmentos de plantas y los residuos de cemento son generalmente superiores a los 2 µm de diámetro (Pistikopoulos *et al.* 1990, Covert *et al.* 1992; Clarke 1992, Lin *et al.* 1993).

La composición y el comportamiento de las partículas están fundamentalmente ligados a las del gas que las rodea. Un aerosol está definido como la mezcla de partículas sólidas o líquidas suspendidas en

un gas; sin embargo, este término se utiliza solamente para referirse a las partículas suspendidas, las cuales pueden ser sólidas o líquidas o una mezcla de ambas (Gray *et al.* 1986, Pickle *et al.* 1990, Mylonas *et al.* 1991, Turpin y Huntzicker 1991, Hildemann *et al.* 1994a,b). La composición del aerosol puede ser orgánico e inorgánico; el primero se atribuye a procesos secundarios, su formación depende de las concentraciones de otras especies reactivas tales como el ozono, el radical hidroxilo ó el peróxido de hidrógeno, de las condiciones atmosféricas incluyendo la radiación solar y la humedad relativa y de las interacciones de precursores y partículas existentes dentro de las nubes o de las gotas de niebla (McMurry y Wilson 1983, Hoppel y Frick 1990, Meng y Seinfeld 1994). En el aerosol inorgánico predominan las partículas pequeñas submicrométricas que se forman principalmente por oxidación en la atmósfera de gases constituidos por nitrógeno, azufre y carbono (Spiro y Stigliani 2005). Por ejemplo, la mayoría de las partículas de sulfato se forman por oxidación atmosférica del dióxido de azufre y las de nitrato de amonio se forman por la reacción entre el ácido nítrico producido de los óxidos de nitrógeno y el gas de amonio; sin embargo, la reacción con cloruro de sodio o carbonato de calcio produce partículas con nitrato de sodio o de calcio, liberando ácido clorhídrico o dióxido de carbono (EPA 1996a).

La volatilización y los procesos de adsorción también afectan las concentraciones y la composición de las aeropartículas. Algunos constituyentes del aerosol son semivolátiles y existen tanto en la fase gaseosa como en la particulada y su distribución gas-partícula depende de las condiciones atmosféricas (temperatura, humedad), de las concentraciones de otras especies de aerosol incluyendo el vapor de agua y la presión de vapor de los constituyentes, algunos de ellos son inorgánicos como el nitrato de amonio (Stelson y Seinfeld 1982a,b, Bassett y Seinfeld 1983, 1984) y algunos otros son orgánicos como los hidrocarburos aromáticos policíclicos (Yamasaki *et al.* 1982, Pankow 1987, 1994a,b, Ligocki y Pankow 1989). Las fluctuaciones diurnas de temperatura pueden causar cambios substanciales en las concentraciones de la fase particulada de los constituyentes semivolátiles como resultado de su redistribución en la fase gaseosa. Existen evidencias que sugieren que este ciclo de volatilización-adsorción da como resultado la redistribución de material orgánico entre partículas de diferentes orígenes (Venkataraman y Hildemann 1994).

El material orgánico particulado puede ser de origen antrópico o natural y en ambos casos se pueden presentar por procesos primarios o secundarios; en el primer caso se refiere al emitido o formado a partir de precursores como resultado de las actividades humanas. Las fuentes primarias incluyen la quema de combustible fósil, incendios y el polvo de los caminos. Las fuentes secundarias pueden ser generadas fotoquímicamente a partir de gases orgánicos, SO₂ y/o NO_x. Las fuentes primarias naturales incluyen incendios forestales, partículas de brisa marina, emisiones biogénicas como el polen, las esporas de hongos, cera de hojas, fragmentos de plantas (Simoneit y Mazurek 1982) y emisiones de plantas de especies gaseosas como los terpenos (Lamb *et al.* 1987), los cuales son fotoquímicamente reactivos en presencia de ozono o radicales hidroxilo que forman partículas orgánicas de origen secundario (Kamens *et al.* 1981; Pandis *et al.* 1991, 1993).

Desde Whitby (1978) varios estudios se han enfocado sobre la composición química o elemental de las fracciones del aerosol atmosférico, tanto de las partículas finas como de las gruesas, siendo especies

predominantes en la primera de ellas los iones de sulfato, amonio e hidrógeno, el carbono elemental y el orgánico y ciertos metales de transición, mientras que las partículas gruesas se forman principalmente por cristales de calcio, aluminio, sílice, magnesio y hierro, así como material orgánico biogénico como polen, esporas y residuos de animales y plantas (Wilson y Suh 1996).

Debido a la mezcla y amplia variedad (orgánica e inorgánica) de la composición química de las partículas atmosféricas (Andreae y Crutzen 1997) no se tiene evidencia suficiente de cómo estos compuestos interactúan químicamente afectando por ejemplo la facilidad de formación de nubes y su crecimiento por condensación (Ravishankara 1997) así como su efecto en la salud humana (Jacobson *et al.* 2000). Se calcula que la fracción orgánica troposférica constituye de 10 al 70 % de la masa total de las partículas finas (Saxena y Hildemann 1996, Turpin *et al.* 2000) y su influencia se ha caracterizado en menor proporción que la fracción inorgánica (Jacobson *et al.* 2000).

5.5.1. DIÁMETROS AERODINÁMICO Y DE STOKES

Estos diámetros se utilizan con frecuencia para definir el tamaño de la partícula, el diámetro de Stokes se basa en la fuerza de arrastre aerodinámico que se ejerce sobre la partícula cuando su velocidad de sedimentación difiere de la del fluido que le rodea. Para el caso de una partícula esférica es exactamente igual al diámetro físico de la partícula; para una partícula de forma irregular, se considera como el diámetro equivalente a una esfera que tendría la misma resistencia aerodinámica. Las partículas de igual diámetro de Stokes que tengan la misma carga eléctrica tendrán la misma movilidad eléctrica mientras que partículas de igual densidad e igual diámetro de Stokes tendrán la misma velocidad de sedimentación. Por otro lado, el diámetro aerodinámico depende de la densidad de la partícula y se define como el de una partícula con la misma velocidad de sedimentación que el de una esférica de densidad igual a 1 g cm^{-3} . De esto se desprende que las partículas con el mismo tamaño y forma física pero con diferente densidad tendrán el mismo diámetro de Stokes pero diferente diámetro aerodinámico (Hinds 1982, Reist 1993). Sin embargo, este último resulta de utilidad cuando se observan parámetros importantes como transporte, colecta y depositación de las partículas en el tracto respiratorio (Finlayson-Pitts y Pitts 1986), por lo que el muestreo de las partículas de la fracción respirable, torácica e inhalable se basa en el diámetro aerodinámico, sobre todo para partículas mayores a $0.5 \mu\text{m}$.

5.5.2. DISTRIBUCIÓN DEL MATERIAL PARTICULADO

El tamaño de las partículas atmosféricas es uno de los parámetros más importantes para la determinación de sus propiedades físicas y químicas, en las tasas de depositación atmosférica, en su tiempo de residencia en la atmósfera, en la dispersión de la luz, en los efectos en la visibilidad, en el balance radiativo del clima y en los patrones de la depositación pulmonar y por ende en los efectos sobre la salud humana. Una característica importante en la distribución por tamaño del aerosol atmosférico es su naturaleza multimodal. En estudios realizados en los Estados Unidos de América, las distribuciones por volumen son regularmente de tipo bimodal, con un mínimo entre 1 y $3 \mu\text{m}$, denominando a las partículas con diámetros mayores a este mínimo como “gruesas” y a las menores como “finas”. Willeke y

Whitby (1975), Whitby y Sverdrup (1980) y Kim *et al.* (1993) identificaron tres tipos de modas: nucleación, acumulación y gruesa, la primera de ellas corresponde a partículas menores de 0.1 μm , la segunda de 0.1 a 2 μm y la tercera contiene a las partículas mayores a 1 ó 2 μm ; sin embargo, no se consideran las tres modas de forma separada, debido a que no se puede definir exactamente un corte específico entre la primera y la segunda, considerándose ambas dentro de la clasificación de las finas (**Figura 3**).

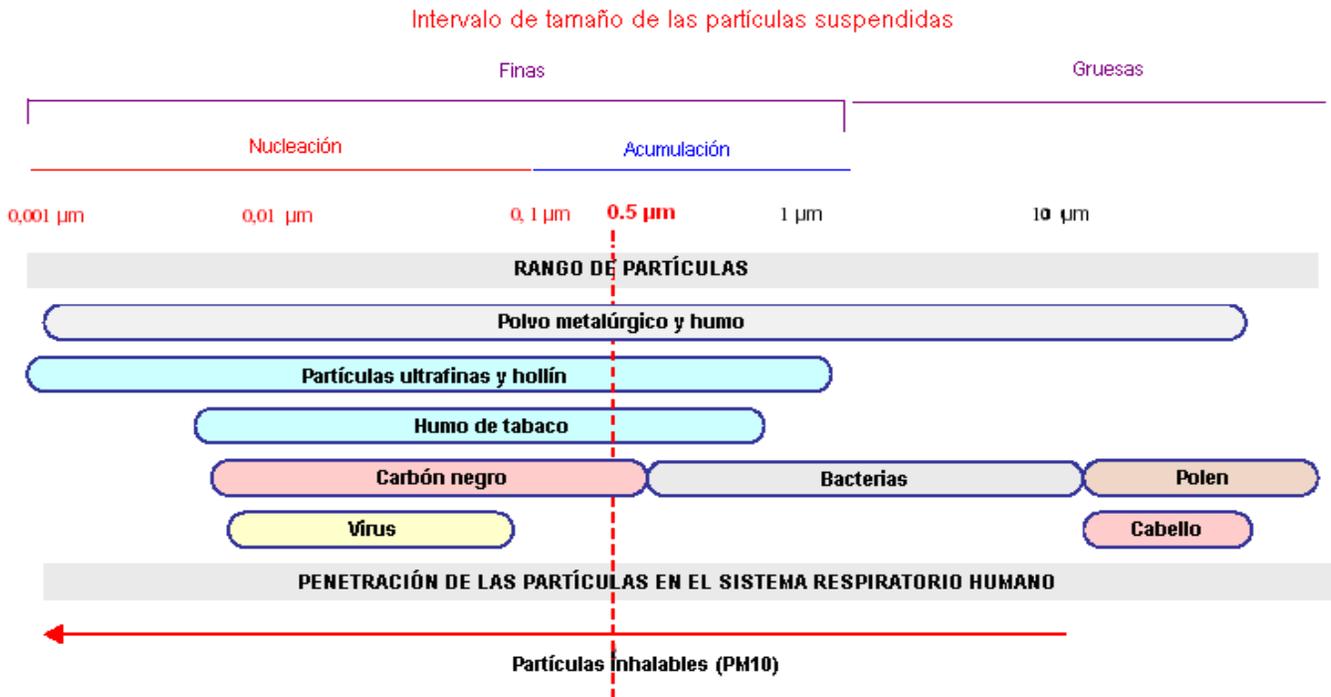


Figura 3. Distribución de las partículas gruesas y finas y sus rangos.

El modo de nucleación que se describe como la porción de la fracción fina con diámetros menores de 0.1 μm , puede observarse únicamente en zonas remotas o aisladas o cerca de fuentes de emisión donde se forman nuevas partículas; este modo involucra dos clasificaciones: los núcleos de Aitken (100 – 15 nm) y las partículas ultrafinas (< a 15 nm) (Hoppel *et al.* 1986, Hoppel y Frick 1990, Covert *et al.* 1992, Wiedensohler *et al.* 1994). Los compuestos en fase gaseosa se condensan preferentemente en las partículas más pequeñas y la tasa de condensación disminuye conforme aumenta su tamaño. Por lo tanto, las partículas en el intervalo de nucleación crecen al de acumulación pero éste último no llega al de las gruesas debido a que la concentración en número es muy baja para que la coagulación sea efectiva.

Whitby y colaboradores observaron que los aerosoles continentales que no están influidos por ningún tipo de fuente de emisión, se encuentran en el intervalo de acumulación e imperceptiblemente en el de nucleación, para el caso de los aerosoles urbanos el volumen de la moda de nucleación no es significativo, pero dominan numéricamente sobre todo cerca de las fuentes de especies condensables como el de las emisiones vehiculares mientras que los modos de acumulación y grueso si son comparables en volumen (Wilson *et al.* 1977). Diversas mediciones indican que las composiciones químicas de las partículas gruesas y finas son distintas, así como los mecanismos que afectan su

formación y su remoción de la atmósfera (Wilson y Suh 1996). Las primeras se generan por procesos mecánicos y consisten en polvo de suelo, ceniza, brisa marina, fragmentos de plantas, partículas de recubrimiento de llantas y emisiones de erosión de rocas y son removidas por impacto y depositación y las segundas se forman por procesos de nucleación con gases. Las modas de nucleación y acumulación contienen partículas primarias de fuentes de combustión y partículas secundarias que resultan de la condensación de vapores de baja volatilidad, formados de reacciones químicas y las partículas en la moda de nucleación se pueden transferir a la de acumulación por coagulación. Una vez en esta moda no son fácilmente removibles de las corrientes de aire, lo que les permite tener largos tiempos de vida en la atmósfera y la capacidad de penetrar profundamente en los pulmones (Willeke y Whitby 1975, Whitby y Sverdrup 1980).

5.5.3. CLASIFICACIÓN DEL TAMAÑO DE LAS PARTÍCULAS

De forma normal se utilizan tres aproximaciones o convenciones en la clasificación de las partículas por tamaño: (1) por modas: basado en las distribuciones de tamaño observadas y los mecanismos de formación, (2) por dosimetría: basada en la entrada y depositación en el sistema respiratorio y (3) punto de corte: basado en el punto al cual el 50 % de las partículas es colectada en los dispositivos de muestreo (EPA 1996a).

(1) Por modas: esta clasificación fue propuesta por Whitby (1978), una distribución idealizada del material particulado mostrando los intervalos de las fracciones gruesa y fina colectadas por diferentes muestreadores equipados con cabezales selectivos para un determinado tamaño de partículas (Wilson y Suh 1996), se muestran en la **figura 4**.

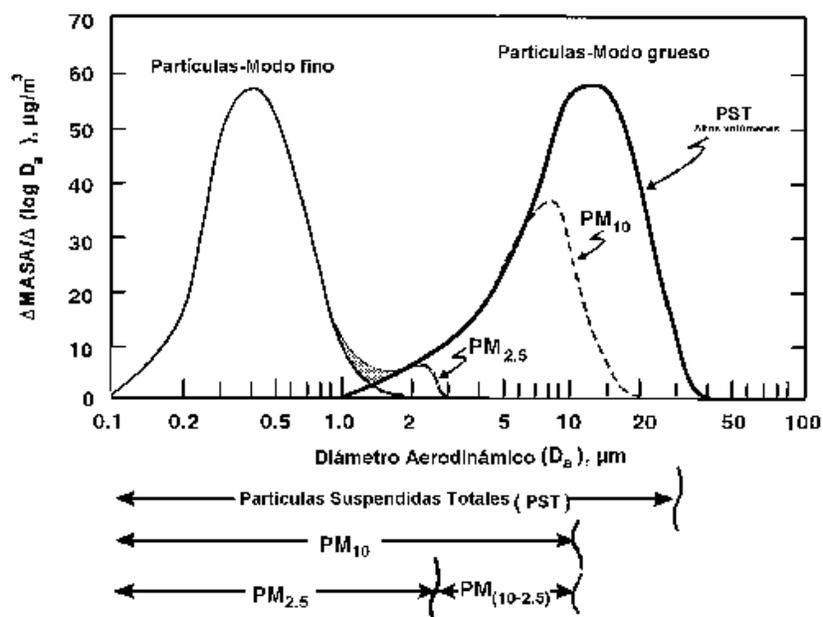


Figura 4. Distribución idealizada del material particulado de acuerdo con su diámetro aerodinámico (D_a) (Wilson y Suh 1996).

(2) Por dosimetría: los efectos en la salud por exposición al aerosol se encuentran más relacionados al patrón cuantitativo de deposición en el tracto respiratorio que con la concentración de exposición externa. Los patrones de deposición en cada región pulmonar determinan la dosis inicial y las tasas por las que el material inhalado se elimina y se redistribuye (EPA 1996b). El conocer la dosis en cada región del tracto respiratorio (extratorácico, traqueobronquial y pulmonar) es importante debido a que cada una de ellas tiene diferentes factores dominantes que controlan la deposición, la eliminación y cuentan con diferentes mecanismos de defensa. Desde el punto de vista de salud humana, el interés en los aerosoles se limita a las partículas que pueden penetrar en la nariz o la boca y que se depositan en las superficies del tracto respiratorio. Esta limitación normalmente elimina a las partículas más gruesas ($> 100 \mu\text{m}$), aquellas entre 1 y $20 \mu\text{m}$ son las que se encuentran normalmente en el sitio de trabajo y en el aire ambiental y los constituyentes del aerosol se describen en términos de su composición química y sus tamaños geométricos y aerodinámicos. En los ambientes urbanos, la frecuencia del aerosol y las distribuciones de masa son bimodales o trimodales y normalmente indican una composición de varias distribuciones normales logarítmicas, donde cada tipo de aerosol se deriva tentativamente de diferentes mecanismos de formación o fuentes de emisión (John *et al.* 1986).

La deposición de las partículas sobre las superficies del tracto respiratorio (**Figura 5**) modifica su estado físico, sin embargo, algunas se transformarán y otras no, pero subsecuentemente todas serán sujetas a procesos de remoción como el transporte mucociliar, teniendo como destino final su eliminación del tracto respiratorio. También hay material particulado que no es removido y a la persistencia temporal de este material se denomina retención, de esta forma la dosis de material depositado o retenido en cada una de las regiones está determinado por la concentración de la exposición, por la anatomía individual de las especies tanto humana como animal (por ejemplo, tipo de células, tamaño de las vías aéreas) por su fisiología (tasa de respiración y mecanismos de eliminación) y por las propiedades fisicoquímicas (tamaño de partícula, distribución, higroscopicidad, solubilidad, etc.) del aerosol (EPA 1996b).

La región torácica se define como una combinación de las regiones TB y A (ICRP 1994) (**Tabla III, Figura 5**), de acuerdo con el diámetro de las partículas, se depositan en la región traqueobronquial por tres mecanismos, las mayores de $2 \mu\text{m}$ por impacto, aquellas entre 0.5 y $2 \mu\text{m}$ por sedimentación y las menores de $0.5 \mu\text{m}$ por difusión, no obstante, la exhalación del aire representa un mecanismo protector del pulmón, ya que se puede llegar a expulsar hasta el 90 % de partículas con diámetros entre 0.1 y $1.0 \mu\text{m}$ (Hinds 1982, Lippmann 1989). Las vías aéreas superiores del ser humano son sitios principales de deposición para partículas inhalables ($> 10 \mu\text{m}$ de diámetro aerodinámico) y también de partículas muy pequeñas ($< 0.1 \mu\text{m}$ de diámetro), por lo que las PM_{10} se consideran torácicas.

Tabla III. Regiones del tracto respiratorio (Phalen *et al.* 1988).

Región	Estructura anatómica	Terminología
Extratorácica (ET)	Nariz Boca Nasofaringe Laringe-faringe Laringe	Vías aereas superiores Tracto respiratorio superior
Traqueobronquial (TB)	Traquea Bronquios Bronquiolos	Vías aereas intermedias
Alveolar (A)	Bronquiolos (terminales) Ductos alveolares Sacos alveolares Alveolos	Región de intercambio de gases Región pulmonar

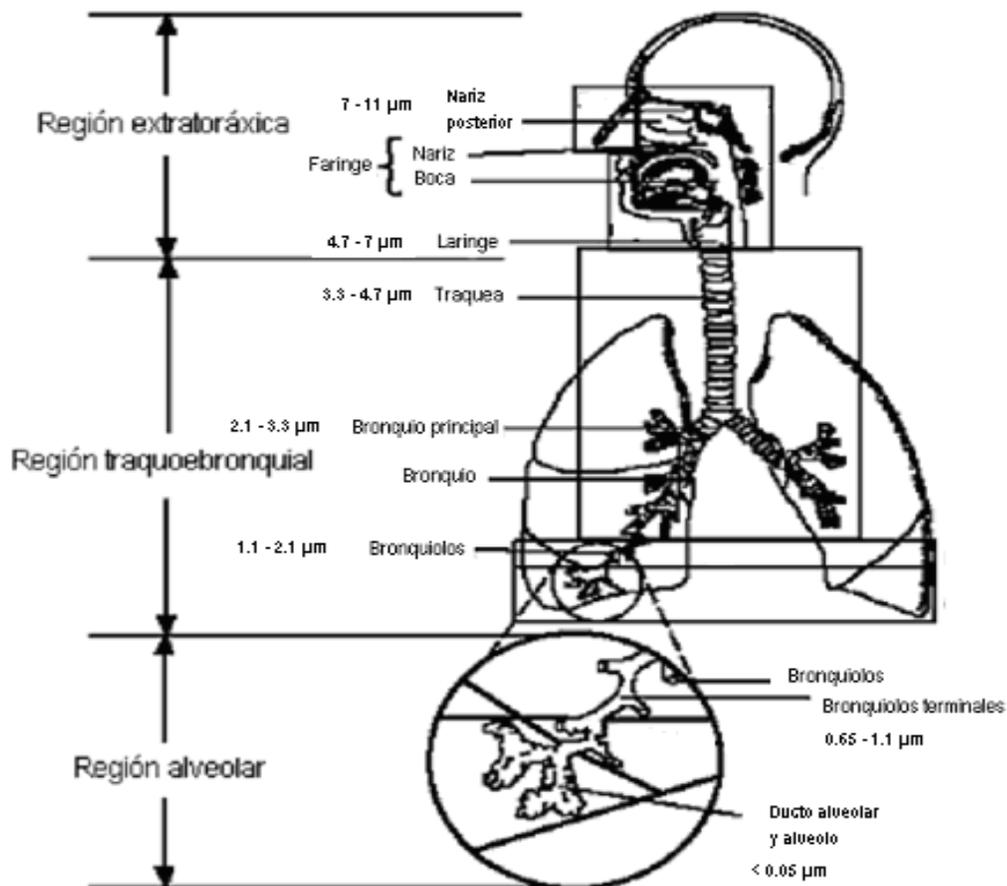


Figura 5. Subdivisiones del tracto respiratorio humano (ICRP 1994).

- (3) Por punto de corte: el muestreo de cierto tipo de partículas, se refiere a su captura en un rango inferior o igual al tamaño aerodinámico especificado; definido por un punto de corte con eficiencia del 50 %. La colecta de un aerosol está determinada por las características de penetración en la

entrada, independientemente de la distribución del tamaño de partícula; Miller *et al.* (1979) describieron las consideraciones de un posible diámetro aerodinámico de 15 μm (inhalables) como un estándar para el muestreo selectivo de partículas de este tamaño con sistemas de depositación como primera instancia, la selección de los criterios aerodinámicos más adecuados para el muestreo del aerosol fue resuelto parcialmente en 1987 por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América (US EPA 1987) al proponer un punto de corte de 10 μm (PM_{10}), El muestreador "ideal" de PM_{10} fue propuesto por Lippmann y Chan (1979) haciendo referencia al modelo de penetración torácico; sin embargo, Ogden (1992) notó que la estandarización para los puntos de corte por tamaño y la separación estaba aún en proceso, pese a ello, existen acuerdos internacionales para los puntos de corte, los cuales están definidos a grosso modo en respirable, torácico e inhalable (Jensen y O'Brien 1993), éstos puntos de corte están relacionados con la penetración a la región de intercambio de gases en el pulmón, a la laringe y al plano nasal/oral, respectivamente. La influencia de las variables fisiológicas en estos puntos de corte fueron descritas por Soderholm (1989).

5.5.4. COMPOSICIÓN DE LAS PARTÍCULAS SUSPENDIDAS

La concentración de las partículas está relacionada con algunos parámetros climatológicos como la dirección y la velocidad del viento y la humedad relativa (Nader 1958, Stockham *et al.* 1966, Ralph y Barrett 1984, van Houdt *et al.* 1987, Burton *et al.* 1996). Las partículas atmosféricas son higroscópicas por naturaleza y para equilibrar su humedad adquieren agua, de tal forma que cuando en el ambiente la humedad relativa es menor al 50 %, las partículas llegan a tener una concentración de agua entre 5 y 10 % en masa (Rood *et al.* 1987), sin embargo, cuando excede el 70 %, el agua generalmente constituye el 50 % en masa de las partículas finas (Zhang *et al.* 1993). El contenido de agua en el aerosol, depende de la composición de la partícula y de la humedad relativa, de tal forma que las especies iónicas como cloruro de sodio, sulfatos, nitratos, etc., incrementan tanto la masa como el diámetro promedio del aerosol debido a sus propiedades higroscópicas (Koutrakis *et al.* 1989), sin embargo, McMurry *et al.* (1996), mostraron que en áreas urbanas, éstas tienden a ser menos higroscópicas por las cadenas aglomeradas de carbono y la presencia de azufre. Los principales constituyentes del aerosol atmosférico son sulfatos, nitratos, compuestos de carbono, agua, iones de hidrógeno y amonio y material geológico, las partículas finas están constituidas principalmente por sulfatos, nitratos, iones de amonio, ácidos, cloruros, agua, metales y carbono elemental y orgánico (Sandberg *et al.* 1976, John *et al.* 1990). Las partículas gruesas contienen Si, Al, Ti, Mg, Fe, CaCO_3 , NaCl, polen, esporas, hongos, fragmentos de plantas y animales y ceniza (Wilson y Suh 1996). Los principales precursores del aerosol urbano son los productos de los procesos de oxidación del bióxido de azufre (SO_2), los óxidos de nitrógeno (NO_x) y el amoníaco (NH_3) (Hidy *et al.* 1978). En México se ha encontrado que el azufre es uno de los elementos en mayor concentración (Barfoot *et al.* 1984, Miranda *et al.* 1992, Montañez y García-García 1993).

Las composiciones promedio varían con el tamaño de la partícula, la localización geográfica y la estación del año, McMurry y Stolzenburg (1989) y Zhang *et al.* (1993) identificaron la sensibilidad del

tamaño de la partícula a la humedad relativa en aerosoles de Los Ángeles y del Gran Cañón, encontrando que las partículas atmosféricas de un solo tamaño presentaban diferentes higroscopicidades, el agua adherida a las partículas influye en el tamaño, en las propiedades aerodinámicas (deposición a la superficie, rutas que siguen después de ser inhaladas y en los instrumentos de muestreo) y en la dispersión de la luz. La solución acuosa provee un medio para la disolución de gases, incluyendo reacciones que no se realizan en la fase gaseosa y como transporte de especies tóxicas a las regiones de intercambio de gases del sistema respiratorio (Kao y Friedlander 1995, Wilson 1995), así que cuando la partícula fina ingresa al tracto respiratorio aumenta su acidez al igual que sus especies ácidas porque en el pulmón la humedad relativa es del 100 %, sin embargo, Huntzicker *et al.* (1980) y Harrison y Kitto (1992) consideran que existen compuestos en el aire que neutralizan a los aerosoles ácidos y Däumer *et al.* (1992), plantean la posibilidad de que la presencia de compuestos orgánicos adheridos a la partícula retardan tal neutralización.

Debido a la gran cantidad de compuestos de carbono presentes en los aerosoles atmosféricos, éstos se dividen en carbono orgánico y carbono elemental. Varias técnicas térmicas se han utilizado para reportar concentraciones en material particulado de estas dos clases (Johnson *et al.* 1981, Huntzicker *et al.* 1982, Mueller *et al.* 1982, Turpin *et al.* 1990), sodio, aluminio, potasio, calcio, hierro y zinc son elementos abundantes sólo en la fracción gruesa (PM_{10} - $PM_{2.5}$) los cuales provienen del aerosol marino (sodio) y el polvo suspendido (aluminio, sílice, calcio y hierro), de la proporción de material geológico en PM_{10} que varía de acuerdo con el sitio, por ejemplo, en Las Vegas, Nevada más del 80 % de éstas partículas son atribuibles a este material (Chow *et al.* 1995a, Chow y Watson 1997a) mientras que en San Jose, CA, lo es en menos del 20 % (Chow *et al.* 1995b). Se han realizado estudios relacionados con el perfil químico de los aerosoles (Watson 1979, Sheffield y Gordon 1985, Cooper *et al.* 1987, Core y Houck 1987, Houck *et al.* 1989a-e, Chow y Watson 1994, 1997b,c Watson y Chow 1994, Watson *et al.* 1994, 1996a,b, Chow *et al.* 1997) que incluyen abundancias químicas de elementos, iones y carbono de material geológico (por ejemplo, caminos pavimentados y rurales, polvo del suelo), de escapes de vehículos automotores (transporte de diesel y de gasolina con y sin plomo), quema de vegetación (estufas de combustión con madera, incendios forestales), emisiones industriales y otras fuentes de aerosol.

5.5.4.1. CARBONO ELEMENTAL

El carbono elemental (conocido como carbono negro o grafito) tiene una compleja estructura tridimensional hexagonal con pequeñas cantidades de oxígeno, nitrógeno e hidrógeno (Chuang *et al.* 1992) y se emite de forma directa a la atmósfera principalmente durante la combustión, generalmente se presenta en grandes cadenas aglomeradas de muchas partículas primarias globulares (carbono primario). Es la especie principalmente responsable de la absorción de la luz en las partículas atmosféricas por absorber la radiación visible (Novakov 1984, Goldberg 1985, Finlayson-Pitts y Pitts 1986, Japar *et al.* 1986, Hamilton y Mansfield 1991, Sloane *et al.* 1991), así como de la dispersión de la luz (Appel *et al.* 1985), las fuentes principales de carbono elemental son la quema de madera y de diesel

(Brown *et al.* 1989, Hansen y Rosen 1990, Burtscher 1992). La concentración de carbono elemental varía dependiendo del lugar y de la estación, desde 0.2 a 2.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en áreas remotas o rurales (Wolff 1981, Clarke *et al.* 1984, Japar *et al.* 1986, Cadle y Dasch 1988, Pinnick *et al.* 1993) hasta 1.5 a 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en áreas urbanas (Wolff 1981, Pratsinis *et al.* 1984, 1988, Goldberg 1985, Shah *et al.* 1986, Delumyea y Kalivretenos 1987, Rau 1989), la emisión de los automóviles es unimodal con más del 85 % de la masa en partículas menores a 0.12 μm de diámetro aerodinámico (Venkataraman *et al.* 1994). El carbono elemental que contenga en su superficie compuestos orgánicos puede alterar su higroscopicidad y su tiempo de vida en la atmósfera (Andrews y Larson 1993) con respecto a otras especies como los sulfatos o el carbono orgánico (Nunes y Pio 1993) alterando su incorporación a las gotas de lluvia, desde 0 hasta 80 %, cambiando su comportamiento de higroscópico a hidrofóbico (Hansen y Novakov 1989) inhibiendo el transporte de agua y otros componentes inorgánicos entre las fases gaseosa y particulada (Otani y Wang 1984, Rubel y Dentry 1984). La oxidación y la hidrólisis de los sitios reactivos accesibles en la superficie del carbono elemental provocan el incremento en la solubilidad y su acelerada remoción de la atmósfera (Chughtai *et al.* 1991).

5.5.4.2. CARBONO ORGÁNICO

El carbono orgánico puede ser emitido de forma directa de las fuentes (carbono primario) o ser formado *in situ* por la condensación de productos de fotooxidación de hidrocarburos de baja volatilidad (carbono secundario), una pequeña cantidad de carbono puede presentarse en forma de carbonatos o de CO_2 adsorbido al material particulado (Appel *et al.* 1989, Clarke y Karani 1992), puede ser higroscópico y soluble o insoluble en agua (Saxena *et al.* 1995) y las partículas orgánicas pueden actuar como núcleos de condensación de nubes (Novakov y Penner 1993), se presenta tanto en atmósferas contaminadas como en áreas remotas en una mezcla compleja de cientos de compuestos (Cass *et al.* 1982, Simoneit y Mazurek 1982, Zafiriou *et al.* 1985, Rogge *et al.* 1993a) con gran variedad de grupos funcionales y sólo del 10 al 20 % de este material ha sido caracterizado en función de su estructura molecular, entre ellos están n-alcenos (a los que tienen número de carbonos impar del C_{27} al C_{33} se les considera trazadores del carbono orgánico biogénico primario de los vegetales cerosos) (Simoneit 1989, Rogge *et al.* 1993d), ácidos n-alcenoicos (considerados como marcadores del humo de la carne, por ejemplo, ácido mirístico, palmítico, esteárico, oléico) (Rogge *et al.* 1991), n-alcenos, ácidos alifáticos dicarboxílicos, ácidos diterpenoides y reno, ácidos policarboxílicos aromáticos, hidrocarburos aromáticos policíclicos, quinonas y cetonas aromáticas policíclicas, esteroides, compuestos con contenido de nitrógeno (Graedel *et al.* 1986, Mazurek *et al.* 1989, Hildemann *et al.* 1993, 1994a,b, Rogge *et al.* 1993a), triterpenos pentacíclicos (trazadores de fuentes vehiculares) (Rogge *et al.* 1993b), iso- y anteiso-alcenos (trazadores del humo del cigarro) (Rogge *et al.* 1994), etc. La materia orgánica biogénica primaria consiste principalmente de lípidos, ácidos húmicos y fúlmicos y con frecuencia representan una fracción importante de la masa del aerosol carbonoso (Mazurek *et al.* 1989, Simoneit 1989).

En zonas rurales la concentración de carbono orgánico es alrededor del 3.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Stevens *et al.* 1984) y de 5 a 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en atmósferas contaminadas (Grosjean 1984, Wolff *et al.* 1991, Villalobos-Pietrini

et al. 2006), los compuestos orgánicos se acumulan principalmente en el intervalo de tamaño del aerosol submicrométrico (Finlayson-Pitts y Pitts 1986, McMurry y Zhang 1989) y su distribución en masa es normalmente bimodal con el primer pico alrededor de 0.2 μm y el segundo alrededor de 1 μm (Pickle *et al.* 1990, Mylonas *et al.* 1991). Se le asocia con la porción del carbono volátil y se puede determinar por la extracción con disolventes y el fraccionamiento con base en la polaridad o en la acidez de los compuestos orgánicos. Su composición química se identifica mediante diversas técnicas analíticas (Lioy y Daisey 1986, Gordon *et al.* 1988, Allen *et al.* 1994, Hildemann *et al.* 1994b), entre las que destacan las cromatografías de gases y de líquidos, así como la espectrometría de masas.

5.5.4.3. ESPECIACIÓN ORGÁNICA

Los compuestos orgánicos son componentes importantes del material particulado ya sea en áreas rurales, urbanas o remotas. Se considera que la mayor cantidad de estos componentes se encuentran en la fracción fina (Gray *et al.* 1986). Rogge *et al.* (1993b) identificaron y cuantificaron más de 80 compuestos orgánicos diferentes en $\text{PM}_{2.5}$ que incluye n-alcenos, ácidos n-alcenoicos, un n-alcenoal, ácidos alifáticos dicarboxílicos, ácidos aromáticos policarboxílicos, hidrocarburos aromáticos policíclicos, cetonas y quinonas aromáticas policíclicas, ácidos diterpenoides y algunos compuestos nitrogenados. Estos mismos compuestos orgánicos han sido observados principalmente en las emisiones de vehículos a gasolina y a diesel, cocción de alimentos, humo de cigarrillo, emisiones biogénicas, etc. (Rogge *et al.* 1991, 1993c,d, Rogge 1993) pero en diferentes proporciones según la fuente de emisión por lo que son utilizados como trazadores de éstas fuentes y de procesos de transformación en la atmósfera. También se han realizado estudios para caracterizar compuestos individuales o familias de ellos que puedan servir como trazadores de fuentes específicas de aerosol orgánico (Rogge *et al.* 1993a, Schauer *et al.* 1996). Tanto en atmósferas urbanas como rurales así como en la tropósfera, la composición orgánica que se ha encontrado corresponde a huellas dactilares de ceras de plantas, residuos de resinas e hidrocarburos de cadena larga que provienen de residuos de petróleo (Simoneit 1984, Mazurek *et al.* 1987, 1989, 1991, Simoneit *et al.* 1991, Rogge *et al.* 1993a,d, 1994).

El método más utilizado para el análisis y la especiación química orgánica del material particulado atmosférico, es la extracción con disolventes de acuerdo con las familias orgánicas a estudiar, seguido por el análisis por cromatografía de gases combinado con espectrometría de masas o con otros detectores específicos o con cromatografía de líquidos de alta resolución (EPA 1996a).

La mayoría de los estudios llevados a cabo sobre los compuestos orgánicos no polares y semipolares en muestras de aeropartículas, han combinado análisis químico combinado con los bioensayos (Schuetzle y Lewtas 1986) y se han enfocado en la identificación de las fracciones y de los compuestos con efectos para la salud humana, principalmente aquellos con propiedades mutagénicas y/o carcinogénicas; de esta forma, más de 100 compuestos se han encontrado en la fracción de $\text{PM}_{2.5}$ (Lee *et al.* 1981).

5.5.5. MUESTREO DE MATERIAL PARTICULADO (COMPUESTOS ORGÁNICOS)

Las posibles correlaciones entre el material particulado y sus efectos ecológicos o en el ser humano requiere que las mediciones del aerosol sean exactas, precisas y definidas, desde 1982 han sido continuas las mejoras en las metodologías de muestreo (US EPA 1982) con la publicación del Documento sobre criterios de Calidad del Aire para material particulado y óxidos de azufre y adaptadas con tecnología de sensores que permiten mejor comprensión del carácter del aerosol *in situ*, aunado a esto los estudios de salud y la investigación en química atmosférica que se han realizado han enfocado sus resultados en fracciones del aerosol mas pequeñas y colectadas de forma más específica y definida para una posterior caracterización química (EPA 1996c). El muestreo de los compuestos orgánicos se complica debido a que las presiones de vapor en el equilibrio de algunas sustancias, provoca el incremento de su concentración en la fase gaseosa (las presiones de vapor de los compuestos orgánicos semivolátiles varía entre 10^{-2} y 10^{-9} torr). Su distribución entre ésta y la fase particulada, depende de la concentración, de la presión de vapor del compuesto, del área superficial de la partícula y de la temperatura atmosférica (Junge 1977, Pankow 1987, Bidleman 1988). Por otra parte, diversos autores han sugerido que durante el muestreo también ocurre la degradación de algunos compuestos (Lindskog *et al.* 1985, Arey *et al.* 1988, Parmar y Grosjean 1990).

La composición química de varias porciones del aerosol y las estrategias de muestreo deben considerar un intervalo específico de tamaño para una clase química determinada, los cambios constantes que se presentan en la atmósfera requieren estrategias de muestreo que permitan tanto coleccionar muestras representativas del aerosol como proteger su integridad hasta que es analizado (Liu 1976, Lundgren *et al.* 1979, Hinds 1982, Reist 1984, Hering 1989, Willeke y Baron 1993).

La colecta de aerosoles ambientales a través de un sistema de fraccionamiento por tamaño debe estar caracterizada dentro de los intervalos de condiciones de operación (meteorología y tipos de aerosol), estos lineamientos requeridos para PM_{10} fueron establecidos por la EPA (US EPA 1987). La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América (EPA, por sus siglas en inglés) realizó la evaluación de dos muestreadores de tipo PM_{10} en el desempeño del punto de corte junto con un modelo "ideal" propuesto y los datos mostraron los requerimientos de este parámetro definidos como D_{50} de $10.0 \pm 0.5 \mu m$, los cuales se midieron a diferentes velocidades de viento, estos resultados de desempeño se verificaron en pruebas de túneles de viento en dos sitios diferentes. John *et al.* (1983a,b) demostraron que la eficiencia y los mecanismos de colecta dependen de la velocidad del flujo de aire. El diagrama de un muestreador Andersen PM_{10} (US EPA 1992) con un diseño de entrada a una velocidad de flujo de $1.13 \text{ m}^3/\text{min} \pm 10 \%$, se muestra en la **Figura 6**, en ésta la cámara de amortiguamiento de entrada sirve para moderar la carga de partículas en el flujo de aire que pasa a través de dos juegos de narices de aceleración en las cuales se depositan las partículas mayores que las PM_{10} sobre una superficie interna de colección, la fracción PM_{10} se colecta normalmente sobre un filtro.

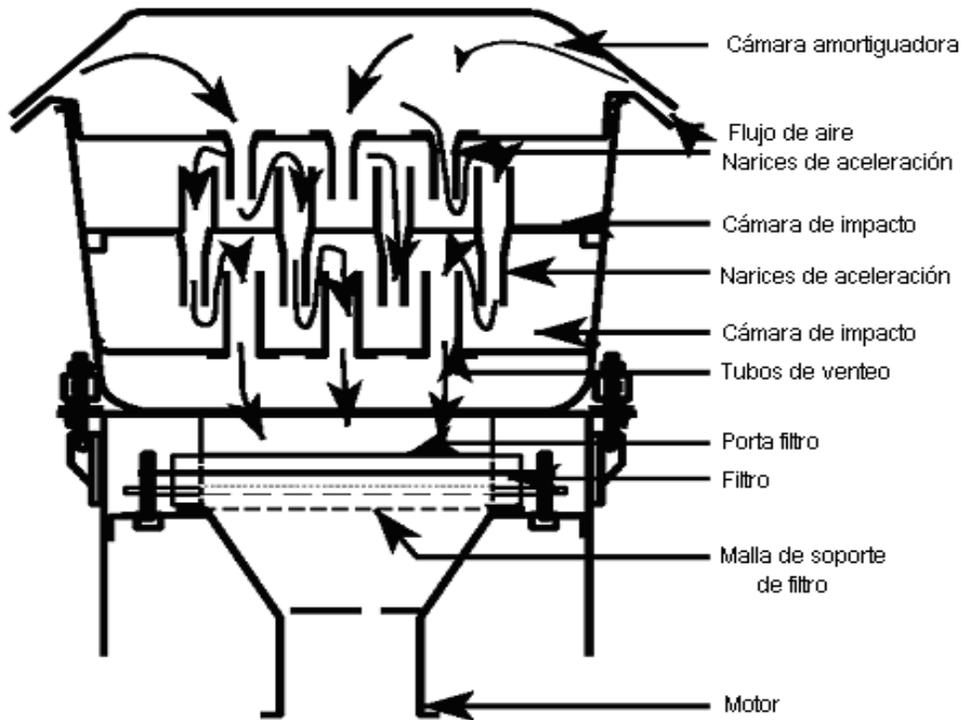


Figura 6. Muestreador PM₁₀ Andersen.

Para el caso del método de referencia (US EPA 1987) se realizó una modificación en la que una zona del muestreador se cubre con una sustancia que minimiza el reingreso de las partículas depositadas durante el muestreo y con base en este sistema se rediseñó un tipo de fraccionamiento de una sola fase (Sierra-Andersen) y se designó como método de referencia, con una D_{50} de $9.5 \mu\text{m}$ y una bisagra para facilitar la limpieza y el recubrimiento de la placa de impactación; finalmente y de acuerdo con el apéndice J del Código de Regulaciones Federales número 40, parte 50 (EPA 1999), los muestreadores de PM₁₀ colectan todas las partículas finas y parte de las gruesas donde el 50 % de las partículas muestreadas tienen un diámetro aerodinámico entre 9.5 y $10 \mu\text{m}$. Una de las características de los equipos con un punto de corte de $10 \mu\text{m}$ es que su eficiencia depende menos del viento, lo que se manifiesta en resultados más reproducibles que aquellos que colectan diámetros mayores (Hileman 1981).

Para el caso de la normatividad establecida en México con respecto a los métodos de regulación para determinar las PST y la calibración de los equipos la NOM-035-ECOL-93 (anteriormente NOM-CCAM-002-ECOL/1993) es la que establece los lineamientos para estos parámetros. Para el muestreo de los compuestos en fase particulada se utilizan diversos tipos de filtro con eficiencias en las colectas $\geq 99.9\%$ como los de membrana de teflón, de politetrafluoroetileno (PTFE), de zeflúor, de policarbonato, de cuarzo y de fibra de vidrio (Bjørseth 1983), que se colocaron en los muestreadores de altos o bajos volúmenes, que tienen la capacidad de colectar partículas de diferente tamaño. Los filtros deben ser inertes para evitar pérdida principalmente de compuestos orgánicos por reacciones químicas en la superficie del

mismo por largos periodos de muestreo, por arrastre o formación de compuestos secundarios y/o por la interacción con contaminantes gaseosos (O_3 , NO_x , SO_x) (Walter y Reischl 1978, Lee *et al.* 1980, Coutant *et al.* 1988, Kamens *et al.* 1990).

5.6. ÁCIDOS GRASOS

Son moléculas de naturaleza lipídica de largas cadenas hidrocarbonadas lineales, con un número par de átomos de carbono y un grupo carboxilo (-COOH) en uno de los extremos de la cadena (Horton *et al.* 1995). Poseen una cadena de carbonos no ramificada unidos por fuerzas covalentes y cuando hay dobles enlaces, casi siempre son *cis*. Los ácidos grasos, son los constituyentes principales de las grasas y los aceites los cuales son mezclas naturales de triacilgliceroles, llamados también triglicéridos, la hidrólisis de las grasas forma glicerol (1,2,3-propanotriol) y ácidos grasos de cadena larga, los grupos acilo que contienen de 14 a 20 átomos de carbono son los más abundantes en los triglicéridos y pueden ser iguales, distintos ó dos iguales y uno distinto. (Carey, 2006). Presentan sus sitios más reactivos en el grupo carboxílico y en los dobles enlaces, ésta clasificación incluye todas las longitudes de cadena, sin embargo, los de mayor abundancia natural van del C_4 al C_{22} , siendo el C_{18} el más común (Scrimgeour 2005).

La nomenclatura común de la mayoría de ellos, se debe a la fuente de la cual eran extraídos, inclusive antes de elucidar su estructura química, por ejemplo, el ácido palmítico (del aceite de palma), el oléico (del aceite de oliva, *Olea europea*), los linoléico y linolénico (del aceite de linaza), el araquídico (del aceite de nuez, *Arachis hypogea*). Sin embargo, los nombres comunes pueden ser más cómodos de usar que el nombre estructural del ácido, lo cual no indica de ninguna forma la estructura del mismo (Gunstone 1996). Atendiendo a la estructura con o sin dobles enlaces se pueden clasificar en tres grandes grupos: **saturados** (por ejemplo: ácido esteárico, $C_{18}:0$), **monoinsaturados** (ácido oleico, $C_{18}:1^9$) y **polinsaturados** (ácido linoléico, $C_{18}:2^{9,12}$; ácido linolénico, $C_{18}:3^{9,12,15}$). A estos dos últimos se conocen como esenciales debido a que el organismo no puede introducir en la cadena carbonada dobles enlaces antes del carbono 9. Endógenamente se puede formar oléico a partir del esteárico (doble enlace en posición 9), motivo por el que el oléico no es un ácido graso esencial.

5.6.1. CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES

Los ácidos grasos de manera general se dividen en dos grupos:

- Los ácidos grasos saturados sólo tienen enlaces simples entre los átomos de carbono. Son ejemplos de este tipo de ácidos el mirístico (14 carbonos), el palmítico (16 carbonos) y el esteárico (18 carbonos); suelen ser sólidos a temperatura ambiente y por lo general, contienen un número par de átomos de carbono. Desde el punto de vista químico, son muy poco reactivos. La nomenclatura abreviada es muy utilizada para nombrar a los ácidos grasos. Consiste en una C, seguida de dos números, separados por dos puntos, el primer número indica la longitud de la cadena hidrocarbonada,

mientras que el segundo indica el número de dobles enlaces que contiene. Los más abundantes son el palmítico (hexadecanoico ó C16:0) y el esteárico (octadecanoico ó C18:0). Los ácidos grasos saturados de menos de 10 átomos de carbono son líquidos a temperatura ambiente y parcialmente solubles en agua. A partir de 12 átomos de carbono, son sólidos y prácticamente insolubles en agua. En estado sólido, adoptan una conformación alternada, que da un máximo de simetría al cristal, por lo que los puntos de fusión son elevados (**Tabla IV**).

- Los ácidos grasos insaturados tienen uno o varios *enlaces dobles* en su cadena y sus moléculas presentan arreglos con cambios de dirección en los lugares donde aparece un doble enlace y cuando hay varios en la misma cadena, éstos no aparecen conjugados (alternados), sino cada tres átomos de carbono. Son ejemplos el oléico (18C, un doble enlace) y el linoléico (18C y dos dobles enlaces) y suelen ser líquidos a temperatura ambiente. En la nomenclatura abreviada, se indica la longitud de la cadena y el número de dobles enlaces, cuya posición se indica como un superíndice en el segundo número. Así, el ácido oléico (9-octadecenoico) se representa como C18:1⁹, el linoleico (9,12-octadecadienoico) como C18:2^{9,12} y el linolénico (9,12,15-octadecatrienoico) como C18:3^{9,12,15}. Por lo general, las insaturaciones de los ácidos grasos son del tipo *cis* (**Figura 7**, ácido *cis*-oléico, C18:1^{9c}), ésta conformación hace que los puntos de fusión de las ácidos insaturados sean más bajos que los de sus homólogos saturados (**Tabla IV**). Los dobles enlaces en *trans* (**Figura 7**, ácido *trans*-oléico, C18:1^{9t}) distorsionan muy poco la simetría, que es muy parecida a la de los ácidos grasos saturados (**Figura 7**, ácido esteárico C_{18:0}). Los detalles de los arreglos de la molécula dependen de la estructura del ácido graso (Scrimgeour 2005). También se han encontrado algunos con triples enlaces.

Los ácidos pueden ser nombrados igual que el hidrocarburo con el mismo número de átomos de carbono donde un CH₃ es reemplazado por un COOH (siendo este último considerado como el carbono número uno), la letra "o" del nombre del hidrocarburo en cuestión se reemplaza por la terminación "oico", si el ácido cuenta con dos grupos carboxílicos el sufijo es "dioico" (Nawar 1985). La cantidad de ácidos grasos naturales conocidos excede a 1000; sin embargo, sólo un número reducido (entre 20 y 50) son de interés para su estudio en diversas disciplinas. Basados en la estructura de los ácidos grasos generados naturalmente, se clasifican en cuatro tipos (Gunstone 1996):

- (i) Naturales – tanto saturados como insaturados – predominan en la gran mayoría de las estructuras y para los ácidos más abundantes el intervalo es de C₂ hasta C₈₀ átomos de carbono. Sin embargo, los predominantes son desde C₁₂ hasta C₂₂. Dentro de esta gama hidrocarbonada, los producidos industrialmente en mayor porcentaje (34 % cada uno) son el oléico y el linoléico, sin embargo, tanto en los alimentos como en la naturaleza los que se encuentran con mayor frecuencia y porcentaje son los ácidos palmítico y esteárico.

- (ii) Con un centro de insaturación - normalmente presentan configuración (z) y el doble enlace en una posición de un número limitado de sitios preferidos, la cual se encuentra en $\Delta 9$ (átomo de carbono número 9 desde el grupo carboxílico) u $\omega-9$ (átomo número 9 desde el grupo metílico). Estos dobles enlaces también se presentan en otras posiciones o pueden tener configuración *trans* ó bien, pueden ser reemplazados por una unidad acetilénica. También pueden representarse por una expresión numérica sencilla consistente de dos términos separados por dos puntos, con el primero designando el número de átomos de carbono y el segundo el número de dobles enlaces; por ejemplo 18:1 que representa al ácido oléico (**Figura 7**).

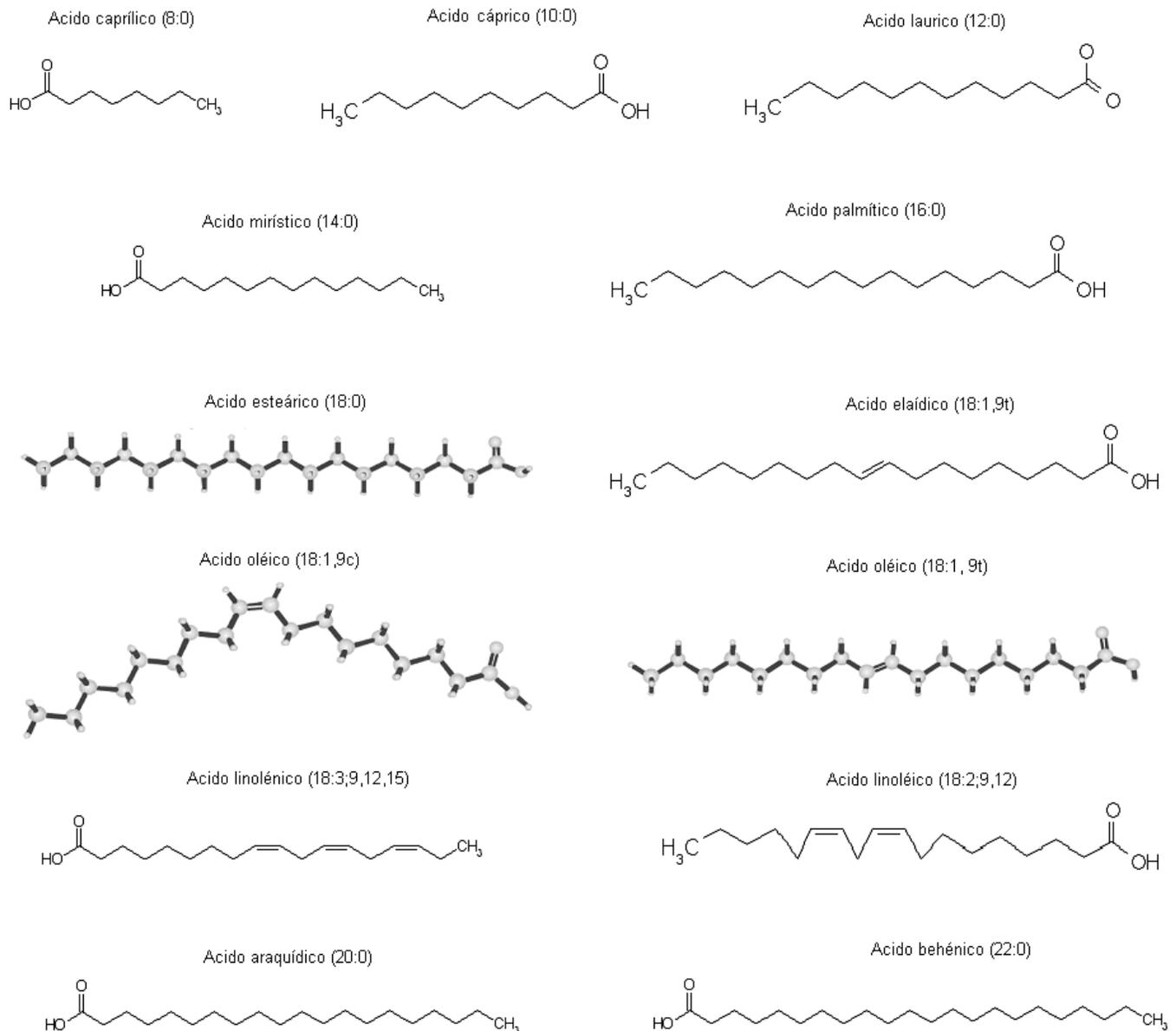


Figura 7. Estructuras de algunos ácidos grasos.

- (iii) Polinsaturados – éstos pueden ser nombrados de la misma forma que el hidrocarburo progenitor insaturado, reemplazando la terminación por “*enoico*” indicando la insaturación y los sufijos *di*, *tri* y así sucesivamente representando el número de dobles enlaces presentes. La forma más sencilla de especificar la localización de los dobles enlaces es colocar antes del nombre del ácido un número para cada enlace insaturado. Un ejemplo son las poliolefinas con un arreglo interrumpido en un grupo metileno de dobles enlaces con configuración (z), esto es, dobles enlaces *cis* separados uno de otro por un grupo CH₂, como en el ácido araquidónico, el patrón de insaturación 1,4 es característico de los ácidos de origen natural y difiere de los polinsaturados conjugados 1,3 y 1,5 que normalmente son de origen biosintético.
- (iv) Con otros grupos funcionales – esta clase de compuestos son muy raros y no incluye los que tienen grupo carboxílico o insaturaciones; sin embargo, se conocen algunos que contienen grupos fluoro, hidroxilo, ceto ó epoxi. Entre los importantes, están el ácido ricinoleico (ácido 12-hidroxioléico) y el ácido vernólico (ácido 12, 13-epoxioléico).

5.6.2. PROPIEDADES FÍSICAS

Los ácidos grasos poseen una zona hidrofílica, el grupo carboxilo (-COOH) y una zona lipofílica, la cadena hidrocarbonada que presenta grupos metileno (-CH₂-) y un grupo metilo (-CH₃) terminal. Las moléculas de los ácidos grasos son *anfipáticas*. Por una parte, la cadena alifática apolar es soluble en disolventes orgánicos y por otra, el grupo carboxilo polar es soluble en agua. La solubilidad de estos compuestos en agua decrece a medida que aumenta la longitud de la cadena (Horton *et al.* 1995).

Los puntos de fusión y de ebullición de algunos ácidos y de sus ésteres metílicos se muestran en la **Tabla IV**. Estos valores aumentan con el incremento en la longitud de la cadena, fenómeno común que se refleja en las propiedades de compuestos en el estado sólido y que está relacionado con los arreglos de las moléculas en las formas cristalinas. Los puntos de fusión de los ácidos insaturados dependen no sólo de la longitud de la cadena sino también de la naturaleza de la insaturación (*cis* ó *trans*, olefínica ó acetilénica) y del número y posición relativa de los centros insaturados. Entre los ácidos polinsaturados aquellos con insaturaciones conjugadas tienen mayor punto de fusión que sus isómeros, que tienen un grupo metileno que interrumpe esta conjugación.

Tabla IV. Nombres y propiedades de algunos ácidos alcanoicos y su respectivo éster.

Átomos de carbono	Nombre Sistemático	Nombre trivial	Ácido		Metil éster	
			p.f. (°C)	p. eb. (°C) ^a	p.f. (°C)	p. eb. (°C)
C 6:0	Acido hexanoico	Caproico	-3.2	206	-69.6	151
C 8:0	Ácido octanoico	Caprílico	16.5	240	-36.7	195
C 10:0	Ácido decanoico	Cáprico	31.6	271	-12.8	228
C 12:0	Ácido dodecanoico	láurico	44.8	130 ¹	5.1	262
C 14:0	Ácido tetradecanoico	mirístico	54.4	149 ¹	19.1	114 ¹
C 14:1	Ácido cis-tetradecenoico	miristoleico				
C 16:0	Ácido hexadecanoico	palmitico	62.9	167 ¹	30.7	136 ¹
C 16:1 ω9	Ácido trans-9-hexadecenoico	palmitoleico	0.5			
C 18:0	Ácido octadecanoico	esteárico	70.1	184 ¹	37.8	156 ¹
C 18:1 Δ9	Ácido cis-9-octadecenoico	oleico	11.0			
C 18:1 Δ9	Ácido trans-9-octadecenoico	elaídico	45.0			
C 18:2 ω6	Ácido cis-9-cis-12-octadecadienoico	linoleico	-5.0			
C 18:2 Δ9	Ácido 9-12-octadecadienoico	linolelaídico	29.0			
C 18:3 ω3	Ácido 9-12-15-octadecatrienoico	linolénico	30.0			
C 20:0	Ácido eicosanoico	araquídico	76.1	204 ¹	46.4	188 ²
C 20:1	ácido cis-11-eicosenoico	gondónico	25.0			
C 22:0	Ácido docosanoico	behénico	80.0	-	51.8	206 ²
C 22:1 ω9	Ácido 13-docoseoico	erúcico	33.4			
C 24:0	Ácido tetracosanoico	lignocérico	84.2	-	57.4	222 ²

^a – punto de ebullición a 760 mmHg, p.f. – punto de fusión, p.eb. – punto de ebullición, ¹ – punto de ebullición a 1 mmHg, ² – punto de ebullición a 2 mmHg

El ácido graso en un ácido débil, con un pK_a en torno a 4,8. También presenta las reacciones químicas propias del grupo COOH: esterificación con grupos OH, formación de enlaces amida con grupos NH_2 , formación de sales (jabones), etc. El grupo COOH es capaz de formar puentes de hidrógeno, así que los puntos de fusión de los ácidos grasos son mayores que los de sus hidrocarburos correspondientes.

5.6.3. PROPIEDADES QUÍMICAS

5.6.3.1. LIPÓLISIS

La hidrólisis de los enlaces en los grupos éster en los lípidos (lipólisis), puede presentarse por acción enzimática (Woolley y Petersen 1994), por calor y por humedad, liberando ácidos grasos, los cuales están ausentes en las grasas o en el tejido animal (Nawar 1985). La lipólisis es una de las principales reacciones que se presenta durante la cocción debido a la elevada cantidad de agua en el alimento y a la alta temperatura. La generación de altos niveles de ácidos grasos durante la acción de freír se asocia con una disminución en el punto de combustión y en la tensión superficial del aceite, lo que conduce a una reducción en la calidad de la comida frita, en este punto los ácidos grasos son más susceptibles a la

oxidación. Algunos estudios parecen indicar que mientras la hidrólisis de triacilgliceroles conduce a un aumento en la oxidación de los lípidos, la hidrólisis de los fosfolípidos inhibe tal acción (Shewfelt 1981).

5.6.3.2. HIDRÓLISIS Y ESTERIFICACIÓN

Las reacciones que transforman a los ácidos en ésteres y viceversa y el intercambio de los grupos éster son las que más se utilizan en la química de ácidos grasos donde la reacción que más se realiza es el intercambio de grupos atacando al ácido carboxílico, en (1) se observa la hidrólisis y en (2) la esterificación donde el éster de inicio RCOOR' , es con frecuencia un triacilglicerol (Scrimgeour 2005).



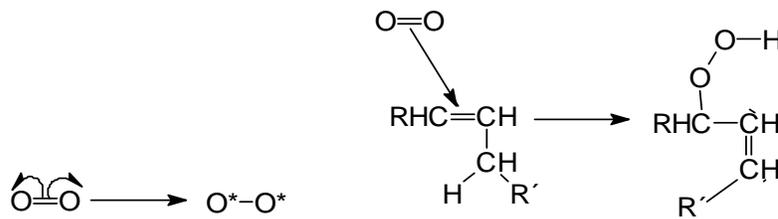
Los ácidos grasos son convertidos a ésteres por reacción con un exceso de alcohol utilizando un catalizador ácido o una lipasa, para la preparación de ésteres metílicos, para su análisis por CG, el trifluoruro de boro, ácido sulfúrico o cloruro de hidrógeno anhidro en metanol son los reactivos más utilizados, la reacción se completa con 30 minutos a reflujo. También es posible utilizar diazometano o una mezcla de trimetilsilil-diazometano (Christie 2002).

5.6.3.3. RADICALES LIBRES

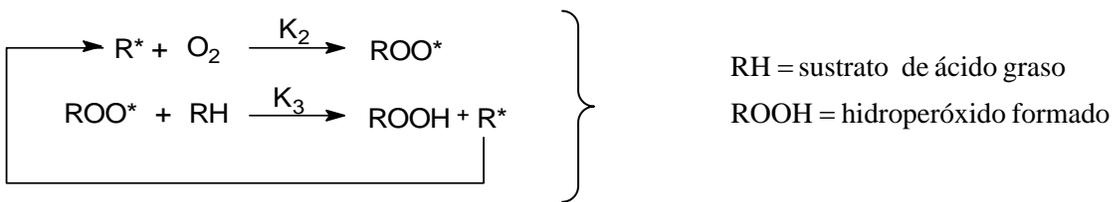
El proceso de autooxidación que se realiza por medio de un mecanismo de radicales libres se caracteriza por una marcada inhibición en la tasa de los reactivos, efectos catalíticos de la luz y los radicales libres producidos, altos rendimientos del intermediario (hidroperóxido), rendimientos cuantitativos muy altos cuando la reacción de oxidación se inicia con la luz y un periodo relativamente largo de inducción cuando se inicia con un sustrato puro. El esquema sencillo del proceso por radicales libres se indica como sigue:



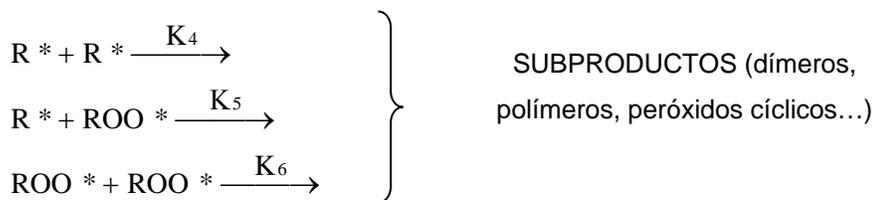
(A) INICIACIÓN



(B) PROPAGACIÓN



(C) TERMINACIÓN



Puede ocurrir por descomposición de un hidroperóxido o por exposición a la luz; se considera también al oxígeno singulete (que es más electrofílico) como una especie activa, el cual ataca directamente al doble enlace y no requiere de iniciador (radical libre), en lo que respecta al tiempo, la rapidez de formación del hidroperóxido es más alta que la de descomposición y en el máximo la velocidad es igual, al disminuir la concentración de ROOH la velocidad de formación es menor que la de descomposición. En esta situación la velocidad de oxidación depende de la presión parcial del oxígeno, cuando es baja, la reacción es más lenta y viceversa. La **Figura 8** muestra el proceso completo:

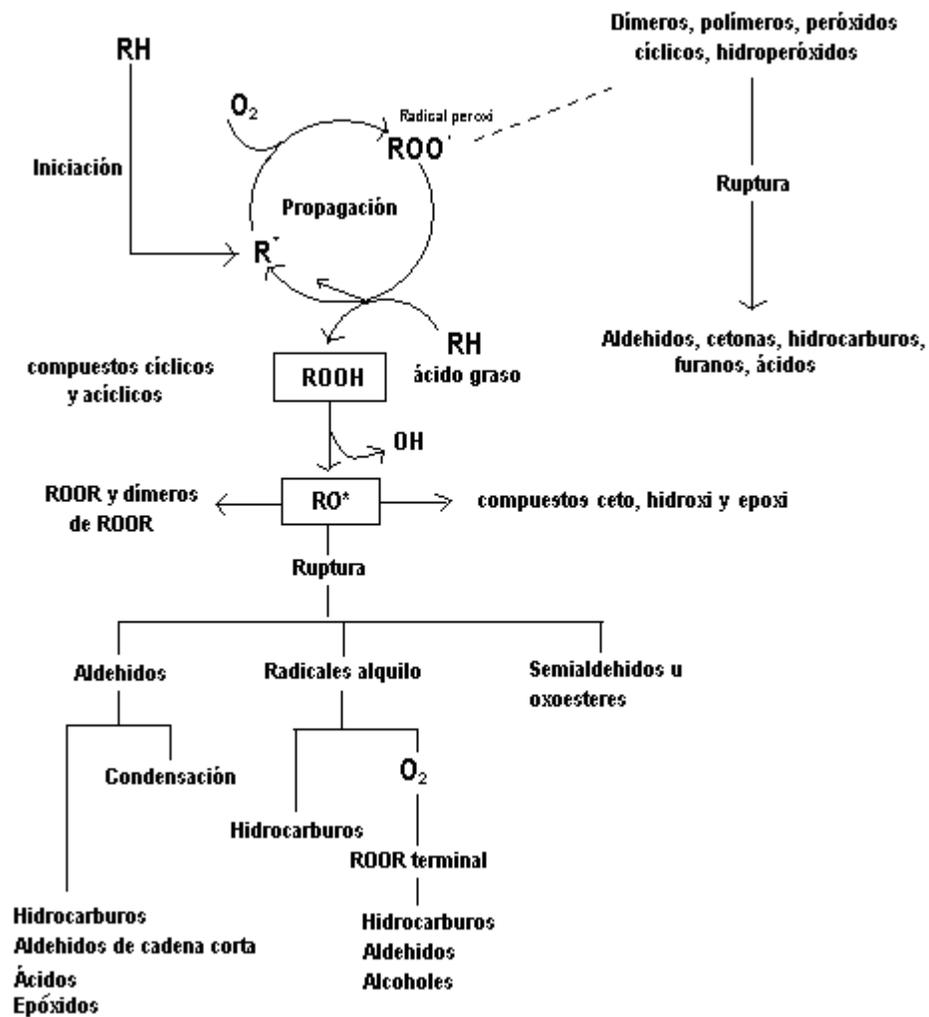
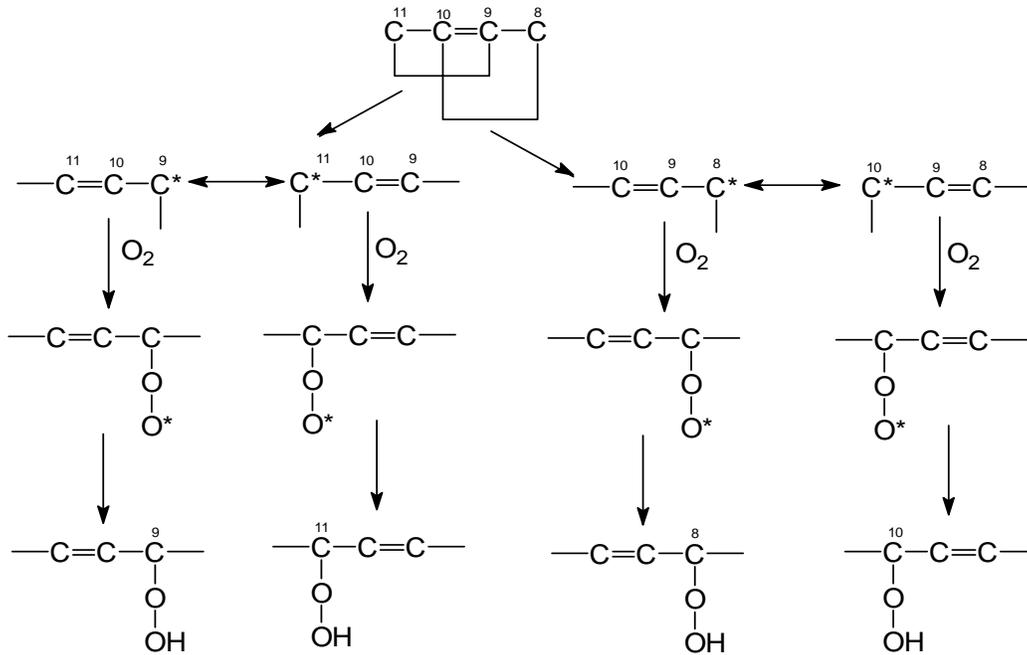


Figura 8. Esquema general de autooxidación de lípidos (Nawar 1985).

5.6.3.4. FORMACIÓN DE HIDROPERÓXIDOS

La oxidación se propaga por la sustracción de átomos de hidrógeno en posiciones α en ácidos grasos con dobles enlaces produciendo radicales libres R^\bullet adicionándose el oxígeno para producir los radicales peróxido (ROO^\bullet) los cuales extraen un hidrógeno de los grupos metilénicos α de otras moléculas (RH) para obtener los hidropéroxidos y nuevos radicales libres (R^\bullet) que reaccionan con O_2 y la secuencia de reacciones continúa, un ejemplo de ello es el análisis cualitativo y cuantitativo de los hidropéroxidos isoméricos del oleato (Chan y Levett 1977):



La sustracción de los hidrógenos en los carbonos 8 y 11 resultan en la formación de dos radicales alílicos intermediarios, el oxígeno ataca a los carbonos terminales de cada radical y se produce una mezcla isomérica de hidroperóxidos 8-, 9-, 10- y 11-alílicos.

La descomposición de los hidroperóxidos (Frankel 1982) resulta en la formación de un aldehído y un ácido (ó éster) si la ruptura es del lado ácido (éster ó grupo carboxílico), mientras que la ruptura del lado del hidrocarburo (ó metilo) produce un hidrocarburo y un oxoácido (ó un oxoéster) (**Figura 9**):

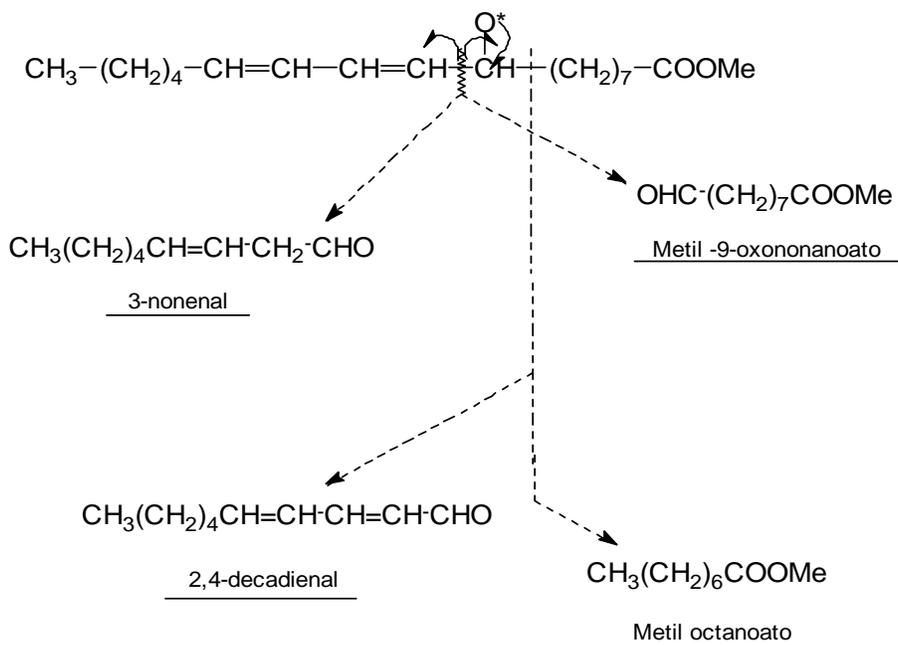


Figura 9. Descomposición del metil-9-hidroperoxi-10,12-octadecadienoato (Nawar 1985).

5.6.3.5. OXIDACIÓN CON OXÍGENO SINGULETE

En esta reacción la iniciación ocurre por ataque directo del oxígeno en su forma mas estable (estado triplete) sobre los dobles enlaces (C = C) de los ácidos grasos (RH) y de los ROOH que se encuentran en estado singulete, por esta razón no obedecen la regla de la conservación del “spin”. Una explicación propone que el oxígeno singulete es la especie activa que por fotoxidación es la responsable de la iniciación (Cosgrove *et al.* 1987):



La formación de hidroperóxidos por oxígeno singulete se realiza por varios mecanismos que difieren de los de autoxidación por radicales libres, el mas importante es el de la reacción “eno” que involucra la formación de un anillo de 6 miembros en estado de transición donde el oxígeno se inserta en ambos lados del doble enlace llevando a la formación de hidroperóxidos en configuración *trans*, lo cual para el oleato, por ejemplo, produce hidroperóxidos en las posiciones 9 y 10 en lugar de los hidroperóxidos 8, 9, 10 y 11 que se observan en la autoxidación por radicales libres.

5.6.3.6. DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA

La cocción de los alimentos produce varios cambios químicos, algunos de los cuales son importantes con respecto al sabor, apariencia, valor nutritivo y toxicidad. No sólo los diversos nutrientes sufren reacciones de descomposición, sino que también interactúan entre sí en formas muy complejas para formar un gran número de nuevos compuestos. La química de la oxidación de lípidos a temperaturas altas es complicada debido al hecho de que se llevan a cabo tanto reacciones termolíticas como oxidantes de forma simultánea, los ácidos grasos tanto saturados como insaturados sufren descomposición química cuando son expuestos al calor en presencia de oxígeno. Estos mecanismos se muestran en la **Figura 10**.

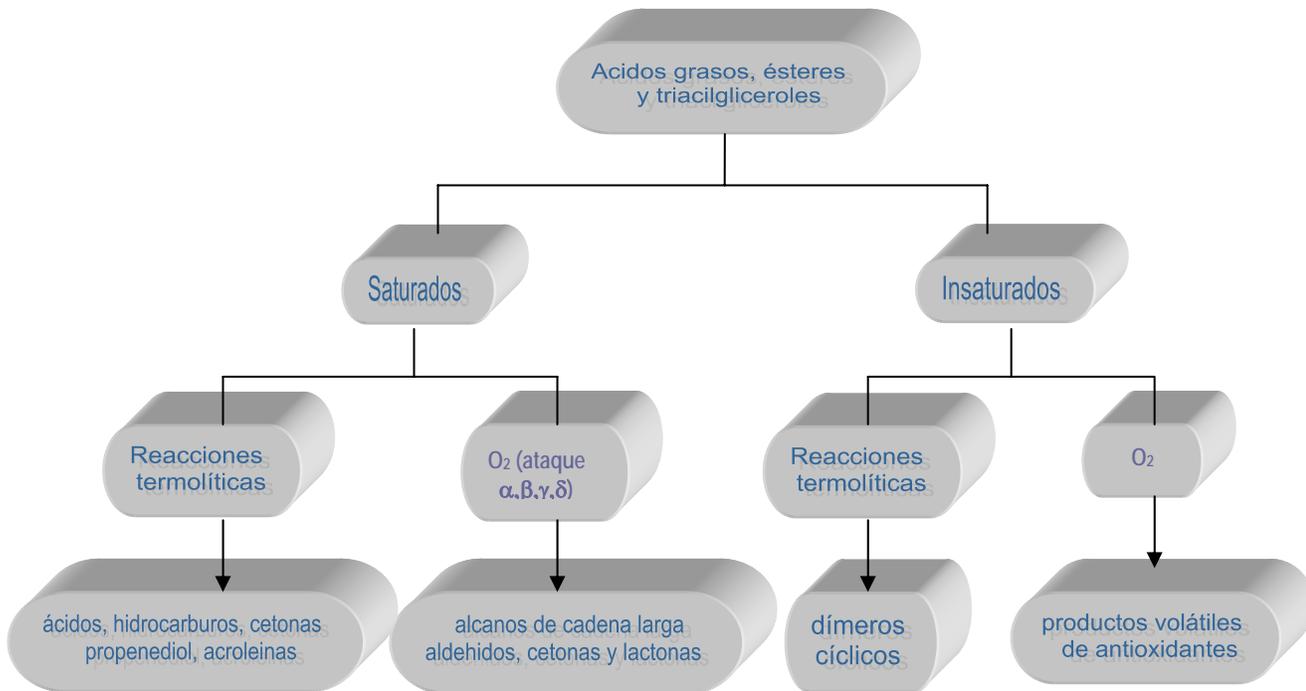


Figura 10. Mecanismo general para la descomposición térmica de lípidos (Nawar 1985).

5.6.3.6.1. REACCIONES TÉRMICAS NO OXIDANTES

De manera general se requieren temperaturas muy altas de cocción para producir una descomposición no oxidante significativa de ácidos grasos saturados, de esta forma, triacilglicerol y metil ésteres de ácidos grasos a temperaturas entre 200 y 700 °C producen cantidades detectables de productos de descomposición como hidrocarburos, ácidos y cetonas (Nawar 1985).

Cuantitativamente, los ácidos grasos base son los principales compuestos producidos por descomposición termolítica de triacilglicerol, por ejemplo, la descomposición de 1-oxopropil éster produce acroleína y el C_n ácido graso correspondiente; mientras que la descarboxilación del anhídrido acético intermedio, produce la cetona simétrica.

5.6.3.6.2. REACCIONES TÉRMICAS OXIDANTES

Los ácidos grasos saturados y sus ésteres son considerablemente más estables que sus análogos insaturados; sin embargo, cuando la temperatura es superior a 150 °C y en presencia de oxígeno, se produce la oxidación que origina patrones complejos de descomposición cuyos productos principales consisten en series homólogas de ácidos carboxílicos, 2-alcanonas, n-alcanales, lactonas, n-alcanos y 1-alquenos (Crnjar *et al.* 1981). Generalmente la oxidación térmica de ácidos grasos saturados involucra la formación de monohidroperóxidos como mecanismo principal y el ataque del oxígeno puede ocurrir en todos los grupos metileno del ácido graso. Debido a que los productos dominantes de los ácidos grasos

saturados son aquéllos con cadenas largas cercanas o iguales a las del ácido graso progenitor, se considera que la oxidación ocurre preferencialmente en las posiciones α , β y γ . El ataque oxidante al carbono β del ácido graso, por ejemplo, resulta en la formación de β - cetoácidos que a su vez dan C_{n-1} metil cetonas por descarboxilación, la ruptura entre los carbonos α y β del radical alcoxi (intermediario) produce C_{n-2} alcanal y la ruptura entre los carbonos β y γ produce hidrocarburos C_{n-3} .

5.6.3.7. COCCIÓN CON ACEITE

Se producen diversas clases de compuestos durante la cocción, entre ellos:

- *Compuestos volátiles*: durante la cocción, reacciones oxidantes se involucran en la formación y descomposición de hidroperóxidos que conducen a la creación de aldehídos, cetonas, hidrocarburos, lactonas, ácidos y ésteres tanto saturados como insaturados (Chang *et al.* 1978), una vez que el aceite se calienta por 30 min a 180 °C en presencia de aire los productos volátiles pueden ser detectados por cromatografía de gases. Tales cantidades, sin embargo, varían ampliamente dependiendo del tipo de aceite, de comida y de tratamiento calorífico.
- *Compuestos polares no poliméricos de moderada volatilidad*: estos compuestos (hidroxi- y epoxi ácidos) se producen de acuerdo con diversas formas oxidantes que involucran al radical alcoxi.
- *Ácidos y glicéridos diméricos y poliméricos*: estos compuestos se presentan, como se espera, a partir de reacciones térmicas y oxidantes combinadas de radicales libres. Estas polimerizaciones aumentan sustancialmente la viscosidad del aceite en el que se fríe el alimento.
- *Ácidos grasos libres*: estos compuestos son el resultado de la hidrólisis de triacilgliceroles en presencia de calor y agua.

Estas reacciones son responsables de gran variedad de cambios físicos y químicos que pueden observarse en el aceite durante el proceso de cocción.

5.7. ÁCIDOS GRASOS EN AEROPARTÍCULAS

Las partículas del aerosol atmosférico tienen una composición química muy variada e incluye compuestos tanto orgánicos como inorgánicos (Andreae y Crutzen 1997), por ello para conocer su papel en los procesos químicos de la atmósfera es muy importante determinar su composición química y sus propiedades físicas (Turpin *et al.* 2000). Aún cuando no existen en la atmósfera partículas de un solo componente, el conocimiento del comportamiento higroscópico de componentes individuales es muy importante para comprender la complejidad del aerosol atmosférico (Saxena *et al.* 1995).

Los surfactantes representan una fracción significativa del contenido orgánico del aerosol atmosférico, por arriba del 10 % en masa (Gill *et al.* 1983, Latif y Brimblecombe 2004) y su presencia se ha documentado recientemente (Russell *et al.* 2002, Tervahattu *et al.* 2005), sin embargo, su efecto en las propiedades químicas y físicas de las partículas no se ha caracterizado del todo (Gill *et al.* 1983, Ellison *et al.* 1999, Seidl 2000). Se conocen moléculas surfactantes que forman agregados orgánicos en solución

acuosa mientras que otras pueden formar películas superficiales en interfase aire/solución en los aerosoles y con ello repeler ó liberar el agua, afectando la permeabilidad de los gases ó alterando la reflexión ó la extinción de la radiación y por ende modificando la condensación de nubes (Gill *et al.* 1983, Andrews y Larson 1993, Saxena *et al.* 1995, Tabazadeh 2005).

Los compuestos orgánicos que combinan una cadena hidrocarbonada larga y un grupo polar (ácidos orgánicos, alcoholes ó ésteres) pueden formar películas monomoleculares en la interfase aire/agua disminuyendo la tensión superficial de la solución acuosa, lo que altera el coeficiente de extinción del aerosol y la transferencia de radiación en la atmósfera (Bullrich y Hanel 1978).

Los ácidos grasos y sus sales, se consideran como surfactantes potenciales en el aerosol debido a su presencia natural en la tropósfera (Rogge *et al.* 1993a, O'Dowd *et al.* 2004, Tervahattu *et al.* 2005) y a sus propiedades químicas que definen su solubilidad en el agua permitiendo su partición en la fase gas/partícula de la película que forman en la superficie del agua (Seidl 2000).

De acuerdo con Rogge *et al.* (1991, 1993 b-d, 1994) y Marty *et al.* (1979), existen cuatro fuentes de emisión de ácidos grasos: quema de hojas (los ácidos se volatilizan sin modificar su estructura química cuando la quema se realiza a baja temperatura) (Standley y Simoneit 1987), superficie oceánica, cocción de alimentos y humo de cigarrillo (enriquecido exclusivamente por ácidos grasos de bajo peso molecular C₁₄, C₁₆ y C₁₈) (Simoneit y Mazurek 1982, Rogge *et al.* 1993d). El ácido graso que se ha identificado en mayor abundancia en las aeropartículas es el ácido linoleico (Rogge *et al.* 1994) cuya actividad inhibidora de mutagenicidad ha sido evaluada (Hayatsu *et al.* 1981 a,b, 1983, Iwado *et al.* 1991, Hori *et al.* 1999) junto con otros ácidos grasos como el palmítico, el esteárico y el oléico (Iwado *et al.* 1991, 1994). Kubátová *et al.* (2000) identificaron los ácidos oléico y linoléico en aeropartículas y determinaron que se emitían de fuentes antrópicas principalmente de la cocción de alimentos, similarmente Schauer *et al.* (1996) en Los Angeles, California, encontraron que la cocción de carne contribuye aproximadamente con un 20 % al promedio anual de la concentración de partículas finas en la atmósfera y Schauer *et al.* (1999) concluyeron que los ácidos oleico y palmítico tuvieron la mayor tasa de emisión en µg/kg de carne cocida. Por otra parte, algunos estudios en humanos sugieren que la alta ingesta de ácidos grasos insaturados está asociada con un incremento en el riesgo de cáncer de mama, colon y próstata, sin embargo, otros estudios sugieren que una dieta rica en ácidos ω-3 puede ayudar a disminuir el riesgo de cáncer en glándula mamaria, intestino y páncreas (Grundy y Vega 1988).

6. MÉTODO

6.1. MUESTREO

En todos los pasos del método descrito a continuación, se utilizaron guantes y pinzas para evitar la contaminación de la muestra.

Diagrama del procedimiento para el muestreo de las PM₁₀



6.1.1. ACONDICIONAMIENTO DE FILTROS

Los filtros de fibra de vidrio (Gelman Science) se trataron térmicamente en una estufa (Felisa, FE-292) durante 24 h como mínimo a 200 °C para remover posibles compuestos orgánicos que pudieran estar adheridos a ellos; posteriormente fueron estabilizados a una temperatura entre 20 °C y 25 °C en una cámara de acrílico con drierita para mantener una humedad relativa < 40 % (**Figura 11a**) (Lee y Schuetzle 1983). Esto se realizó 24 h antes y después del muestreo, tomando los pesos correspondientes con una balanza analítica calibrada (Sartorius GMBH) (**Figura 11b**). En la **Tabla V** se muestran las características principales del filtro de fibra de vidrio utilizado en nuestro estudio.

Tabla V. Especificaciones del filtro de fibra de vidrio.

mm x mm	Área (cm ²)	Densidad (g/cm ³)	pH (normal)	Grosor (mm)	Contenido de metales (ppm)						
					Fe	Ni	Mn	Cr	Pb	Zn	Cu
204 x 254	518	0.204	8.5	0.225 – 0.295	100	6.0	8.0	0.2	10	5500	6.0

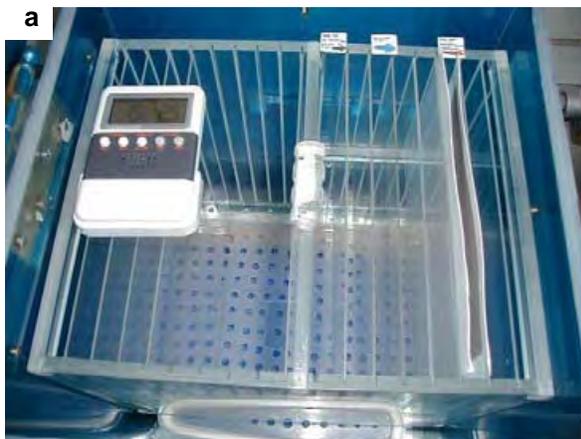


Figura 11. a. Cámara de desecación, b. balanza analítica.

6.1.2. MUESTREO DE LAS PM₁₀

Geográficamente, la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM) se encuentra aproximadamente a 2,240 metros sobre el nivel del mar, rodeada casi en su totalidad de montañas, delimitando una superficie de 9,560 km² aproximadamente (Proaire 2002). Los muestreos de las PM₁₀ se llevaron a cabo al suroeste de la ZMCM, a 7 metros sobre el nivel del suelo en la azotea del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM, que está rodeado por zonas comerciales, residenciales y por una reserva ecológica que pertenece a la UNAM, contando también con un circuito interior por el que transitan autos con motores de combustión interna, tanto de diesel como de gasolina. Al oeste, sur y este hay avenidas con gran afluencia vehicular.

Las partículas $\leq 10 \mu\text{m}$ (PM₁₀) fueron colectadas en un muestreador de grandes volúmenes (Andersen-General Metal Works), a un flujo de $1.13 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \pm 10 \%$ cuya calibración se realizó de acuerdo con el manual del equipo (PM₁₀ 1988) sobre filtros de fibra de vidrio (20 cm x 25 cm, Gelman Sciences) (**Figura 12**). El tiempo promedio de muestreo fue de 24 h y el intervalo del mismo fue cada 4 días del 11 de enero al 15 de diciembre de 2004. Al término de cada muestreo el filtro se dobló por la mitad con la muestra hacia adentro para evitar pérdidas por manejo y transporte y se colocó en un protector para su traslado hasta la cámara de estabilización, donde se mantuvo 24 h a una humedad relativa $< 40 \%$. Al término de ello, el filtro con las PM₁₀ se volvió a pesar.

La **Figura 12a** ilustra el colector de las PM₁₀, la **Figura 12b** muestra la zona de impactación de partículas las **Figuras 12c** y **12d** exponen al equipo con un filtro antes y después de un muestreo de 24 h, respectivamente.

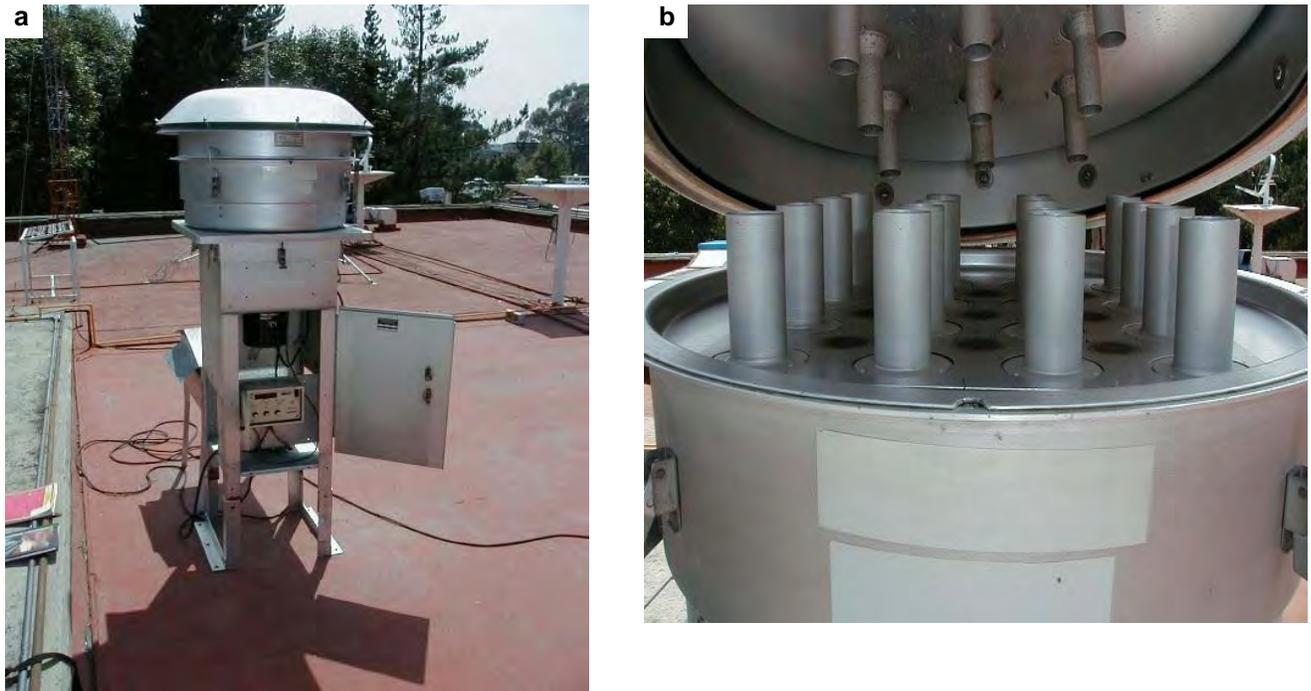


Figura 12. a. Muestreador de altos volúmenes para PM₁₀ (Andersen-General Metal Works), b. Zona de impactación de las partículas.

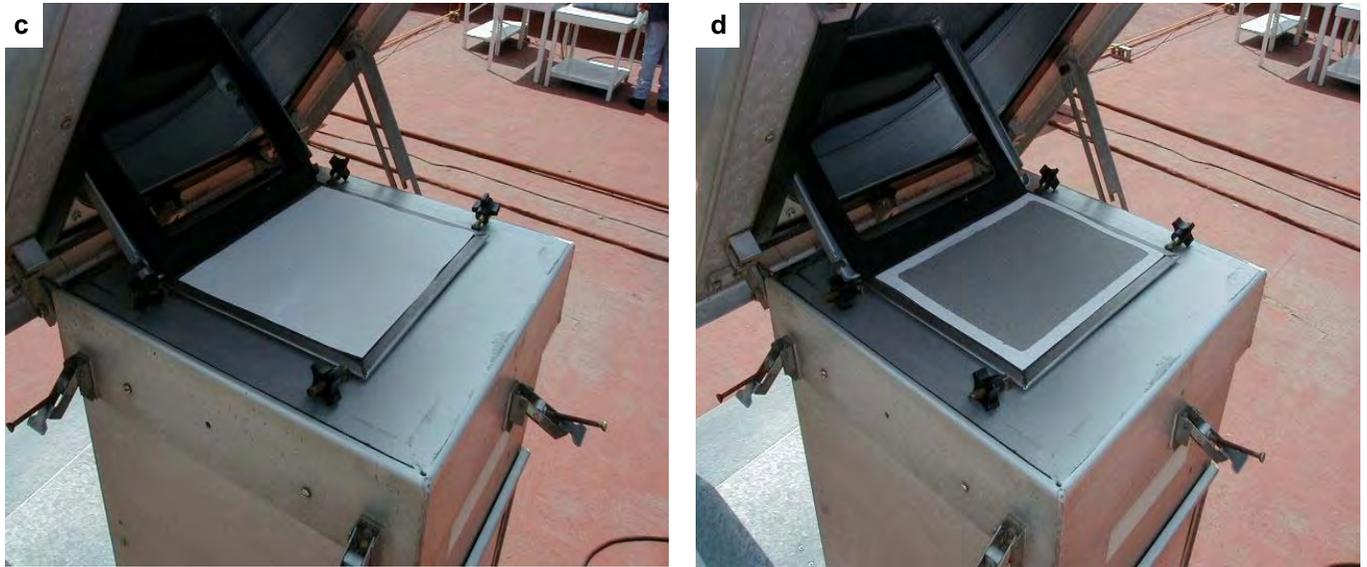


Figura 12 (continuación) c. Filtro sin partículas y d. Filtro con partículas después de 24 h de colecta.

La **Figura 13** muestra la morfología de algunos tipos de partículas colectadas en el Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM al suroeste de la Ciudad de México.

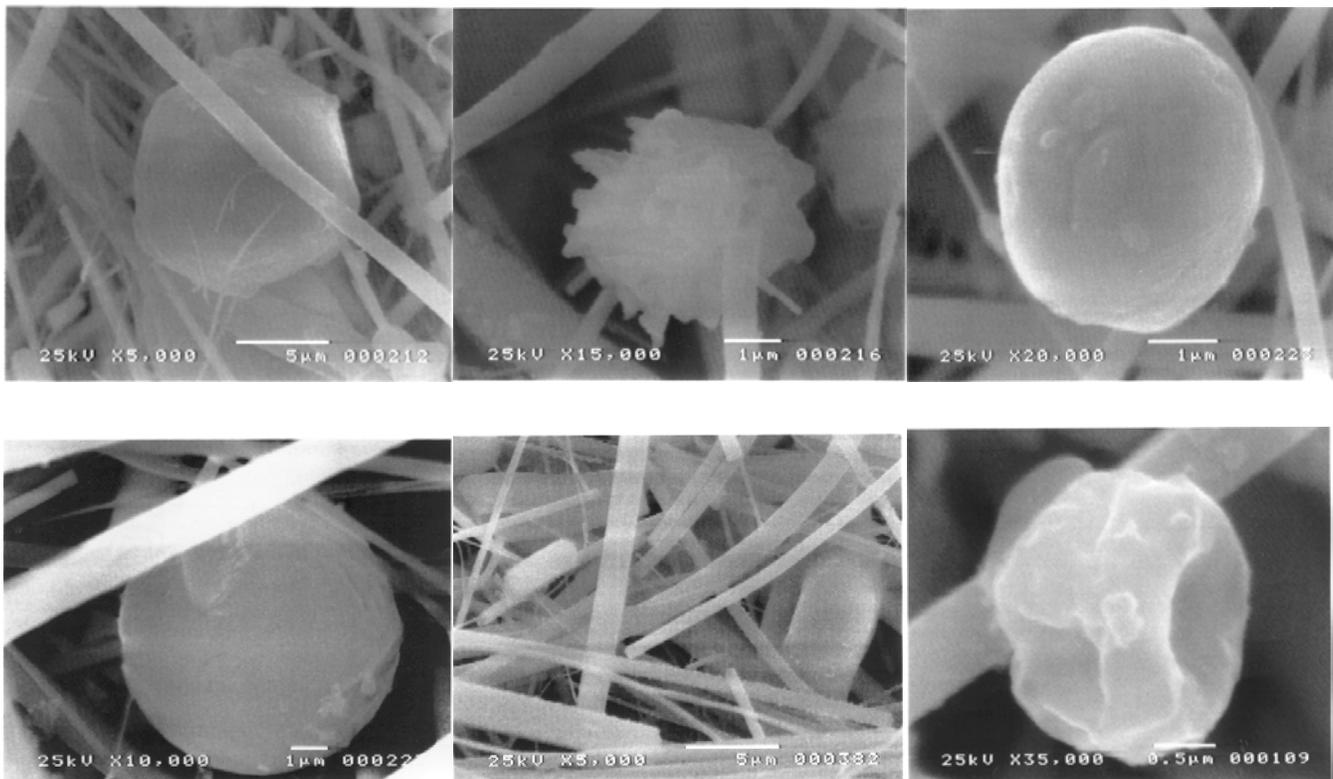


Figura 13. Partículas suspendidas colectadas con equipo de grandes volúmenes para PM₁₀. Análisis por microscopía electrónica de barrido del Instituto de Física de la UNAM.

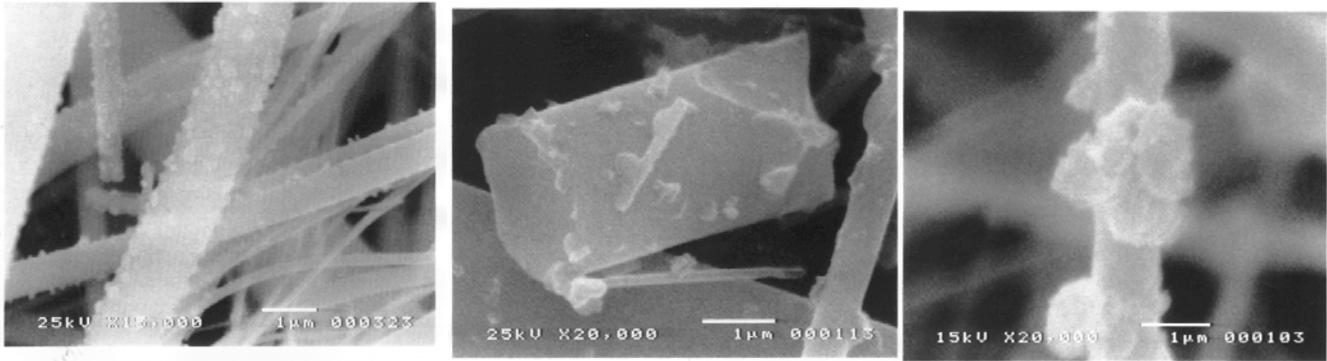


Figura 13 (continuación). Partículas suspendidas colectadas con equipo de grandes volúmenes para PM₁₀. Análisis por microscopía electrónica de barrido del Instituto de Física de la UNAM.

6.1.3. DETERMINACIÓN GRAVIMÉTRICA DE LAS PM₁₀

La concentración de PM₁₀ en el aire ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), se obtuvo al dividir la diferencia entre los pesos, antes y después de cada muestreo, entre el volumen de aire filtrado (**ecuación 1**):

$$C_{\text{PM}_{10}} = \frac{m_{\text{PM}_{10}}}{V_{\text{Aire}}} \quad (1)$$

Donde:

$C_{\text{PM}_{10}}$ Concentración de PM₁₀ en $\mu\text{g m}^{-3}$
 m_{MOE} masa de PM₁₀ en μg
 V_{Aire} Volumen de aire muestreado en m^3

6.2. EXTRACCIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA (MOE)

6.2.1. Limpieza de material

6.2.2. Extracción y concentración

6.2.3. Determinación de la MOE

6.2.1. LIMPIEZA DEL MATERIAL

Todo el material de vidrio fue lavado con minuciosidad, primero con jabón y enjuagado con agua corriente; posteriormente se colocó en ultrasonido durante 30 minutos con una solución de extrán al 5 % (Merck) enjuagándose con agua destilada y dejándose secar. Al final se realizó un enjuague interno con acetona grado reactivo (Mallinckrodt) y se colocó en una estufa a 200 °C por al menos 24 h. Después se cubrió con aluminio y se guardó en una gaveta hasta su uso.

6.2.2. EXTRACCIÓN Y CONCENTRACIÓN

Una vez que los filtros se estabilizaron en el desecador, se realizó su extracción en el laboratorio. Cada filtro se cortó en trozos pequeños utilizando un cortador libre de polvo destinado exclusivamente para este fin y colocados en un matraz Erlenmeyer de 125 mL (Pyrex); se agregaron 70 mL de cloruro de metileno grado HPLC (Chromanorm, Prolabo) y se colocaron en un sistema de ultrasonido (Branson 3210) para realizar la extracción durante 30 minutos (**Figura 14a**). La adición del disolvente y la extracción se repitieron dos veces más. Los tres extractos se reunieron en un matraz bola de fondo plano de 250 mL (Pyrex) y se filtraron con un sistema Millipore a vacío utilizando una membrana de teflon de 0.22 μm de poro y 25 mm de diámetro (Alltech). Posteriormente el filtrado se concentró en un rotaevaporador (Buchi) a 30 °C y un vacío de 100 mmHg (**Figura 14b**) a un volumen aproximado de 1 a 2 mL y junto con los enjuagues se transfirieron a viales ámbar de 4 mL con tapa de rosca y septa de teflón (Supelco). Se realizó el mismo procedimiento para filtros sin muestra (blancos).

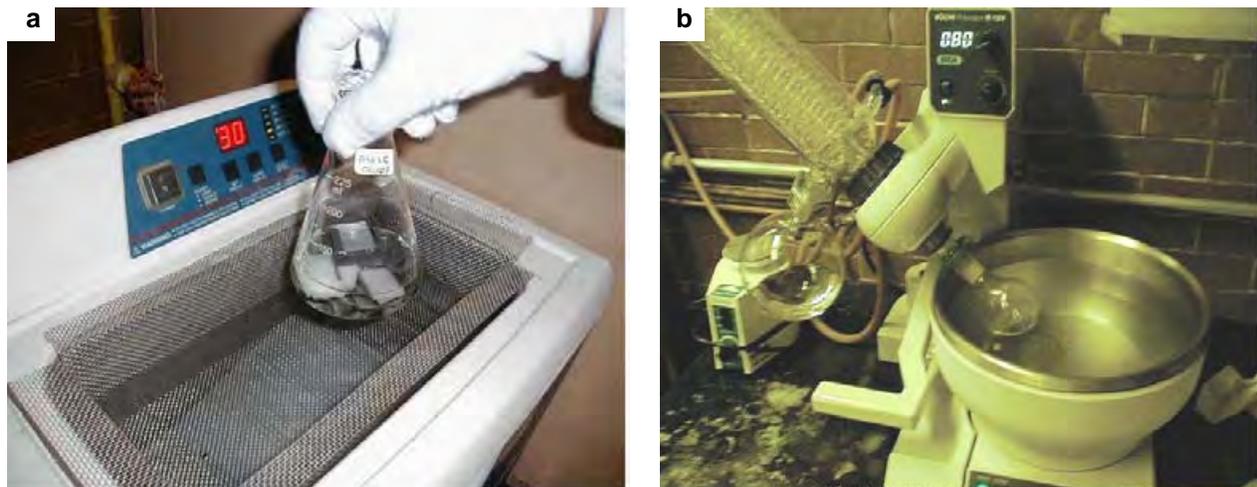


Figura 14. a. Ultrasonido, b. Rotaevaporador.

6.2.3. DETERMINACIÓN DE LA MOE

Cada extracto se concentró a un volumen menor de 1 mL bajo un flujo suave de nitrógeno grado cromatográfico (Infra) (**Figura 15**). El remanente junto con sus enjuagues fueron transferidos a un vial aforado clase A de 2 mL (Pyrex), se aforaron y se homogeneizaron en un vórtex. De este aforo se tomaron 400 μL con una microjeringa de 500 μL (Hamilton) previamente calibrada y se colocaron en un vial de 2 mL tarado en una balanza analítica (Sartorius) con una resolución de 0.01 mg, la cual fue calibrada por el Laboratorio de Metrología de la Facultad de Química de la UNAM. Esta alícuota se llevó a

sequedad con un flujo suave de nitrógeno grado cromatográfico y el vial se pesó nuevamente en la balanza. La cantidad de MOE se determinó con la ecuación:

$$m_{\text{MOE}} = \left[\frac{[(\text{Vial con MOE} - \text{Vial tarado})]}{V_{\text{Alícuota}}} \times V_{\text{Aforo}} \times 1 \times 10^6 \right] \quad (2)$$

Donde:

m_{MOE}	Masa de la materia orgánica extraída en μg
Vial con MOE	Peso del vial seco con la alícuota de la MOE en g
Vial tarado	Peso del vial tarado en g
$V_{\text{Alícuota}}$	Volumen de extracto orgánico tomado del aforo en μL
V_{Aforo}	Aforo del extracto orgánico en μL
1×10^6	Factor de conversión gramos a microgramos

La concentración de MOE en $\mu\text{g m}^{-3}$ se obtuvo con la ecuación:

$$C_{\text{MOE/muestreo}} = \frac{m_{\text{MOE}}}{V_{\text{Aire}}} \quad (3)$$

Donde:

$C_{\text{MOE/muestreo}}$	Concentración de la materia orgánica extraída por muestreo en $\mu\text{g m}^{-3}$
m_{MOE}	Masa de la materia orgánica extraída en μg
V_{Aire}	Volumen de aire muestreado en 24 h



Figura 15. Sequedad con nitrógeno grado cromatográfico.

La concentración de MOE en el aire fue corregida por el 4.88 % de pérdida por sequedad y por el 10.18 % no extraído con el método de extracción empleado y evaluado anteriormente por Amador-Muñoz (2003). Con la MOE corregida, el porcentaje que representa ésta del total de las PM₁₀ se obtuvo con 4:

$$\% \text{ MOE} = \frac{C_{\text{MOE}}}{C_{\text{PM}_{10}}} \times 100 \quad (4)$$

Donde:

%MOE Porcentaje de la materia orgánica extraída de las PM₁₀
 C_{MOE} Concentración de la materia orgánica extraída de las PM₁₀ en µg m⁻³
 C_{PM10} Concentración de las PM₁₀, en µg m⁻³

6.3. DETERMINACIÓN DE ÁCIDOS GRASOS

6.3.1. PRUEBA DE EFICIENCIA

Diversos autores han adicionado los analitos de interés sobre los filtros de colecta (Moyano y Galceran 1997, Kuo *et al.* 2003, Swartz *et al.* 2003, Ré-Poppi y Santiago-Silva 2004, Wang *et al.* 2006). Este proceso se conoce como adición patrón. En nuestro caso, la eficiencia y la varianza del método se evaluaron sobre la matriz. De esta forma, 19 ácidos grasos (Ultrascentific) se adicionaron a seis filtros con PM₁₀. Todos los filtros se dividieron en 4 secciones, a dos cuartos del primero (9 -10-marzo-2004) y segundo (12-13-marzo-2004) filtros se les agregó 1 mL de la solución a 25 µg mL⁻¹ (1a. dilución), a dos cuartos del tercero (30-31-marzo-2004) y cuarto (14-15-abril-2004) muestreo se les adicionó 1 mL a 6 µg mL⁻¹ (2a. dilución) y a los dos cuartos del quinto (29-30-abril-2004) y sexto (2-3-mayo-2004) muestreo se les adicionó 1 mL a 1.5 µg mL⁻¹ (3a. dilución). Los dos cuartos restantes de cada muestreo fueron los blancos de la adición patrón. Con este procedimiento también se evaluaron la repetibilidad y la reproducibilidad del método. Tanto los filtros enriquecidos como los no enriquecidos, se estabilizaron en cámaras separadas a las condiciones indicadas en la sección 6.1.1, con el fin de evitar la contaminación cruzada. La extracción de la MOE se realizó como se describió en la sección 6.2. La **tabla VI** muestra las concentraciones de cada ácido graso en cada nivel. La recuperación se calculó comparando las respuestas entre los ácidos grasos esterificados después del tratamiento analítico con las respuestas de sus correspondientes ésteres tomados como referencia sin tratamiento analítico. Un filtro de fibra de vidrio sin muestra fue utilizado como blanco de campo.

Tabla VI. Concentraciones en $\mu\text{g mL}^{-1}$ de 19 ácidos grasos adicionados a tres muestras reales de PM_{10} durante 2004.

No.	Acido graso	9-10 y 12-13-mar (1ª dil)	30-31-mzo y 14-15-abr (2ª dil)	29-30-abr y 2-3-may (3ª dil)
1	Acido octanoico, C_8	24.86	6.16	1.54
2	Acido decanoico, C_{10}	24.80	6.15	1.54
3	Acido dodecanoico, C_{12}	25.17	6.24	1.56
4	Acido tetradecanoico, C_{14}	23.95	5.94	1.48
5	Acido cis 9-tetradecenoico $\text{C}_{14:1}^{9c}$	25.23	6.26	1.56
6	Acido hexadecanoico C_{16}	24.69	6.12	1.53
7	Acido trans-9-hexadecenoico $\text{C}_{16:1}^{9t}$	24.37	6.04	1.51
8	Acido trans 7-hexadecenoico, $\text{C}_{16:1}^{7t}$	24.76	6.14	1.53
9	Acido octadecanoico, C_{18}	24.70	6.12	1.53
10	Acido trans 9-octadecenoico, $\text{C}_{18:1}^{9t}$	24.45	6.06	1.51
11	Acido cis 9-octadecenoico, $\text{C}_{18:1}^{9c}$	24.94	6.18	1.54
12	Acido cis-9-cis-12-octadecadienoico, $\text{C}_{18:2}^{9c,12c}$	24.48	6.07	1.51
13	Acido cis-9-cis-12-cis-15-octadecatrienoico, $\text{C}_{18:3}^{9c,12c,15c}$	25.23	6.26	1.56
14	Acido trans-9-trans-12-octadecadienoico, $\text{C}_{18:2}^{9t,12t}$	24.75	6.14	1.53
15	Acido eicosanoico, C_{20}	25.16	6.24	1.56
16	Acido cis-11 eicosenoico, $\text{C}_{20:1}^{11c}$	24.75	6.13	1.53
17	Acido docosanoico, C_{22}	25.22	6.26	1.56
18	Acido cis-13-docosenoico, $\text{C}_{22:1}^{13c}$	25.00	6.19	1.55
19	Acido tetracosanoico, C_{24}	25.63	6.35	1.58

6.3.2 PURIFICACIÓN

La purificación es un proceso que separa las interferencias de los analitos de interés. Diferentes técnicas por cromatografía de líquidos han sido descritas en la literatura: cromatografía de reparto (Natusch y Tomkins 1978), cromatografía de columna abierta (Dyremark *et al.* 1995) y extracción en fase sólida (EFS) (Gundel *et al.* 1995). La EFS es una técnica rápida, fácil de acondicionar, económica y versátil. En general, existen tres clases de fases estacionarias: no polar (fase reversa), polar (fase normal) e intercambio iónico. Del extracto orgánico aforado a 2 mL, se purificaron 1660 μL empleando cartuchos de extracción en fase sólida (EFS) con 500 mg de ciano-propil silano (fase normal, Alltech, EUA) como fase estacionaria. Experimentos preliminares con muestras reales realizadas por el Grupo de Mutagénesis Ambiental del Centro de Ciencias de la Atmósfera, UNAM, mostraron mayor recuperación de la masa de la materia orgánica extraída (MOE) fraccionada con cianopropilo (98 %) que con sílice (72

%) (Saldarriaga *et al.* 2008). Los cartuchos fueron previamente acondicionados con 2 mL de hexano. La elución de la MOE se llevó a cabo con el siguiente gradiente de polaridad creciente para la fase móvil: fracción 1: hexano (1.5 mL), fracción 2: hexano: cloruro de metileno (1:1) (3 mL), fracción 3: cloruro de metileno (3 mL), fracción 4: acetona (3 mL) y fracción 5: metanol (3 mL). Las fracciones fueron concentradas aproximadamente a 1.0 mL con flujo suave de nitrógeno (Infra, 99.98%).

6.3.3. ESTERIFICACIÓN

Las 5 fracciones se aforaron a 1 mL. De cada fracción, se tomó una alícuota de 200 μL y se mezcló con 100 μL de trifluoruro de boro (BF_3) al 14 % en metanol (Supelco) (Limbeck y Puxbaum 1999, Zheng *et al.* 2000, Yassaa *et al.* 2001a,b). La reacción de esterificación se llevó a cabo a 80 °C por 15 min (Simoneit y Mazurek 1982) y posteriormente se dejó reposar a temperatura ambiente. Cada fracción esterificada se transfirió a un cartucho de EFS con 500 mg de sílica (Alltech) acondicionado previamente con hexano:éter (9:1). La elución se hizo con 4 mL de la misma mezcla. Este volumen fue evaluado con estándares a tres concentraciones: 50, 20 y 7 $\mu\text{g mL}^{-1}$. Finalmente, cada fracción se transfirió a un vial aforado de 1 mL clase A (Pyrex). La evaluación de los recobros y la precisión del método se hicieron como se detalló en la sección 6.3.1. Las recuperaciones se calcularon dividiendo las concentraciones de los ácidos grasos obtenidas después del tratamiento analítico con aquellas analizadas sin el tratamiento analítico (consideradas como referencia). La repetibilidad del método se evaluó con los coeficientes de variación de las concentraciones calculadas en el mismo muestreo y nivel de concentración. La reproducibilidad se calculó considerando los coeficientes de variación de todos los muestreos y niveles de concentración adicionados.

6.4. ANÁLISIS INSTRUMENTAL

Para conocer el comportamiento cromatográfico y másico de los ácidos grasos, se analizaron 19 ácidos grasos tanto libres como sus ésteres metilados por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas. Primero, se analizaron en forma individual para identificar los iones característicos de cada compuesto y su tiempo de retención y posteriormente, se trabajó con una mezcla para realizar las curvas de calibración correspondientes.

6.4.1. CONDICIONES DE OPERACIÓN

Se utilizó un cromatógrafo de gases 6890 plus acoplado a un detector selectivo de masas (CG-EM-Agilent) con cuadrupolo (5973N). La temperatura del inyector fue 230 °C, de la línea de transferencia 250 °C, de la fuente de iones 250 °C y del analizador 130 °C. El gas de acarreo fue helio grado ultra alta pureza (Praxair) a flujo constante de 1 mL min^{-1} empleando el modo sin división durante la inyección (1 min). La columna capilar fue de 30 m de largo x 0.25 mm de diámetro interno x 0.25 μm de grosor de película (Zebron FFAP 061004), el programa de temperatura fue 80 °C durante 2 min, con incremento de

7 °C cada minuto hasta 240 °C por 15 min. El análisis se llevó a cabo en el modo de impacto electrónico a 70 eV, en “scan” completo, el intervalo de masa fue 35–500 m/z con velocidad de adquisición de 0.83 scan/s.

La **Figura 16** ilustra un cromatograma de los ácidos grasos sin esterificar a 25 ng μL^{-1} , esta concentración fue empleada porque menores cantidades el espectrómetro de masas no los detectaba. La **Figura 17** ilustra el cromatograma con los ácidos grasos metilados a una concentración de 6 ng μL^{-1} , que representa el punto medio de la curva de calibración. En un comparativo, se aprecia que la señal de los ácidos grasos metilados es un orden de magnitud mayor que para los ácidos libres, es decir, existe mayor respuesta del espectrómetro de masas por los ácidos esterificados que por aquellos sin esterificar. Adicionalmente, la asimetría de las señales (coleo) se presenta marcadamente en los ácidos grasos sin esterificar, provocada por la mayor retención de la columna FFAP respecto a aquella por los ésteres. Esta fase estacionaria es un polietilenglicol modificado con ácido nitrotereftálico que la hace medianamente polar. Esta columna fue adquirida especialmente para el análisis de los ácidos grasos sin esterificar, sin embargo, la escasa sensibilidad del espectrómetro de masas y el gran coleo que presentó el análisis condujeron a su esterificación.

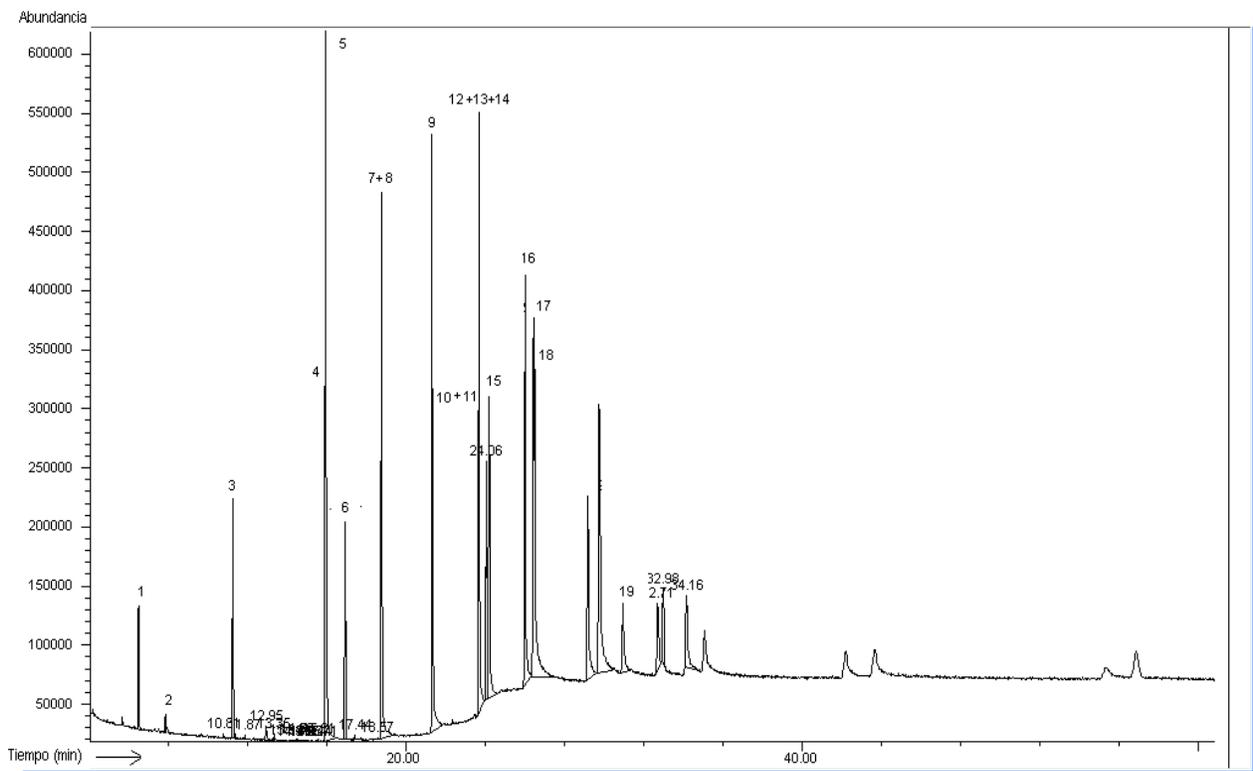


Figura 16. Cromatograma del total de iones de diez y nueve ácidos grasos, 25 ng μL^{-1} en hexano. 1. ácido caprílico, 2. ácido cáprico, 3. ácido láurico, 4. ácido mirístico, 5. ácido miristoleico, 6. ácido palmítico, 7. ácido palmitoleico, 8. ácido palmitoláidico, 9. ácido esteárico, 10. ácido elaídico, 11. ácido oleico, 12. ácido linoleico, 13. ácido linolénico, 14. ácido linoleláidico, 15. ácido araquídico, 16. ácido gondónico, 17. ácido behénico, 18. ácido erúrico, 19. ácido lignocérico.

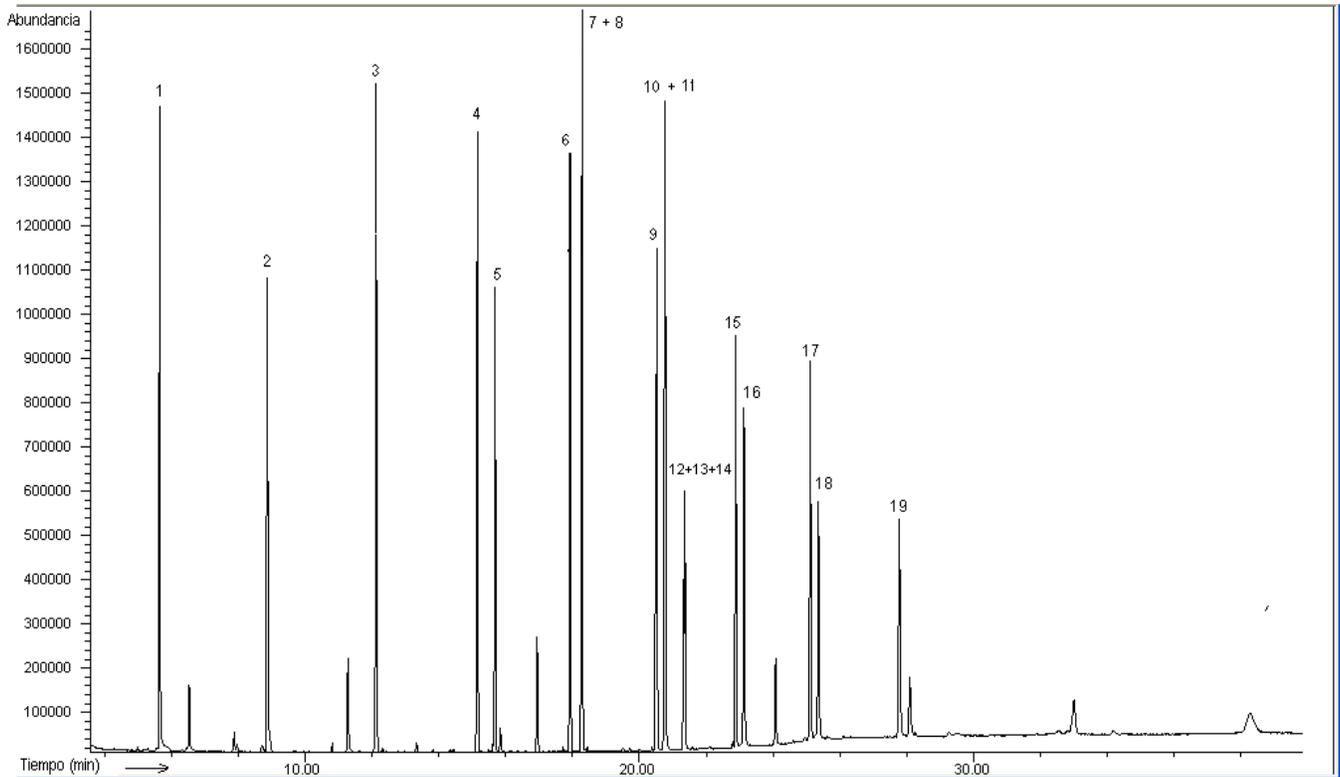


Figura 17. Cromatograma del total de iones de diez y nueve ácidos grasos esterificados a $6 \text{ ng } \mu\text{L}^{-1}$ en isoctano. 1. ácido caprílico, 2. ácido cáprico, 3. ácido láurico, 4. ácido mirístico, 5. ácido miristoleico, 6. ácido palmítico, 7. ácido palmítoleico, 8. ácido palmítoleico, 9. ácido esteárico, 10. ácido eláidico, 11. ácido oleico, 12. ácido linoleico, 13. ácido linoléico, 14. ácido linoleáidico, 15. ácido araquídico, 16. ácido gondónico, 17. ácido behénico, 18. ácido erúcico, 19. ácido lignocérico.

6.4.2. ANÁLISIS CUALITATIVO

La identificación de los ácidos grasos se basó en los tiempos de retención absolutos del pico base y de los iones secundarios de cada compuesto (**Tabla VII**). Cada metil éster fue inyectado individualmente para conocer su tiempo de retención (t_r) y su espectro de masas, que también fue utilizado como criterio para identificar los ésteres en las muestras.

Tabla VII. Ésteres metilados de los ácidos grasos. Tiempos de retención (t_r), pesos moleculares, pico base (masa/carga, m/z) iones secundarios (masa/carga, m/z) empleados para la identificación.

No.	Éster de ácido graso	Pureza, %	Peso molecular, g mol^{-1}	Pico base m/z	Iones secundarios m/z	t_r min
1	Octanoato de metilo (caprílico)	99.0	158	74	87, 127, 115	5.64
2	Decanoato de metilo (cáprico)	99.0	186	74	87, 143, 155	8.88
3	Dodecanoato de metilo (laúrico)	99.0	214	74	87, 143, 171	12.11

No.	Éster de ácido graso	Pureza, %	Peso molecular, g mol ⁻¹	Pico base m/z	Iones secundarios m/z	tr min
4	Tetradecanoato de metilo (mirístico)	99.0	242	74	87, 143, 199	15.15
5	cis-9-tetradecenoato de metilo (miristoleico)	99.0	240	55	74, 87, 166	15.68
6	Hexadecanoato de metilo (palmitico)	99.0	270	74	87, 143, 270	17.94
7+8	trans-9-hexadecenoato de metilo (palmitoleico) + trans-7-hexadecenoato de metilo (palmitolaídico)	98.0, 99.0	268 (ambos)	55	69, 236, 194, 268	18.29
9	Octadecanoato de metilo (esteárico)	99.0	298	74	87, 298, 143	20.51
10+ 11	trans-9- octadecenoato de metilo (elaídico) + cis-9- octadecenoato de metilo (oleico)	97.0, 99.0	296 (ambos)	55	69, 264, 222, 296	20.75
12+ 13+ 14	cis,cis-9-12-octadecadienoato de metilo (linoleico) +cis,cis,cis-9-12-15-octadecatrienoato de metilo (linolénico) +trans,trans- 9-12-octadecadienoato de metilo (linolelaídico)	99.0, 99.0, 99.0	292, 294, 294	67	81, 95, 294	21.37
15	Eicosanoato de metilo (araquídico)	99.0	326	74	87, 143, 326	22.89
16	cis-11-eicosenoato de metilo (gondónico)	99.0	324	55	69, 83, 97, 292	23.12
17	Docosanoato de metilo (behénico)	99.0	354	74	87, 143, 354	25.11
18	Cis-13-docosenoato de metilo (erúxico)	99.0	352	55	69, 320, 83	25.36
19	Tetracosanoato de metilo (lignocérico)	99.0	382	74	87, 143, 382	27.78

6.4.3. ANÁLISIS CUANTITATIVO

El análisis cuantitativo se realizó mediante el método de estándar externo, utilizando los factores de respuesta absolutos (**ecuación 5**) y calculados de la pendiente de la curva de calibración formada por cinco concentraciones: 1.2, 2.5, 6, 13 y 30 ng μL^{-1} . Todos los valores fueron corregidos por pureza (**Tabla VII**). La **Tabla VIII** muestra los coeficientes de correlación de Pearson, todos fueron ≥ 0.99 y significativos a $p < 0.05$. Las pendientes de cada ecuación de la regresión ponderada también fueron significativas a $p < 0.05$.

$$F_R = \frac{A_{Ac.G.}}{C_{Ac.G.}} \quad (5)$$

Donde:

F_R Factor de respuesta obtenido de la curva de calibración.
 $A_{Ac.G.}$ Area bajo la curva del éster metílico del ácido graso.
 $C_{Ac.G.}$ Concentración del éster metílico del ácido graso en ng μL^{-1}

Tabla VIII. Estándar de 19 ácidos grasos metilados. Coeficiente de correlación de Pearson (r), pendiente e intercepto de la regresión ponderada.

No.	Éster de ácido graso	r	Pendiente x10 ⁵	Intercepto x10 ⁴
1	Octanoato de metilo (caprílico)	0.990	1.94	-1.36
2	Decanoato de metilo (caprico)	0.990	2.00	-1.37
3	Dodecanoato de metilo (laúrico)	0.990	2.05	-4.14
4	Tetradecanoato de metilo (mirístico)	0.992	1.99	-7.43
5	cis-9-tetradecenoato de metilo (miristoleico)	0.993	0.546	-2.31
6	Hexadecanoato de metilo (palmítico)	0.993	1.79	-9.33
7+8	trans-9-hexadecenoato de metilo (palmitoleico) + trans-7-hexadecenoato de metilo (palmitolaídico)	0.991	0.395	-3.14
9	Octadecanoato de metilo (esteárico)	0.990	1.52	-8.98
10+11	trans-9- octadecenoato de metilo (elaídico) + cis-9-octadecenoato de metilo (oleico)	0.990	0.391	-3.86
12+13+14	cis,cis-9-12-octadecadienoato de metilo (linoleico) + cis,cis,cis-9-12-15-octadecatrienoato de metilo (linolénico) + trans,trans-9-12-octadecadienoato de metilo (linolelaídico)	0.989	0.196	-4.29
15	Eicosanoato de metilo (araquídico)	0.993	1.25	-7.94
16	cis-11-eicosenoato de metilo (gondónico)	0.992	0.482	-2.84
17	Docosanoato de metilo (behénico)	0.994	1.04	-7.55
18	Cis-13-docosenoato de metilo (erúxico)	0.993	0.340	-2.28
19	Tetracosanoato de metilo (lignocérico)	0.995	0.769	-5.78

Se obtuvo la línea de regresión ponderada, determinando el factor de ponderación de cada dilución con la **ecuación**:

$$w_i = s_i^{-2} / \left(\sum s_i^{-2} / n \right) \quad (6)$$

Donde:

- w_i – Factor ponderado de la iésima dilución.
- s_i^{-2} – Inverso de la varianza de las áreas bajo la curva de la iésima dilución.
- n – Número de diluciones que forman la curva.

Para observar los límites de detección y cuantificación tanto instrumentales como del método (**Tabla IX**), se consideró el criterio establecido por Miller y Miller (1993) donde el límite de detección (y), es la

concentración del analito que da una señal igual a la del blanco (y_B), más tres veces la desviación estándar del blanco (S_B) (**ecuación 7**) y el de cuantificación, 10 veces la desviación (**ecuación 8**):

$$y = y_B + 3S_B \quad (7)$$

$$y = y_B + 10S_B \quad (8)$$

Donde:

y - Límite de detección o cuantificación, en ng/mL.

y_B - Señal del blanco. Igual al valor del intercepto ponderado, en ng/mL.

S_B - Desviación estándar de la señal del blanco. Igual al valor del estadístico $s(y/x)_w$, que se calcula de acuerdo con la ecuación (Caulcutt y Body 1983):

$$s(y/x)_w = \left\{ \frac{\left(\sum_i w_i y_i^2 - n \bar{y}_w^2 \right) - b^2 \left(\sum_i w_i x_i^2 - n \bar{x}_w^2 \right)}{n - 2} \right\}^{1/2} \quad (9)$$

Los límites de detección y de cuantificación del método se calcularon en función de los instrumentales, de los porcentajes de recobro descritos en la sección de resultados y considerando el volumen de aire filtrado en 24 h bajo condiciones atmosféricas de la Ciudad de México igual a 1630.08 m³. La reproducibilidad del sistema cromatográfico se muestra en la **Tabla IX**, en este caso, se calculó el promedio de los coeficientes de variación de las áreas absolutas de aquellas concentraciones inyectadas por duplicado realizadas en el intervalo de 1.2 a 30 ng μL^{-1} .

Tabla IX. Estándar de 19 ácidos grasos metilados. Límites de detección y de cuantificación, instrumentales y del método.

No.	Éster de ácido graso	I.d.i. ng μL^{-1}	I.c.i. ng μL^{-1}	I.d.m. ng m ⁻³	I.c.m. ng m ⁻³
1	Octanoato de metilo (caprífico)	3.1	10.3	37.5	124.9
2	Decanoato de metilo (caprico)	1.2	4.1	4.7	15.7
3	Dodecanoato de metilo (laúrico)	0.7	2.2	1.0	3.3
4	Tetradecanoato de metilo (mirístico)	5.3	17.7	4.4	14.6
5	cis-9-tetradecenoato de metilo (miristoleico)	0.3	1.1	0.2	0.8
6	Hexadecanoato de metilo (palmítico)	21.0	70.1	12.9	43.0

No.	Éster de ácido graso	I.d.i. ng μL^{-1}	I.c.i. ng μL^{-1}	I.d.m. ng m^{-3}	I.c.m. ng m^{-3}
7+8	trans-9-hexadecenoato de metilo (palmitoleico) + trans-7-hexadecenoato de metilo (palmitolaídico)	34.0	113.2	29.5	98.2
9	Octadecanoato de metilo (esteárico)	18.4	61.2	11.3	37.5
10+11	trans-9- octadecenoato de metilo (elaídico) + cis-9-octadecenoato de metilo (oleico)	32.3	107.7	19.8	66.0
12+13 +14	cis,cis-9-12-octadecadienoato de metilo (linoleico) + cis,cis,cis-9-12-15-octadecatrienoato de metilo (linolénico) + trans,trans-9-12-octadecadienoato de metilo (linolelaídico)	76.2	254.0	46.8	155.8
15	Eicosanoato de metilo (araquídico)	17.4	58.0	10.7	35.6
16	cis-11-eicosenoato de metilo (gondónico)	16.8	56.0	10.3	34.4
17	Docosanoato de metilo (behénico)	18.5	61.8	11.6	38.7
18	cis-13-docosenoato de metilo (erúcico)	25.2	84.1	15.5	51.6
19	Tetracosanoato de metilo (lignocérico)	18.0	61.1	11.1	36.9

I.d.i. – límite de detección instrumental, I.c.i. – límite de cuantificación instrumental, I.d.m – límite de detección del método, I.c.m. – límite de cuantificación del método.

7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1. CONCENTRACIÓN ATMOSFÉRICA DE PM₁₀ Y DE MOE

Las **Figuras 18** y **19** ilustran el comportamiento estacional de las PM₁₀ de enero a diciembre de 2004. Mayores concentraciones (mediana, percentiles 10 y 90) fueron observadas en las temporadas de secas (enero-abril, 46.7 $\mu\text{g m}^{-3}$, 28.5 $\mu\text{g m}^{-3}$ y 72.2 $\mu\text{g m}^{-3}$ y noviembre-diciembre, 68.1 $\mu\text{g m}^{-3}$, 46.5 $\mu\text{g m}^{-3}$ y 94.2 $\mu\text{g m}^{-3}$), con respecto a la de lluvias (mayo-octubre, 33.8 $\mu\text{g m}^{-3}$, 18.5 $\mu\text{g m}^{-3}$ y 48.9 $\mu\text{g m}^{-3}$). En ambos casos se obtuvo una $p < 0.02$ con Mann-Whitney. Sin embargo, entre las temporadas de secas también hubo diferencias significativas, siendo mayor en noviembre-diciembre ($p < 0.05$).

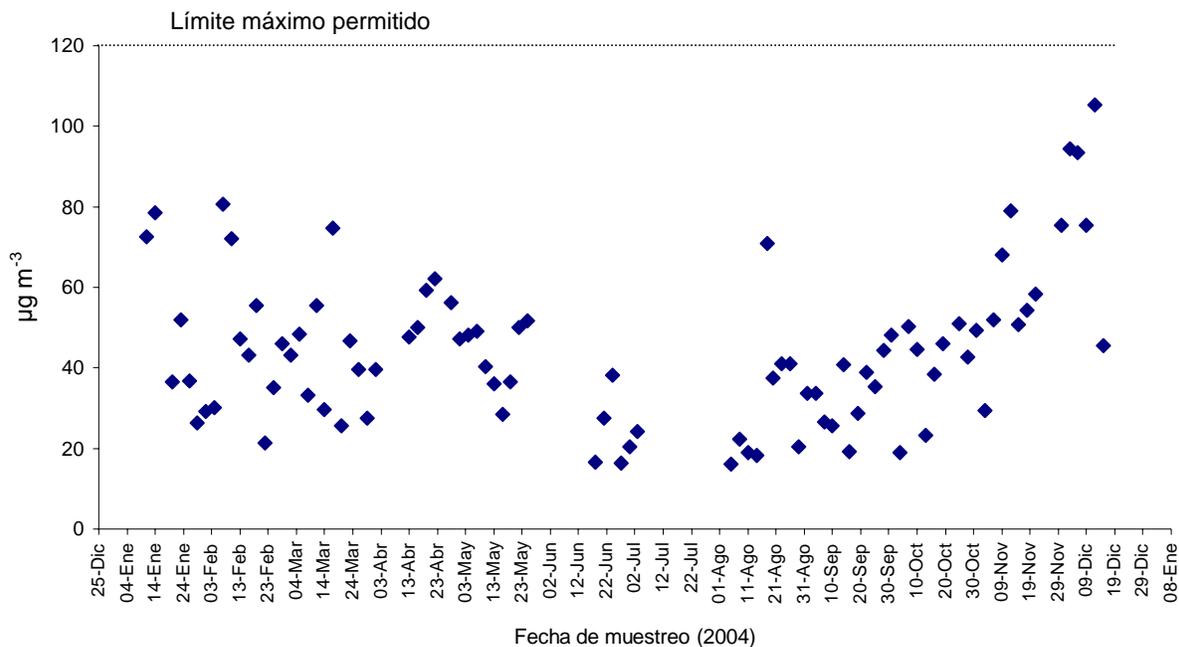


Figura 18. Comportamiento estacional de las PM₁₀ durante 2004. Límite máximo permitido en 24 h, establecido en 120 $\mu\text{g m}^{-3}$ de acuerdo con la NOM-025-SSA-1993.

La concentración de PM₁₀ bajo las condiciones de presión y temperatura de la Ciudad de México durante 2004, no rebasó la norma Mexicana establecida en 120 $\mu\text{g m}^{-3}$ de acuerdo con la NOM-025-SSA1-1993.

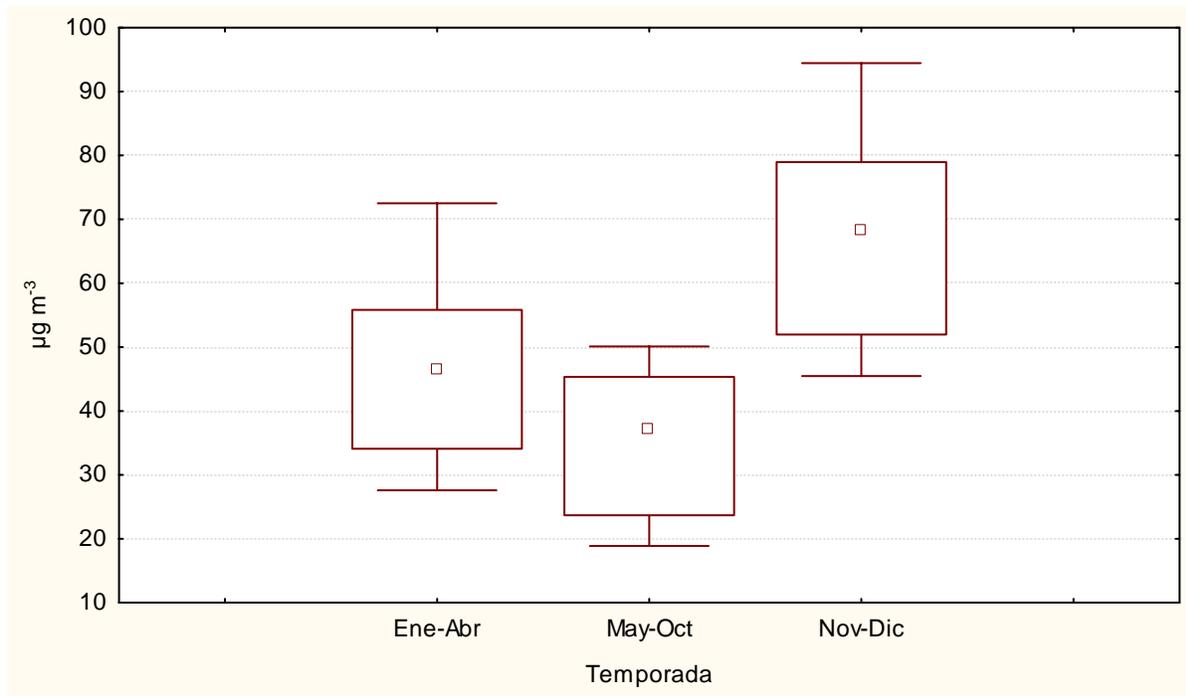


Figura 19. Concentración de PM₁₀ durante 2004. Cuadrados-medianas, cajas-25-75%, barras-percentiles 10 y 90.

La **Tabla X**, ilustra las concentraciones reportadas en algunas regiones del mundo. Las observadas en nuestro estudio fueron más altas que las encontradas en algunas ciudades de España y Brasil, inferiores a las de China y Chile y similares a Aveiro y Anadia en Portugal y a Madrid, L'Hospitalet y Barcelona en España cuyas zonas son de tipo rural y con tráfico local. Resulta interesante la similitud con las últimas ciudades, ya que nuestro punto de muestreo se encuentra rodeado por áreas verdes y por zonas residenciales y comerciales; con una emisión local vehicular generada por el transporte público con motores a diesel y por un número importante de vehículos concesionados y particulares a gasolina que ingresan y circulan por el Campus Universitario.

Tabla X. Concentraciones atmosféricas de las PM₁₀ en distintas ciudades del mundo. Valores mínimos y máximos entre paréntesis.

Localidad	PM ₁₀ , µg m ⁻³	Periodo	Características
Brasil, Sao Paulo ^a	22 ± 13 (4-62)	Mayo-julio 2002 (invierno)	Zona Urbana
China, Taichung ^b Guanzhou ^f Guanzhou ^f	109± 54 (30-290) 336-415 33-211	Octubre 1997-enero-1998 Abril 2001 (primavera) Julio 2001 (verano)	Zona urbana Zona urbana Zona urbana
Chile ^c , Providencia Providencia Las Condes Las Condes	124 ± 28 (100-173) 64 ± 17 (32-90) 78 ± 25 (22-100) 58 ±17 (29-85)	Julio 2000 (invierno) Septiembre-octubre (primavera) Julio 2000 (invierno) Septiembre-octubre (primavera)	Zona urbana Zona urbana Zona urbana Zona urbana

Localidad	PM ₁₀ , µg m ⁻³	Periodo	Características
Portugal ^d , Aveiro	53 (15-86)	Agosto 1996	Zona rural
Anadia	44 (24-76)	Agosto 1996	Zona rural
Tabúa	30 (3-61)	Agosto 1996	Zona rural
España ^e , Monagrena	21	1999-2000	Zona rural
Bemantes	19	2001	Zona rural
Tarragona	37	2001	Zona rural
Huelva	38	2001	Zona urbana
Alcobendas	32	2001	Zona urbana
Llodio	31	2001	Zona urbana
Islas Canarias	43	2001	Zona urbana
Madrid	48	1999-2000	Zona tráfico local
L'Hospitalet	50	1999-2000	Zona tráfico local
Barcelona	48	2001	Zona tráfico local
SO,UNAM, 2004	42.6 (21-73)*	Enero-diciembre 2004	Zona semi-urbana

^a- Buorotte *et al.* (2005), ^b-Tsai *et al.* (2004), ^c-Sienra *et al.* (2005), ^d-Alves *et al.* 2001, ^e-CIEMAT (2002), * - Mediana anual (percentiles 10 y 90).

Si comparamos las concentraciones de PM₁₀ generadas en Sao Paulo con las encontradas en el suroeste de la Ciudad de México, y consideramos que en Brasil se utiliza un combustible para vehículos automotores a base de gasolina y 22 % de etanol (gasohol) y que aquellos de combustión a diesel representan únicamente el 6 % de los 7 millones de automotores que existen en ese país, de los que se estima que 5 millones se encuentran en la Ciudad de Sao Paulo, se observa que el tipo de combustible empleado reduce significativamente la generación de este contaminante, ya que con mayor número de vehículos que en la ZMVM (3,759,718 vehículos, Inventario de Emisiones (2004)), se generó alrededor de la mitad de la concentración de PM₁₀.

De acuerdo con el Programa de Calidad del Aire 2002-2010 (Proaire 2002), los vehículos automotores de la ZMVM son la principal fuente de contaminación atmosférica, donde se estima una población de 17.9 millones de habitantes, realizando diariamente 20.1 millones de viajes (SETRAVI 2006). En esta gran metrópoli, el medio de transporte de la población varía según la distancia, su nivel socioeconómico, la zona de la ciudad, el costo del transporte, el tiempo de recorrido y la disponibilidad de los medios de transporte. Entre los diversos factores que agravan las emisiones de los autos particulares se encuentran la antigüedad de las unidades, su escaso mantenimiento y la baja velocidad de circulación respecto a su número, lo que hace ineficiente el traslado de personas al incrementar el tiempo de viaje promedio y el bajo rendimiento con mayor consumo de combustible, requiriendo 4.5 millones de litros de diesel, 18 millones de litros de gasolina y 700 mil litros de gas licuado diariamente. Del parque vehicular que utiliza gasolina, el 52 % de los vehículos son anteriores a 1990, aportando cerca del 68 % del total de las emisiones. El 48 % restante de los vehículos son de 1991 en adelante, cuentan con tecnología ambiental y participan con el 32 % de las emisiones.

La distribución temporal de la MOE se ilustra en las **figuras 20 y 21**. En este caso, no hay norma que regule su concentración en el aire. Al igual que con PM₁₀, mayor concentración se presentó en ambas temporadas de secas respecto a la de lluvias ($p < 0.05$). Sin embargo, en este caso entre las temporadas de secas no hubo diferencias significativas ($p > 0.05$). Las medianas y los percentiles 10 y 90 para la

primera temporada de secas fueron $6.1 \mu\text{g m}^{-3}$, $3.5 \mu\text{g m}^{-3}$ y $8.6 \mu\text{g m}^{-3}$, para la de lluvias fueron $3.9 \mu\text{g m}^{-3}$, $2.5 \mu\text{g m}^{-3}$ y $6.2 \mu\text{g m}^{-3}$ y para la segunda temporada de secas fueron $7.8 \mu\text{g m}^{-3}$, $4.9 \mu\text{g m}^{-3}$ y $9.6 \mu\text{g m}^{-3}$.

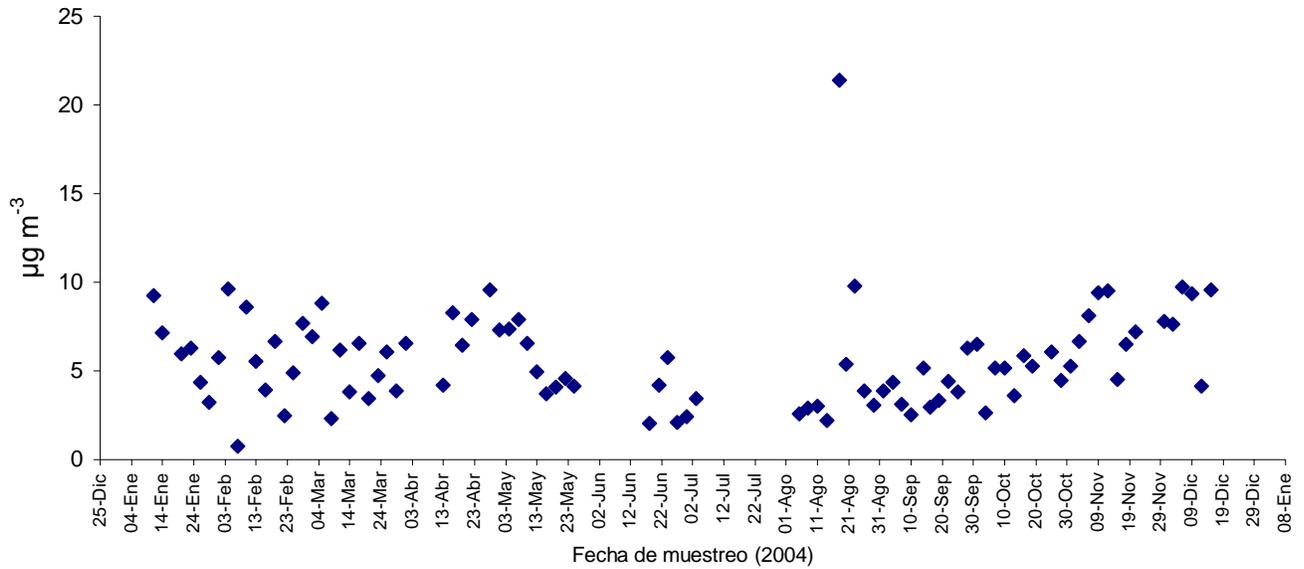


Figura 20. Comportamiento estacional de la MOE durante 2004.

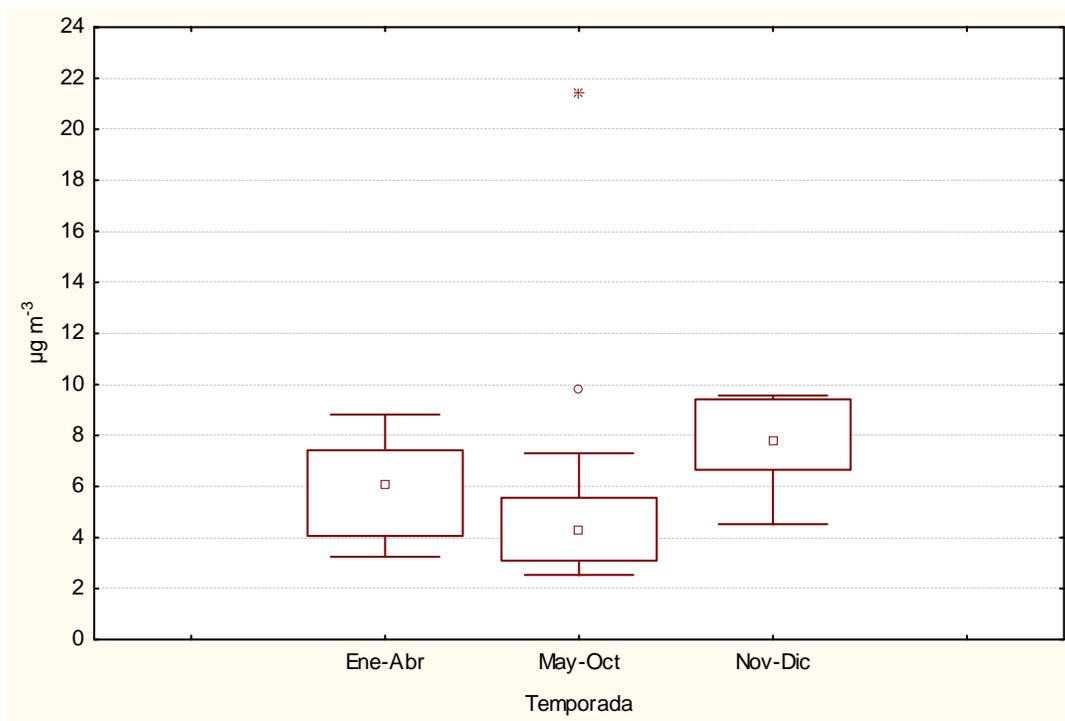


Figura 21. Concentración de MOE durante 2004. Cuadrados-medianas, cajas-25-75%, barras-percentiles 10 y 90, círculos – “outliers” y cruces – valores extremos.

Actualmente no existe una norma mexicana con la que se comparen las concentraciones observadas en este estudio. Sin embargo, la **Tabla XI** muestra algunos valores en otras ciudades.

Tabla XI. Concentraciones atmosféricas de la MOE en distintas ciudades del mundo.

Localidad	$\mu\text{g m}^{-3}$	Tipo de localidad
Portugal ^a , Aveiro Anadia Tabúa	19 (9-25) 15 (3-36) 10 (1-21)	Semi-urbano Rural Rural
España ^b , Monagrena Becantes Tarragona Huelva Alcobendas Llodio Islas Canarias Madrid L'Hospitalet Barcelona	2.3 4.4 8.0 5.8 8.3 6.3 6.7 16.5 12.1 9.9	Rural Rural Rural Urbano Urbano Urbano Urbano Zona tráfico local Zona tráfico local Zona tráfico local
Taiwán ^c	37.9 ± 15.2	Urbano
Portugal ^a , Giesta	20.3	Rural rodeado por bosques de pino y eucalipto
Grecia ^d	5.8-54.7	Área forestal
SO, UNAM 2004	5.2* (2.6-9.3)	Zona semi-urbana

^a-Alves *et al.* (2001), ^b-CIEMAT (2002), ^c-Tsai y Cheng (2004), ^d-Pio *et al.* (2001), * - Mediana anual (percentiles 10 y 90).

Si se considera el intervalo percentil en este estudio, las concentraciones son similares a aquellas encontradas en España para localidades de tipo urbano, pero inferiores a las halladas en Portugal, Grecia y Taiwán; respecto a este último, la concentración en nuestro estudio fue siete veces menor, probablemente debido al gran número de vehículos en Taiwán con tres veces más transporte que en la ZMVM.

La **figura 22**, ilustra la correlación entre PM_{10} y MOE. Asociación significativa fue hallada con una R de Spearman=0.716 ($p<0.001$). El modelo de regresión lineal fue significativo ($p<0.001$) $\text{MOE} = 1.47+0.095*\text{PM}_{10}$, con la mediana anual del porcentaje de la MOE respecto a la de PM_{10} en 12.6 % y percentiles 10 y 90 de 9.1 % y 16.6 % (**Figura 24**). Este valor fue inferior al 13.9 % hallado por Villalobos-Pietrini *et al.* (2006), para la misma zona de muestreo durante 1998. Alves *et al.* (2001) observaron en Portugal que el porcentaje de MOE con respecto a las PM_{10} osciló entre 39 y 49 %, con una mayor proporción de alifáticos (34-40%), ácidos grasos (36-41 %) y alcoholes (12 y 13 %), mientras que en Monagrena y Becantes en España, entre el 10 y 25 % de la masa de las PM_{10} fue material orgánico (CIEMAT 2002).

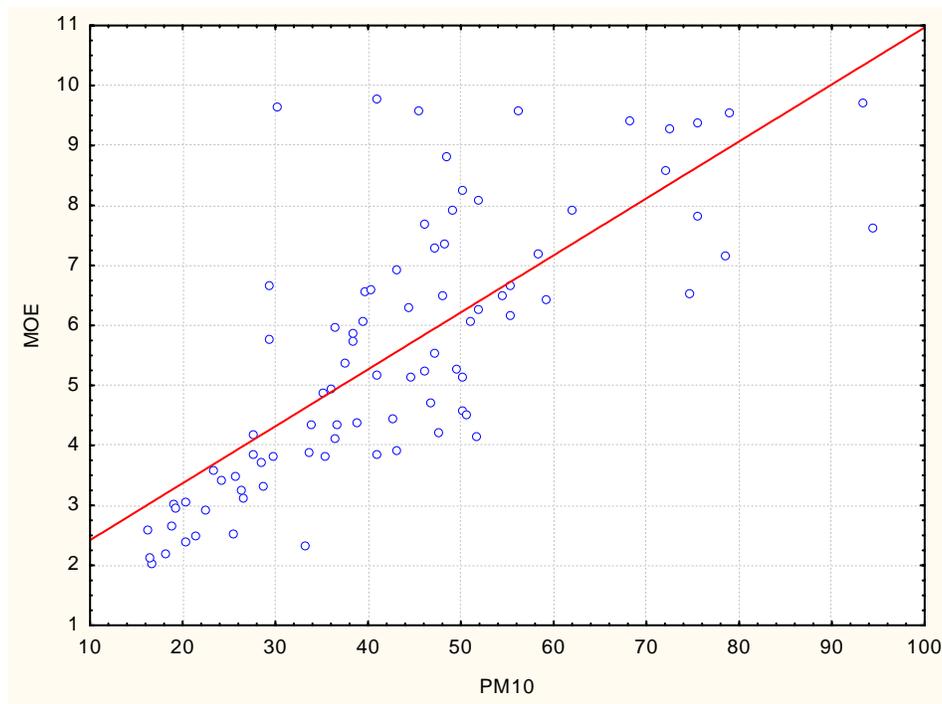


Figura 22. Correlación entre PM₁₀ y MOE durante 2004, en el suroeste de la Ciudad de México. La gráfica no consideró tres datos “outliers”. r de Spearman 0.716 ($p < 0.001$).

Las **Figuras 23** y **24** ilustran el comportamiento estacional de la relación MOE/PM₁₀ durante el periodo de estudio. A diferencia del comportamiento de PM₁₀ y de MOE, en este caso no se observó variación entre las tres temporadas ($p > 0.05$). Esto se debe a que la depuración húmeda provocada por el incremento del contenido de vapor de agua en la atmósfera durante la temporada de lluvias removió eficientemente tanto a las PM₁₀ (constituidas en 87.4 % por material no extraído) como a la MOE, manteniendo la relación MOE/PM₁₀ sin variación significativa.

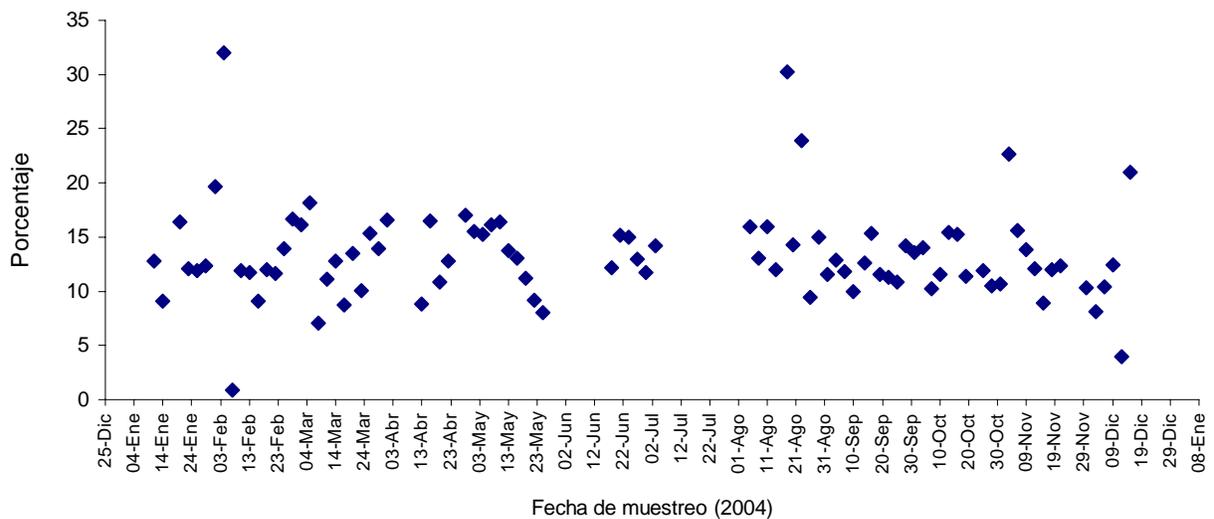


Figura 23. Comportamiento estacional de MOE/PM₁₀ durante 2004.

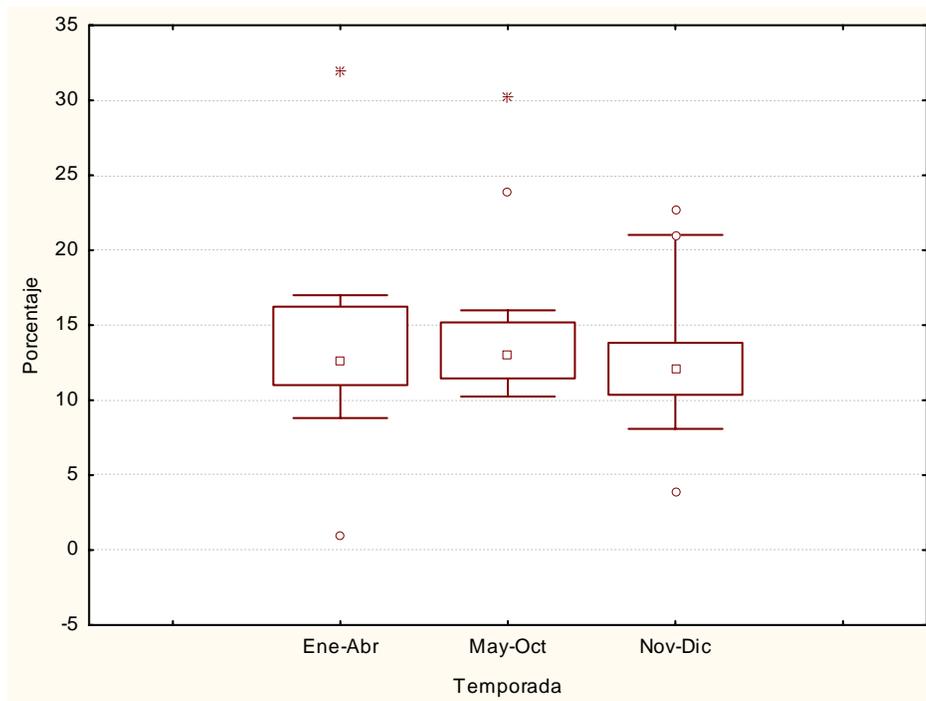


Figura 24. Porcentaje de MOE durante 2004. Cuadrados-medianas, cajas-25-75%, barras-10 y 90 percentil, círculos-“outliers” y cruces-valores extremos.

Según Chow *et al.* (1996) el constituyente más abundante del material particulado es el carbono orgánico, siendo su concentración de 5 a 20 $\mu\text{g m}^{-3}$ en urbes contaminadas y en cuyo intervalo inferior se ubican los 5.2 (2.6-9.3) $\mu\text{g m}^{-3}$ de MOE observados en este estudio.

7.2. EVALUACIÓN DEL MÉTODO ANALÍTICO PARA LA DETERMINACIÓN DE ÁCIDOS GRASOS EN EL AIRE

7.2.1. DISTRIBUCIÓN DE LOS METIL ÉSTERES EN EFS CON SÍLICA

Antes de mostrar los resultados de la eficiencia del método, se hicieron pruebas para observar el volumen adecuado para eluir los ácidos grasos una vez metilados. Para este procedimiento, se emplearon tres concentraciones (50, 25 y 7 $\mu\text{g mL}^{-1}$) las cuales fueron mayores a las utilizadas para evaluar la eficiencia del método (25, 6 y 1.5 $\mu\text{g mL}^{-1}$) y tomadas como ensayos preliminares. La **Figura 25** ilustra la distribución de los ésteres metilados (7 $\mu\text{g mL}^{-1}$) en las cuatro fracciones de un mililitro al eluir con 4 mL de una mezcla hexano:éter (9:1). Este resultado mostró que dicho volumen era adecuado para completar la elución de los analitos del cartucho de EFS. La misma distribución se obtuvo al pasar 50 $\mu\text{g mL}^{-1}$ y 20 $\mu\text{g mL}^{-1}$.

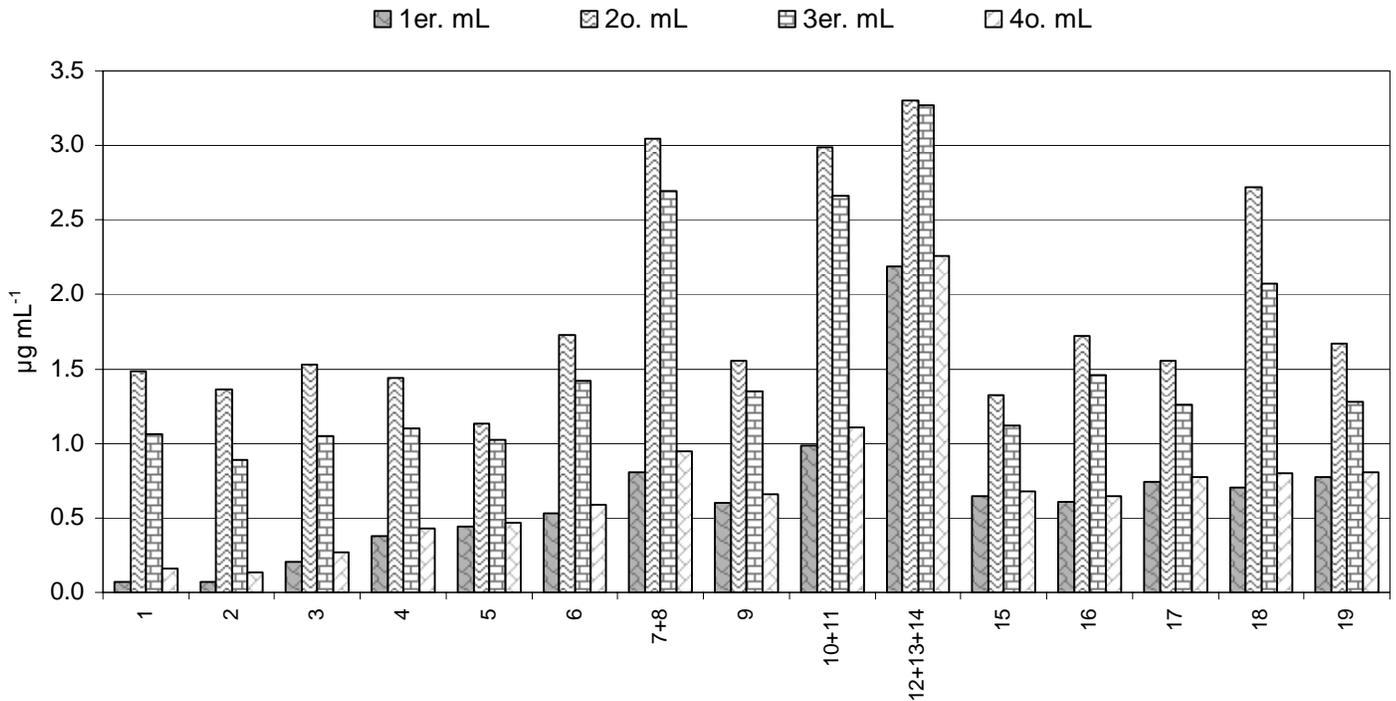


Figura 25. Distribución de 19 ácidos grasos metilados eluidos con hexano:éter (9:1) de a 1 a 4 mL por EFS con sílica. 1. ácido caprílico, 2. ácido cáprico, 3. ácido láurico, 4. ácido mirístico, 5. ácido miristoleico, 6. ácido palmítico, 7. ácido palmitoleico, 8. ácido palmitoláidico, 9. ácido esteárico, 10. ácido elaídico, 11. ácido oleico, 12. ácido linoleico, 13. ácido linoléico, 14. ácido linoleláidico, 15. ácido araquídico, 16. ácido gondónico, 17. ácido behénico, 18. ácido erúcico, 19. ácido lignocérico.

7.2.2. EFICIENCIA Y VARIACIÓN DE LA RECUPERACIÓN DE LOS ÁCIDOS GRASOS

La recuperación se llevó a cabo enriqueciendo con 19 estándares de ácidos grasos, las partículas previamente colectadas. Este procedimiento se hizo por duplicado a tres diferentes concentraciones promedio de 25, 6 y 1.5 $\mu\text{g mL}^{-1}$ (Tabla VI). Durante el tratamiento analítico, la agitación vigorosa en la esterificación fue un paso crucial que incidió en la precisión (Figura 26) del método. Los resultados de las fortificaciones llevadas a cabo con 1.5 $\mu\text{g mL}^{-1}$, un muestreo completo fortificado a 25 $\mu\text{g mL}^{-1}$ y un duplicado de uno de los fortificados a 6 $\mu\text{g mL}^{-1}$, se descartaron porque las recuperaciones fueron menores al 20 %. Es decir, el método es ineficiente cuando las concentraciones fueron menores a 6 $\mu\text{g mL}^{-1}$. Diez de treinta observaciones no fueron repetibles, con variación mayor a 30 %, siendo considerada por algunas guías como la varianza máxima para muestras ambientales (EPA 1999).

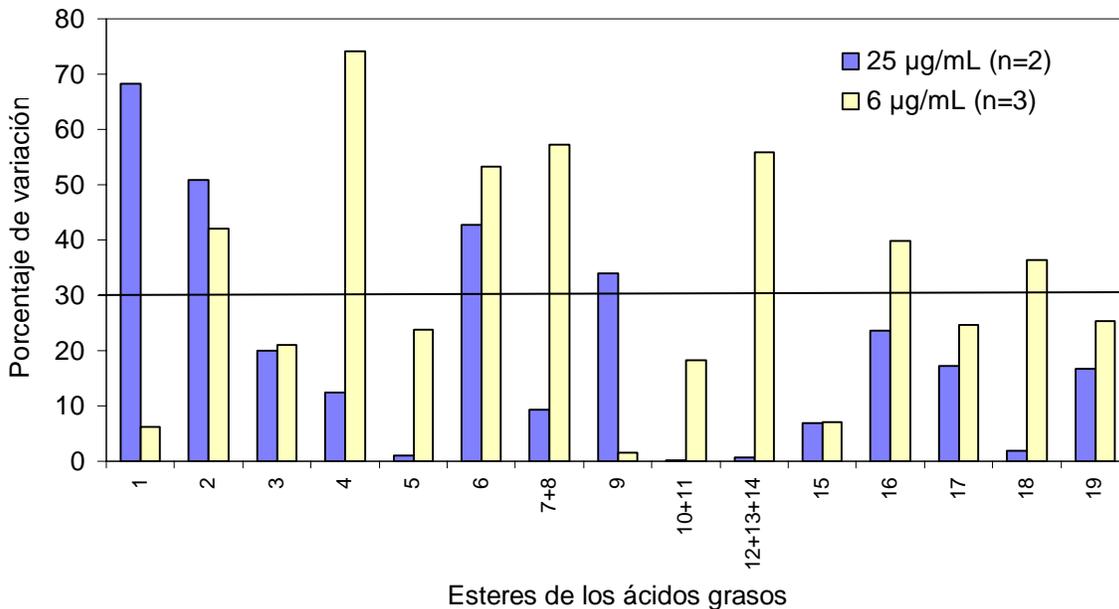


Figura 26. Repetibilidad del método. Variabilidad del método analítico para 19 ésteres de ácidos grasos evaluada sobre matriz a dos concentraciones: 25 y 6 $\mu\text{g mL}^{-1}$. 1. ácido caprílico, 2. ácido cáprico, 3. ácido láurico, 4. ácido mirístico, 5. ácido miristoleico, 6. ácido palmítico, 7. ácido palmitoleico, 8. ácido palmitoláidico, 9. ácido esteárico, 10. ácido elaídico, 11. ácido oleico, 12. ácido linoleico, 13. ácido linolénico, 14. ácido linolelaídico, 15. ácido araquídico, 16. ácido gondónico, 17. ácido behénico, 18. ácido erúcido, 19. ácido lignocérico.

La **Figura 27** muestra los porcentajes de recuperación y las desviaciones estándar del método analítico considerando las dos concentraciones de adición a 6 $\mu\text{g mL}^{-1}$ y 25 $\mu\text{g mL}^{-1}$. Aunque las recuperaciones fueron aceptables, sólo siete de diez y nueve ésteres de ácidos grasos metilados presentaron variaciones menores al 30 %. Es decir, el método es poco reproducible en el intervalo 6 a 25 $\mu\text{g mL}^{-1}$.

En el éster del ácido cis-13-docosenoico, $C_{22:1}^9$ (No. 18) se observó una recuperación superior a 150 %. La **Figura 28** muestra el blanco de la fracción 3. Esta fracción es la más abundante en ácidos grasos metilados, donde se observa la ausencia del mismo. Además, en su tiempo de retención (25.36 min), no hubo señal de los iones 55, 69, 320 y 83 empleados para su identificación. Este resultado sugiere que el tratamiento analítico no es selectivo para este compuesto y se requiere un procedimiento de purificación adicional. Para el caso de los ésteres de los ácidos: octanoico, (C_8) decanoico (C_{10}) y dodecanoico (C_{12}) que por su bajo peso molecular probable y principalmente se encuentren en la fase gaseosa del aerosol atmosférico mostraron recobros menores al 50 %, así que exceptuando éstos cuatro ésteres, la recuperación fue alrededor del 100 %.

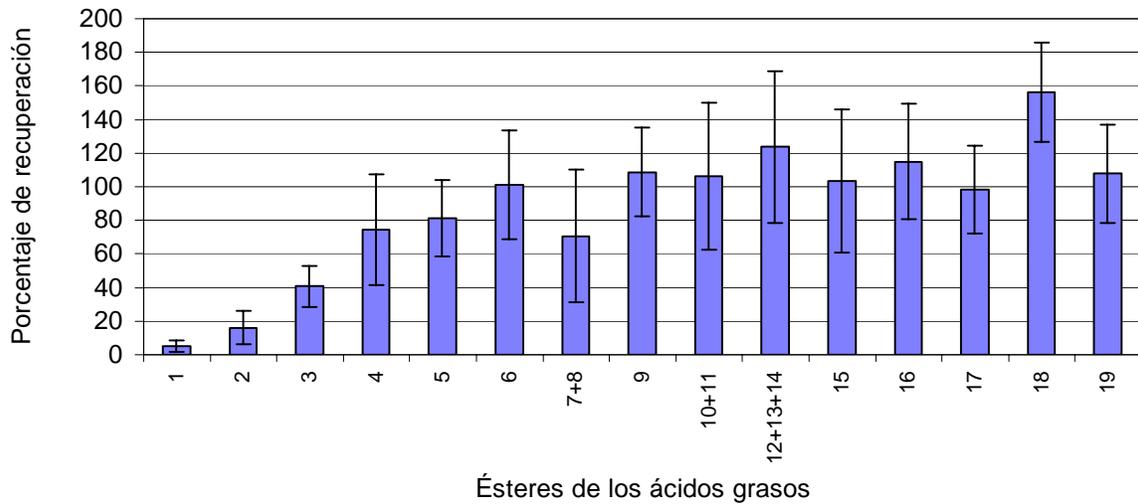


Figura 27. Porcentajes de recuperación promedio (\pm una desviación estándar) ($n=5$) del método analítico para 19 ésteres de ácidos grasos evaluada sobre matriz a dos concentraciones: 25 y 6 $\mu\text{g mL}^{-1}$. 1. ácido caprílico, 2. ácido cáprico, 3. ácido láurico, 4. ácido mirístico, 5. ácido miristoleico, 6. ácido palmítico, 7. ácido palmítoleico, 8. ácido palmítoleico, 9. ácido esteárico, 10. ácido eláidico, 11. ácido oleico, 12. ácido linoleico, 13. ácido linolénico, 14. ácido linolelaídico, 15. ácido araquídico, 16. ácido gondónico, 17. ácido behenico, 18. ácido erúxico, 19. ácido lignocérico.

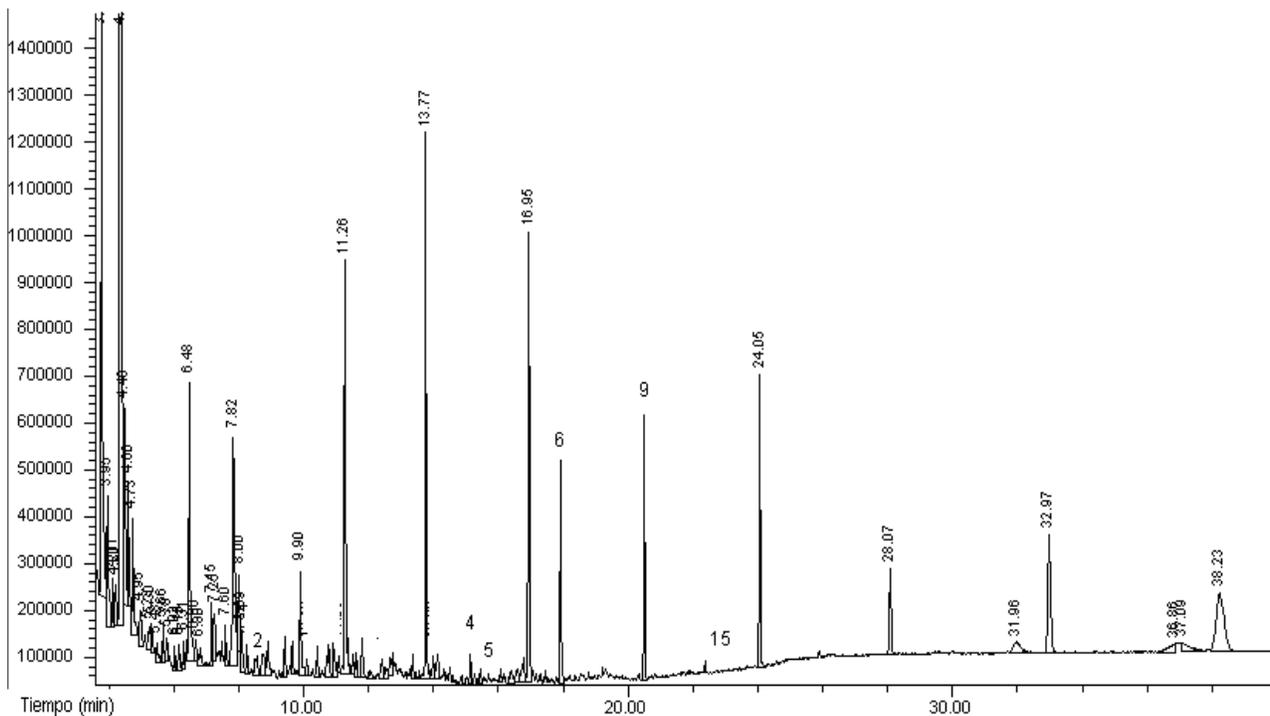


Figura 28. Cromatograma de la fracción 3 del blanco del filtro de fibra de vidrio. Esta fracción fue la de mayor abundancia en ácidos esterificados, 4. ácido mirístico, 5. ácido miristoleico, 6. ácido palmítico, 9. ácido esteárico, 15. ácido araquídico. Los números restantes indican los tiempos de retención de otros compuestos presentes en ésta fracción.

Mazurek *et al.* (1991) reportaron porcentajes de recuperación para dos ácidos grasos deuterados, el tetradecanoico (90.7 %) y el eicosanoico (54.3%), siendo el primero superior y el segundo inferior a sus homólogos en este trabajo. La **figura 29a** ilustra un cromatograma de la fracción 3 de la muestra de PM₁₀ 9-10 de marzo de 2004, adicionada con ácidos grasos. La **figura 29b**, ilustra el cromatograma de la misma muestra con el ión 74 m/z extraído, que es característico de los ácidos grasos. Se puede apreciar que el fraccionamiento en el cartucho de extracción en fase sólida es un buen método de separación de impurezas, ya que casi ninguno de los ésteres presentó coelución con otros compuestos.

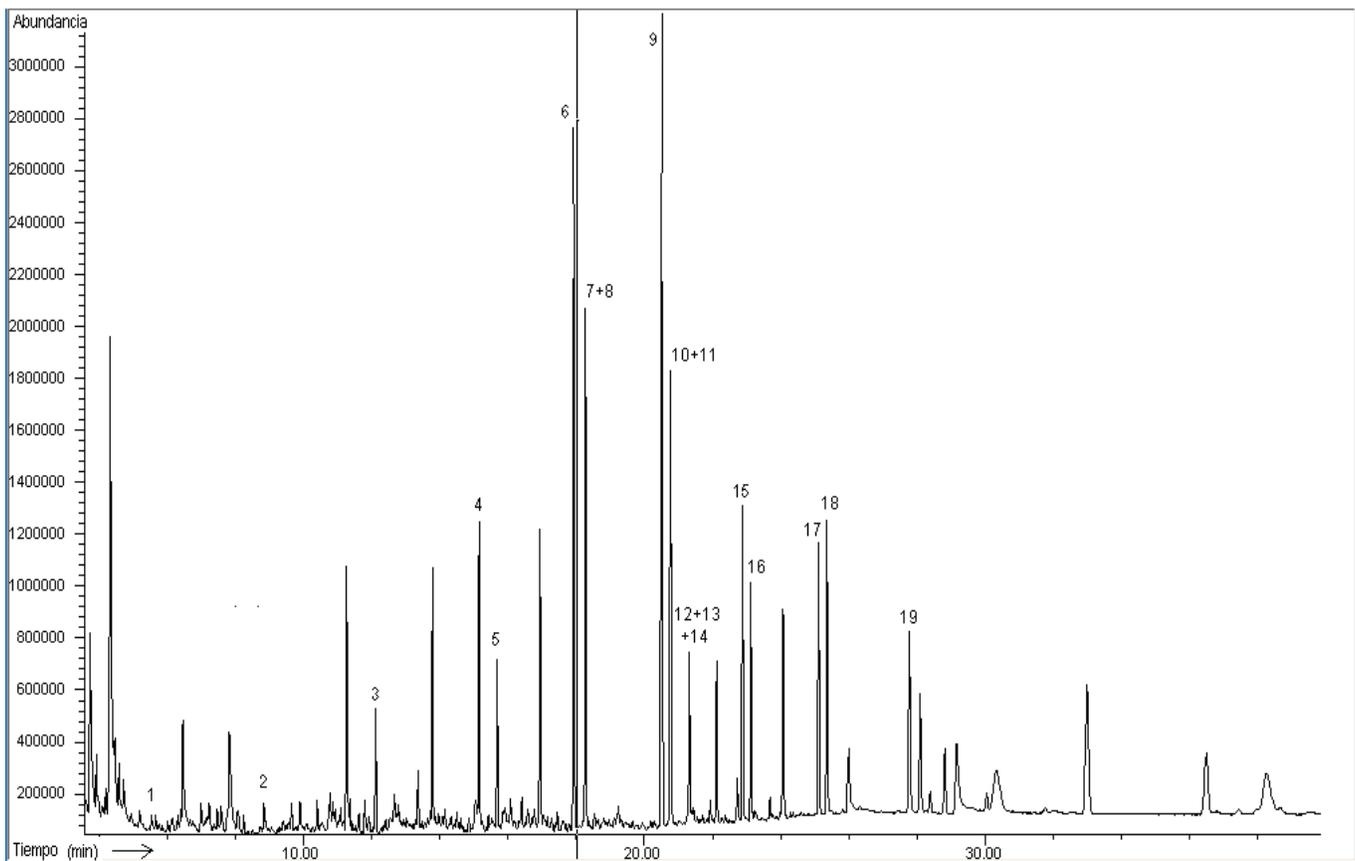


Figura 29a. Cromatograma iónico total (TIC, por sus siglas en inglés) de la fracción 3 de la muestra de PM₁₀ del 9-10 de marzo de 2004 colectada en el suroeste de la Ciudad de México y enriquecida con ácidos grasos. Los compuestos identificados y cuantificados corresponden a los respectivos ésteres adicionados. 1. ácido caprílico, 2. ácido cáprico, 3. ácido láurico, 4. ácido mirístico, 5. ácido miristoleico, 6. ácido palmítico, 7. ácido palmitoleico, 8. ácido palmitolaídico, 9. ácido esteárico, 10. ácido elaídico, 11. ácido oleico, 12. ácido linoleico, 13. ácido linolénico, 14. ácido linolelaídico, 15. ácido araquídico, 16. ácido gondónico, 17. ácido behénico, 18. ácido erúxico, 19. ácido lignocérico.

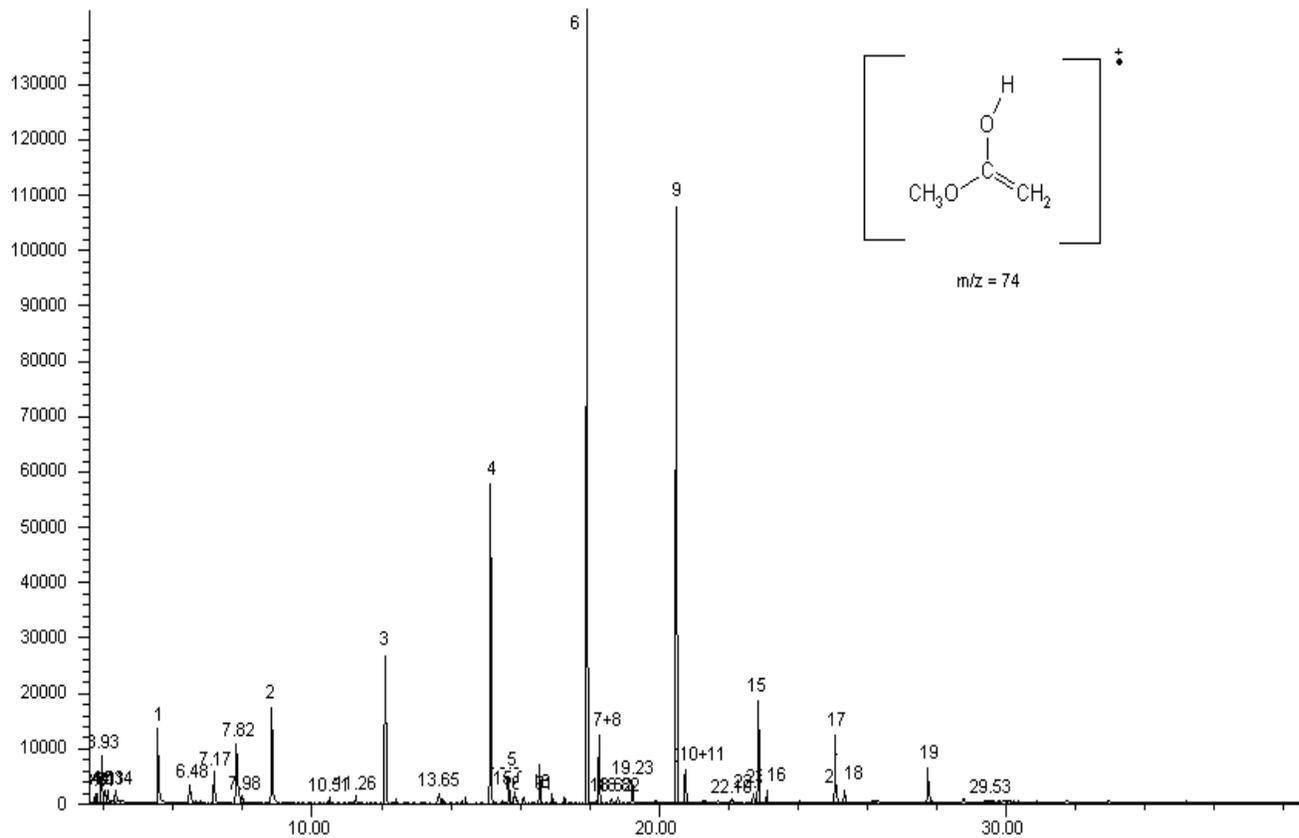


Figura 29b. Cromatograma de la fracción 3 de la muestra de PM_{10} del 9-10 de marzo de 2004 colectada en el suroeste de la Ciudad de México. Selección del ión característico para algunos de los ésteres de los ácidos grasos 74 m/z. Los compuestos identificados y cuantificados corresponden a los respectivos ésteres en el aire. 1. ácido caprílico, 2. ácido cáprico, 3. ácido láurico, 4. ácido mirístico, 5. ácido miristoleico, 6. ácido palmítico, 7. ácido palmitoleico, 8. ácido palmitoláidico, 9. ácido esteárico, 10. ácido elaídico, 11. ácido oleico, 15. ácido araquídico, 16. ácido gondónico, 17. ácido behénico, 18. ácido erúcido, 19. ácido lignocérico.

7.2.3. ANÁLISIS DE ÁCIDOS GRASOS EN PM_{10}

De todas las colectas realizadas durante 2004 en el suroeste de la Ciudad de México, sólo algunas fueron seleccionadas para describir cualitativa y cuantitativamente los ácidos grasos presentes en las PM_{10} . Las muestras analizadas fueron 9-10-mar, 12-13-mar, 30-31-mar, 14-15-abr, 29-30-abr, 2-3-may. Este período es considerado como la época de secas calientes. De acuerdo con Mazurek *et al.* (1989, 1991) la estación del año influye en la concentración de ácidos grasos presentes en el aerosol atmosférico incrementándose en verano cuando las temperaturas anuales son mayores con respecto al resto del año, lo que provoca que aumente el número de plantas cerosas productoras de cierto tipo de ácidos grasos. La **figura 30** muestra un cromatograma de los ácidos grasos esterificados encontrados en la fracción 3 de la muestra extraída del 9-10 de marzo de 2004 no enriquecido con ácidos grasos tomado como ejemplo.

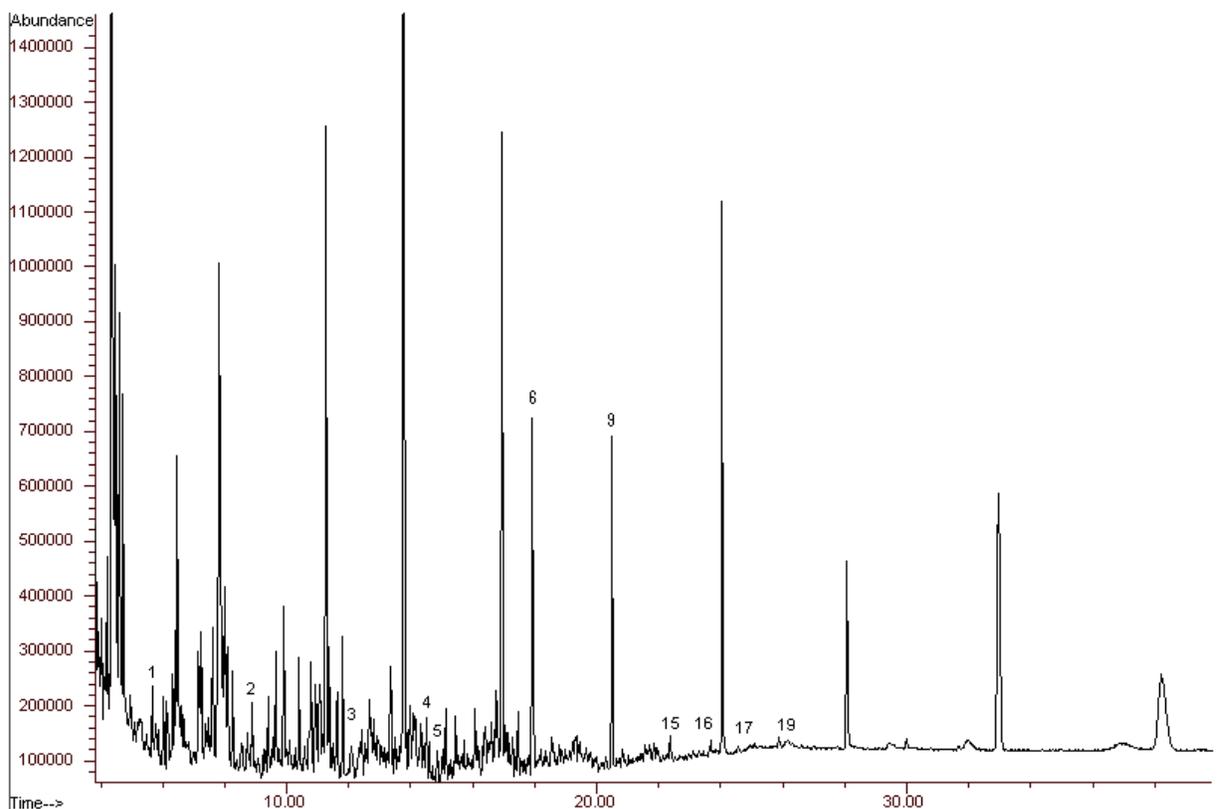


Figura 30. Cromatograma de la fracción 3 de la muestra de PM_{10} del 9-10 de marzo de 2004 colectada en el suroeste de la Ciudad de México. Filtro no enriquecido con ácidos grasos. 1. ácido caprílico, 2. ácido cáprico, 3. ácido láurico, 4. ácido mirístico, 5. ácido miristoleico, 6. ácido palmítico, 9. ácido esteárico, 15. ácido araquídico, 16. ácido gondónico, 17. ácido behénico, 19. ácido lignocérico.

Las gráficas de la **figura 31** y la **tabla XII** ilustran el tipo y la cantidad de los ácidos grasos encontrados, los ácidos palmítico (C_{16}) y esteárico (C_{18}) representan entre el 26 y el 32 % de todos los ácidos analizados, estos resultados son consistentes con los que se han encontrado en otros estudios realizados en atmósferas urbanas, Limbeck y Puxbaum (1999) en Viena identificaron al C_{16} , C_{18} y C_{14} como los ácidos monocarboxílicos más abundantes en muestras de aerosol orgánico con concentraciones promedio ($n = 3$) de 66 ng m^{-3} , 45 ng m^{-3} y 36 ng m^{-3} , respectivamente, en su estudio sugieren que el C_{14} tiene mayor presencia en atmósferas con influencia antrópica. Lang *et al.* (2002) identificaron en muestras de partículas suspendidas totales al C_{16} y al C_{18} como los más abundantes de los ácidos grasos totales representando un promedio superior al 50 % y en concentraciones de 50 ng m^{-3} a 100 ng m^{-3} para el ácido palmítico (C_{16}) y de 30 ng m^{-3} a 85 ng m^{-3} para para el ácido esteárico (C_{18}), la mayor cantidad de estos compuestos se ha identificado en el humo del cigarro, actividades de cocción de carnes, escapes de los autos y en ceras de las hojas de las plantas (Rogge *et al.* 1991, 1993a-d, 1994), los estudios de Rogge *et al.* (1991) también sugieren que los ácidos grasos insaturados pueden deberse tanto a origen antrópico como biogénico, demostrando que la cocción de carnes es una fuente importante de ácido palmitoléico ($C_{16:1}$) y de ácido oléico ($C_{18:1}$) y que la cocción con aceites de semillas, margarina o

grasas animales emite este tipo de compuestos a la atmósfera y una vez en ella son fácilmente atacados por radicales libres provenientes del ozono y de otros oxidantes, produciendo aldehídos y ácidos mono- y dicarboxílicos de cadenas cortas (Rogge *et al.* 1991), Kawamura y Kaplan (1987) proponen que el ácido oléico (C_{18:1}) por oxidación fotoquímica genera aldehídos, ácidos mono- y dicarboxílicos y ácidos ω-oxocarboxílicos y que los productos principales de reacción son el aldehído nonanal (C₉), el éster-aldehído 9-oxononanoato y el ácido nonanoico (C₉).

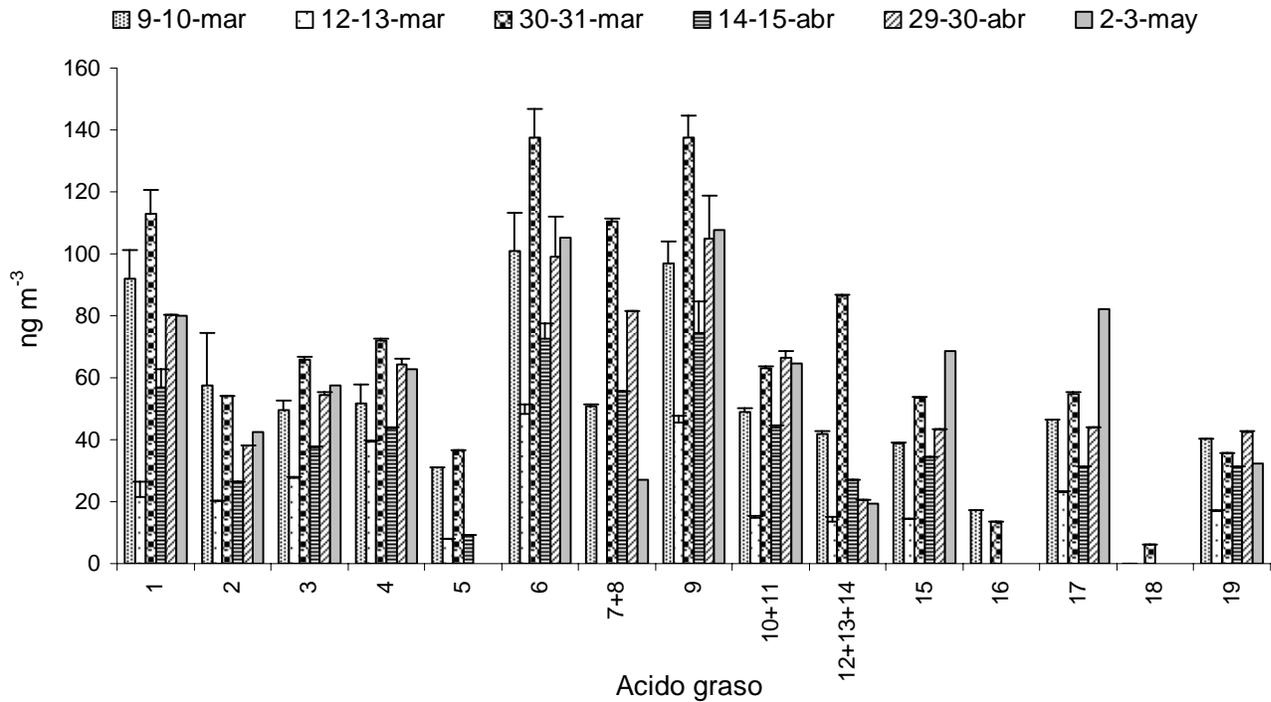


Figura 31. Concentración promedio (\pm desviación estándar) de 19 ácidos grasos presentes en PM₁₀ colectadas en el suroeste de la Ciudad de México durante 2004 (n=2). 1. ácido caprílico, 2. ácido cáprico, 3. ácido láurico, 4. ácido mirístico, 5. ácido miristoleico, 6. ácido palmítico, 7. ácido palmitoleico, 8. ácido palmitolaidico, 9. ácido esteárico, 10. ácido elaídico, 11. ácido oleico, 12. ácido linoleico, 13. ácido linoléico, 14. ácido linolelaídico, 15. ácido araquídico, 16. ácido gondónico, 17. ácido behenico, 18. ácido erúxico, 19. ácido lignocérico.

Ching y Ching (1962) identificaron que las ceras de plantas, las semillas y sus aceites, el polen y las hojas contienen los ácidos palmítico y esteárico y ácidos mono-, di- y polinsaturados. En Los Angeles, California, en un estudio realizado durante 1982 se identificó que la cocción de carne contribuye a la presencia de ácidos n-alcanoicos en el aerosol orgánico, donde aquellos con mayor presencia en el humo emitido por la cocción son el C₁₄, el C₁₆ y el C₁₈, teniendo los dos últimos las tasas de emisión más altas (Rogge *et al.* 1993a), en este mismo estudio las concentraciones de ácido palmítico (C₁₆) fueron de 100 ng m⁻³ a 250 ng m⁻³ y de ácido esteárico (C₁₈) de 30 ng m⁻³ a 100 ng m⁻³, en nuestro estudio los resultados de concentraciones para C₁₆ fueron de 48.3 ng m⁻³ a 137.7 ng m⁻³ y para el caso del C₁₈ de

45.4 ng m⁻³ a 137.7 ng m⁻³. Guo *et al.* (2003) en Qingdao, China reportaron que tanto el C₁₆ como el C₁₈ son los más abundantes en el aerosol orgánico, encontrando que la mayor concentración de estos compuestos así como del C_{18:1} ocurrió en invierno, con 280 ng m⁻³, 130 ng m⁻³ y 80 ng m⁻³, respectivamente, mientras que en primavera las concentraciones disminuyen a 60 ng m⁻³, 30 ng m⁻³ y 20 ng m⁻³, respectivamente.

Yassaa *et al.* (2001a) identificaron en un estudio realizado en 1998 que entre mayo y junio, el C₁₆ es el compuesto más abundante en el aerosol orgánico y que los ácidos grasos de C₁₆-C₂₀ fueron los de mayor abundancia durante todo el muestreo y sugirieron que la cocción de carne y los vehículos automotores son los causantes de su presencia en la atmósfera y de éstos los ácidos palmítico y esteárico representaron el 26 % y el 22 %, respectivamente, del total de los ácidos cuantificados en el aerosol (Yassaa *et al.* 2001b), en nuestro estudio el ácido palmítico también representó un 26 % del total de los ácidos grasos analizados, mientras que el esteárico contribuyó con 32 % (**Figura 32**).

Tabla XII. Ácidos grasos en ng m⁻³ presentes en las PM₁₀ del suroeste de la Ciudad de México durante 2004, n=2 para cada observación.

No.	Nombre	9-10-mar	12-13-mar	30-31-mar	14-15-abr	29-30-abr	2-3-may
1	Acido octanoico, C ₈ (caprílico)	92.0	21.5	113.0	56.9	80.3	79.9
2	Acido decanoico, C ₁₀ (cáprico)	57.4	20.3	54.1	26.4	38.0	42.3
3	Acido dodecanoico, C ₁₂ (láurico)	49.6	27.7	65.7	37.5	54.4	57.5
4	Acido tetradecanoico, C ₁₄ (mirístico)	51.6	39.3	72.1	43.6	64.4	62.7
5	Acido cis 9-tetradecenoico C _{14:1} ^{9c} (miristoleico)	31.2	7.9	36.6	9.3	0.0	0.0
6	Acido hexadecanoico C ₁₆ (palmítico)	100.8	48.3	137.7	72.7	99.0	105.2
7+ 8	Acido trans-9-hexadecenoico C _{16:1} ^{9t} (palmitoleico) + Acido trans-7-hexadecenoico, C _{16:1} ^{7t} (palmitoláidico)	50.8	0.0	110.3	55.7	81.5	27.0
9	Acido octadecanoico, C ₁₈ (esteárico)	96.8	45.4	137.7	74.5	104.9	107.6
10+ 11	Acido trans 9-octadecenoico, C _{18:1} ^{9t} (eláidico) + Acido cis 9-octadecenoico, C _{18:1} ^{9c} (oléico)	49.0	14.7	62.9	44.1	66.5	64.7
12+	Acido cis-9-cis-12-octadecadienoico, C _{18:2} ^{9c,12c} (linoleico) + Acido cis,cis,cis-9,12,15-octadecatrienoico, C _{18:3} ^{9c,12c,15c} (linolénico) + Acido trans-9-trans-12-octadecadienoico, C _{18:2} ^{9t,12t} (linolelaídico)	42.0	13.5	86.5	27.1	20.6	19.5
13+							
14							
15	Acido eicosanoico, C ₂₀ (araquídico)	38.8	14.4	53.5	34.3	43.4	68.8
16	Acido cis-11 eicosenoico, C _{20:1} ^{11c} (gondónico)	17.1	0.0	13.5	0.0	0.0	0.0
17	Acido docosanoico, C ₂₂ (behénico)	46.4	23.1	54.9	31.0	43.8	82.2
18	Acido cis-13-docosenoico, C _{22:1} ^{13c} (erúcico)	0.0	0.0	6.2	0.0	0.0	0.0
19	Acido tetracosanoico, C ₂₄ (lignocérico)	40.3	17.0	35.5	31.0	42.5	32.2

Iwado *et al.* (1991) demostraron que los ácidos oléico, linoléico, palmítico y esteárico disminuyeron hasta 75 % la mutagenicidad de extractos de aeropartículas en muestras colectadas en dos ciudades japonesas. La **tabla XII** muestra que los ácidos grasos de mayor concentración en el suroeste de la Ciudad de México fueron el palmítico y el esteárico. Una distribución similar fue observada por Guo *et al.* (2003) en Baguan Hill al sureste de Beijing en China y por Lang *et al.* (2002) en Miami, Florida, EUA. Esta distribución probablemente puede representar beneficio a la población expuesta a compuestos orgánicos como los hidrocarburos aromáticos policíclicos considerados como carcinogénicos y mutagénicos, encontrados por Villalobos-Pietrini *et al.* (2006, 2007) en la misma zona de estudio. Durante el periodo de estudio, la suma de los 19 ácidos grasos representaron entre 2.3 y 6.9 % de la masa de las PM₁₀ y entre 6.6 y 15.9 % del total de la MOE, promedio cuatro veces menor al hallado por Alves *et al.* (2001) en Portugal. De acuerdo con Iwado *et al.* (1991) la función de los ácidos grasos es actuar como micelas físicas que encapsulan preferentemente a los mutágenos indirectos cuando en el proceso de activación metabólica el paso de la transformación es el que está sujeto a la inhibición considerando que interactúan con las enzimas que realizan ésta función. Hori *et al.* (1999) sugieren que la presencia de ácidos grasos en la atmósfera puede inhibir la mutagenicidad en el ser humano.

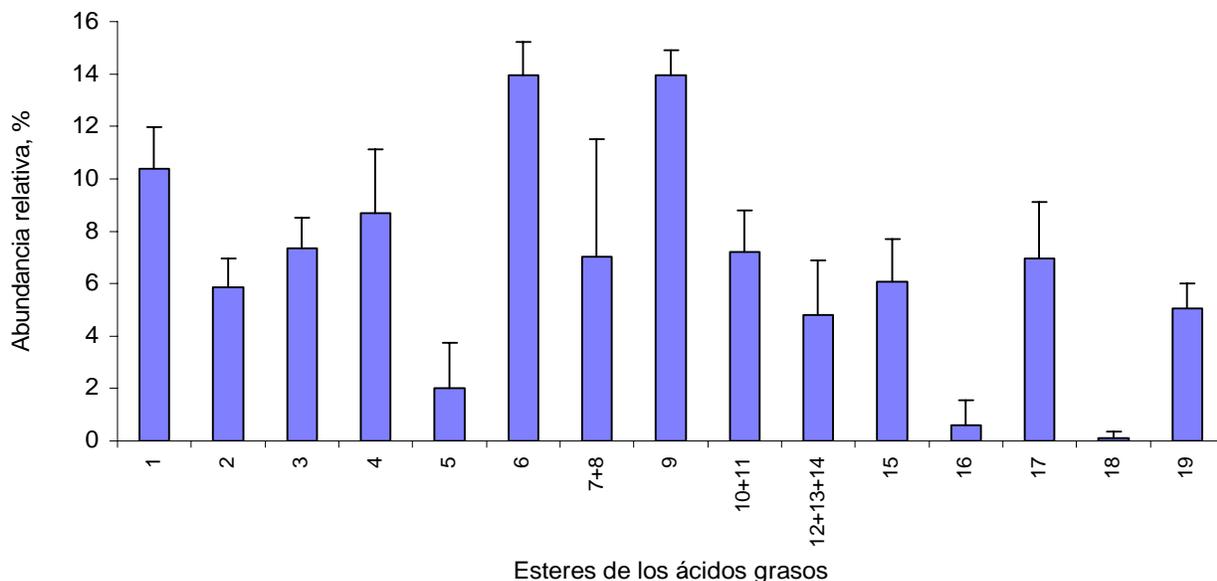


Figura 32. Abundancia relativa de 19 ésteres de ácidos grasos presentes en PM₁₀ colectadas en el suroeste de la Ciudad de México durante 2004.). 1. ácido caprílico, 2. ácido cáprico, 3. ácido láurico, 4. ácido mirístico, 5. ácido miristoleico, 6. ácido palmítico, 7. ácido palmitoleico, 8. ácido palmitoláidico, 9. ácido esteárico, 10. ácido eláidico, 11. ácido oleico, 12. ácido linoleico, 13. ácido linoléico, 14. ácido linoleláidico, 15. ácido araquídico, 16. ácido gondónico, 17. ácido behénico, 18. ácido erúcico, 19. ácido lignocérico.

Los ácidos palmítico y esteárico son emitidos por plantas cerosas, por la fracción lipídica de microorganismos (Simoneit 1978) y también por algas (Cox *et al.* 1982, Simoneit *et al.* 1988). Además se encuentran en mayor frecuencia y porcentaje tanto en los alimentos como en la naturaleza, mientras que el oléico y el linoléico son producidos más por la industria (Gunstone 1996). Debido a que el ácido oléico

es inestable, con frecuencia se emplea como un indicador del envejecimiento del aerosol (Simoneit *et al.* 1988). La relación baja que se encuentra entre el oléico y el esteárico sugiere un aerosol envejecido producto de la reacción del oléico con los radicales atmosféricos (Simoneit *et al.* 1988). Considerando que en este estudio el oléico coeluyó con el ácido eláidico cuya tasa fue 0.52 ± 0.11 , probablemente la relación entre éstos dos ácidos grasos es menor a dicho valor, lo que indicaría la presencia de radicales libres en la zona de estudio. Un valor de 0.32 fue encontrado por Guo *et al.* (2003) en verano y de 0.88, 0.60 y 0.68 en otoño, invierno y primavera, respectivamente. Mientras que Fang *et al.* (1999) reportaron 0.38, para un aerosol envejecido y transportado grandes distancias. En general, los ácidos grasos saturados fueron más abundantes que los insaturados, probablemente porque las reacciones con el ozono afectaron estas abundancias, ya que éste contaminante secundario frecuentemente supera las concentraciones permitidas en el suroeste de la Ciudad de México (Informe del Estado de la Calidad del Aire y Tendencias 2004).

La emisión de ácidos grasos puede ser determinada por la presencia y la abundancia relativa de (1) aquéllos de bajo peso molecular (C_6 - C_{11}) debido a procesos de degradación no específicos como pueden ser: el metabolismo microbiano, la combustión, la alteración térmica, las reacciones fotoquímicas, (2) aquellos de peso molecular intermedio (C_{12} - C_{19}) emitidos por fuentes biogénicas frescas (microorganismos, plantas cerosas) o emisiones vehiculares y (3) de alto peso molecular (C_{20} - C_{33}) debido a la cera epicuticular del follaje de las plantas vasculares (Mazurek *et al.* 1991). Algunos autores han descrito que aquellos $<C_{20}$ se derivan en parte por fuentes microbianas, mientras que sus homólogos $>n-C_{22}$ provienen de plantas cerosas vasculares (Simoneit y Mazurek 1982). De esta forma, es muy probable que la principal fuente de emisión de los ácidos grasos en el suroeste de la Ciudad de México durante el periodo de estudio hayan sido las biogénicas frescas y la emisión de la combustión incompleta de los vehículos, ya que los ácidos grasos con mayor abundancia se encuentran en la familia de C_{12} a C_{19} como se ilustra en la **figura 33**. El número de carbonos de los ácidos grasos más abundantes (C_{max}) presentes en el aerosol pueden ser utilizados para identificar periodos de abundancia de plantas cerosas. Así, los ácidos derivados de las plantas cerosas tienen valores de C_{max} más altos que aquellos debidos de la combustión del petróleo (Simoneit 1984, 1986). Rogge *et al.* (1993b) encontraron que los motores a diesel emiten el doble de ácidos grasos que los motores a gasolina y de éstos los que cuentan con catalizador emiten mayor cantidad (53.4 % de la emisión son ácidos n-alcanoicos) que los que no lo tienen, siendo los ácidos undecanoico, palmítico, hexanoico y nonanoico los de mayor concentración, el estudio refleja que los autos equipados con catalizador emiten más de 600 $\mu\text{g}/\text{km}$ de ácidos alcanoicos, esto corresponde a un aproximado de 13 veces más que los que no tienen catalizador, también identificaron ácido oleico en todas las emisiones vehiculares y comparado con autos que no cuentan con catalizador, la emisión es 4 veces mayor comparado con aquellos que si lo tienen y 7 veces más que los que utilizan diesel, el probable origen del ácido oleico puede ser los constituyentes del aceite lubricante (Rogge *et al.* 1993b). La hidrólisis y la oxidación térmica por la cocción de la carne es otra fuente generadora de ácidos grasos, principalmente de palmítico, esteárico y oleico (Rogge *et al.* 1991), asociando las altas concentraciones durante la acción de freír con la reducción en la calidad de la comida

(Nawar 1985). Una observación interesante a este respecto es que cuando la carne se cocina, se divide en una fracción básica que contiene a los mutágenos y una fracción ácida en la que se encuentran los ácidos grasos, cuando ámbas se estudian en una sola mezcla con pruebas biológicas, no se observa mutagenicidad (Hayatsu *et al.* 1981b). Iwado *et al.* (1991) identificaron que el benzo(a)pireno (conocido formador de aductos en el ADN) y el 2-nitrofluoreno reducen su actividad mutagénica en presencia de ácidos grasos y Hayatsu *et al.* (1981a) observaron que tanto el ácido oleico como el linoléico inhibieron la mutagenicidad del benzo(a)pireno.

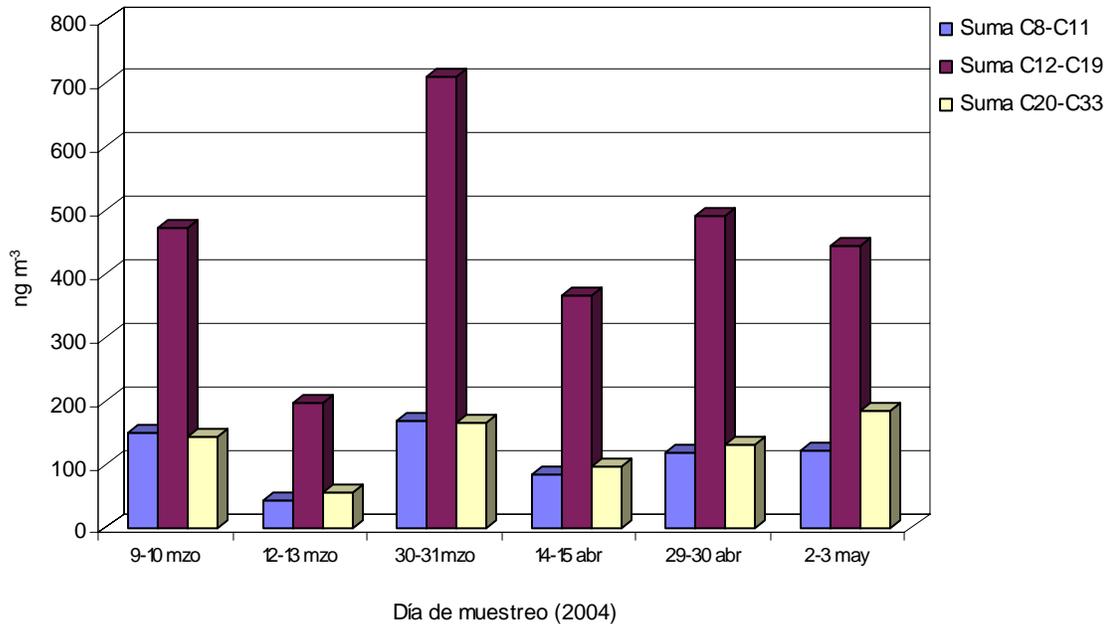


Figura 33. Clasificación de los ácidos grasos de acuerdo con su probable origen encontrados en el suroeste de la Ciudad de México (Mazurek *et al.* 1991).

Como ya se mencionó, los ácidos grasos y sus homólogos insaturados son emitidos de las plantas vasculares, específicamente de la superficie de las hojas cerosas, incluyendo las hojas del tabaco (Rogge *et al.* 1993a,d). Como resultado de su biosíntesis, los ácidos grasos muestran preferencia por los homólogos con número par de carbonos (Rogge *et al.* 1994) y en contraste con las hojas cerosas que emiten mayores concentraciones de ácidos $> C_{20}$, el humo del cigarro emite exclusivamente ácidos de bajo peso molecular, C_{14} , C_{16} y C_{18} , de estos tres el ($C_{18:3}$) es el más abundante (Simoneit y Mazurek 1982, Rogge *et al.* 1993d). Así que probablemente, el humo del cigarro represente otra fuente para los ácidos hallados entre C_{12} y C_{19} , Chortyk y Scholtzhauer (1989) determinaron que el humo de cigarrillos de bajo alquitrán contiene ácido palmítico desde 10 μg hasta 156 μg por cada cigarrillo en el humo exhalado por el fumador y desde 69 μg hasta 188 μg por cada cigarrillo en el humo emitido de la quema directa del alquitrán.

La suma de todos los ácidos grasos analizados en este trabajo (C_8 - C_{24}) varió entre 293.1 ng m^{-3} y 1040.4 ng m^{-3} . Guo *et al.* (2003) determinaron entre 149.8 y 1480.4 ng m^{-3} de ácidos grasos (C_7 - C_{32}) en China durante 2001 y 2002. Valores en el intervalo de nuestro estudio fueron también hallados en Hong Kong, China (Fang *et al.* 1996). Sin embargo, con respecto a Algeria (68.9 ng m^{-3}) (Yasaa *et al.* 2001a), a Viena (66 ng m^{-3}) (Limbeck y Puxbaum 1999) y a Los Angeles (59.2 ng m^{-3}) (Rogge *et al.* 1993a) la concentración de ácido esteárico encontrada fue dos veces mayor.

8. CONCLUSIONES

Se llevaron a cabo muestreos de PM_{10} entre enero y diciembre de 2004. Ningún día rebasó los $120 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ establecidos como límite máximo permitido por la NOM-025-SSA1-1993 para los realizados en 24 h. La mediana anual de PM_{10} bajo las condiciones de temperatura y presión de la ciudad de México fue $42.6 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ con percentiles 10 y 90 en $21.2 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ y $72.9 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente. Se observó variación estacional entre las dos temporadas de secas (enero-mayo y noviembre-diciembre) con respecto a la de lluvias (mayo-octubre) con mayores concentraciones en las de secas. Similar comportamiento fue observado para la materia orgánica extraída cuya mediana anual y valores percentiles 10 y 90 fueron $5.2 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$, $2.6 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ y $9.3 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$. Se encontró que la contribución del material orgánico respecto a las PM_{10} fue 12.6 % con los percentiles primero y noveno en 9.1 y 16.6 %. De aquí que el 87.4 % fue material no extraído. Se analizaron 19 ácidos grasos en la forma de ésteres metílicos por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas. La eficiencia del método se llevó a cabo con muestras reales aplicando el ensayo de adiciones patrón a tres niveles de concentración y por duplicado. Aunque la eficiencia para la mayoría de los ácidos grasos fue alrededor del 100 %, el método analítico ofrece poca precisión. Los ácidos palmítico (C_{16}) y esteárico (C_{18}) fueron los de mayor abundancia de los 19 analizados en las muestras de PM_{10} al suroeste de la Ciudad de México, contribuyendo entre 26 y 32 % del total de los ácidos. La mayor concentración de los ácidos grasos con número de carbonos entre C_{12} y C_{19} , probablemente sea debido a la presencia de fuentes biogénicas frescas y a la combustión incompleta de los vehículos, aunque no se descartan fuentes como el humo de tabaco y la cocción de carnes. Sin embargo, las emisiones provenientes de fuentes microbianas y de hojas cerosas de las plantas vasculares también juegan un papel importante al notar en menor concentración ácidos grasos con número de carbonos entre C_8 - C_{11} y $>C_{20}$.

En general, los ácidos grasos saturados fueron más abundantes que los insaturados, probablemente las reacciones con el ozono afectaron estas abundancias, ya que éste contaminante secundario frecuentemente supera las concentraciones permitidas en el suroeste de la Ciudad de México.

9. RECOMENDACIONES

Se recomienda optimizar el procedimiento de esterificación de los ácidos grasos y su purificación empleando más niveles de concentración para disminuir la variación del método. Así mismo, se recomienda hacer un mayor número de observaciones en diferentes sitios con diversos tipos de fuentes de emisión para determinar el comportamiento estacional y espacial de los ácidos grasos presentes en el aerosol atmosférico de la ZMCM.

10. REFERENCIAS

- Aceves M. y Grimalt J.O. (1992). Gas chromatography screening of organic compounds in urban aerosols. II – changes in hydrocarbon composition during storage. *J. Chrom. A.* 655, 133-140.
- Alfaro-Moreno E., Martínez L., García-Cuellar C., Booner J.C., Murria C., Rosas I., Ponce de León R.S. y Osornio-Vargas A.R. (2002). Biologic Effects Induced in Vitro by PM10 from Three Different Zones of Mexico City. *Environmental Health Perspectives*, 110, No. 7, 715-720.
- Allen D. T., Palen E. J., Haimov M. I., Hering S. V. y Young J. R. (1994). Fourier transform infrared spectroscopy of aerosol collected in a low pressure impactor (LPI / FTIR): method development and field calibration. *Aerosol Sci. Technol.* 21, 325-342.
- Alloway B.J. y Ayres D.C. (1993). Transport and behavior of pollutants in the environment. En: *Chemical principles of environmental pollution*. Chapman y Hall. N.Y. 291 pp.
- 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.
- Amador-Muñoz O. (2003). Estudio de los hidrocarburos aromáticos policíclicos adsorbidos a las aeropartículas $\leq 10 \mu\text{m}$ del suroeste de la Ciudad de México. Tesis de Maestría. Facultad de Química, UNAM. México.
- Amador-Muñoz O., Delgado-Rodríguez A., Villalobos-Pietrini R., Munive-Colín Z., Ortiz-Marttelo R., Díaz-González G., Bravo-Cabrera J.L. y Gómez- Arroyo S. (2001). Partículas suspendidas, hidrocarburos aromáticos policíclicos y mutagenicidad en el suroeste de la Ciudad de México. *Rev. Int. Contam. Ambient.* 17, 193-204.
- Anderson H.R., Ponce de Leon A., Bland J.M., Bower J.S. y Strachan D.P. (1996). Air pollution and daily mortality in London: 1987-1992. *Brit. Med. J.* 312, 665-669.
- Andreae M.O., Charlson R.J., Bruynseels F., Storms H., Van Grieken R. y Maenhaut W. (1986). Internal mixture of sea salt, silicates, and excess sulfate in marine aerosols. *Science (Washington, DC)* 232, 1620-1623.
- Andreae M.O. y Crutzen P.J. (1997). Atmospheric aerosols: biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry. *Science.* 276, 1052-1058.
- Andrews E. y Larson S. M. (1993). Effect of surfactant layers on the size changes of aerosol particles as a function of relative humidity. *Environ. Sci. Technol.* 27, 857-865.
- Appel B. R., Tokiwa Y., Hsu J., Kothny E. L. y Hahn E. (1985). Visibility as related to atmospheric aerosol constituents. *Atmos. Environ.* 19, 1525-1534.
- Appel B. R., Cheng W. y Salaymeh F. (1989). Sampling of carbonaceous particles in the atmosphere—II. *Atmos. Environ.* 23, 2167-2175.
- AQCPM (Air Quality Criteria For Particulate Matter) (2001). History of previous particulate matter criteria and National Ambient Air Quality Standards reviews. Environmental Protection Agency. Vol I, EPA/600/P-99/002aB, <http://www.epa.gov/ncea/partmatt.htm>
-

-
- Arey J., Zielinska B., Atkinson R. y Winer A. M. (1988). Formation of nitroarenes during ambient high-volume sampling. *Environ. Sci. Technol.* 22, 457-462.
- Atkinson R., y Arey J. (1994). Atmospheric chemistry of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons: formation of atmospheric mutagens. *Environ. Health Perspec.* 120, 117-126.
- Barfoot K. M., Vargas-Aburto C., McArthur J.D., Jaidar A. García-Santibañez F. y Fuentes-Gea V. (1984). Multi-elemental measurements of air particle pollution at a site in Mexico City. *Atmos. Environ.* 18, 467-471.
- Bascom R., Bromberg P.A., Hill C., Costa D.A., Devlin R., Dockery D.W., Frampton M.W., Lambert W., Samet M.D., Speizer F.E. y Utell M. (1996). A committee of the environmental and occupational health assembly of the American Thoracic Society. Health effects of outdoor air pollution. *Am. J. Resp. Crit. Care Med.* 153, 3-50.
- Bassett M. y Seinfeld J. H. (1983). Atmospheric equilibrium model of sulfate and nitrate aerosols. *Atmos. Environ.* 17, 2237-2252.
- Bassett M. E. y Seinfeld J. H. (1984). Atmospheric equilibrium model of sulfate and nitrate aerosols - II. particle size analysis. *Atmos. Environ.* 18, 1163-1170.
- Bidleman T. F. (1988). Atmospheric processes. *Environ. Sci. Technol.* 22, 361-367.
- Bjørseth A. (1983). *Handbook of polycyclic aromatic hydrocarbons*. Dekker, Nueva York, Vol 1, 720 p y Vol 2, 416 p.
- Borja-Aburto V.H., Loomis D.P., Shy C., Bangdiwala S. y Rascón-Pacheco R.A. (1997). Ozone, suspended particulates, and daily mortality in Mexico City. *Am. J. Epidemiol.* 145, 258-268.
- Borja-Aburto V.H., Castillejos M., Gold D.R., Bierzwinski S. y Loomis D. (1998). Mortality and ambient fine particles in Southwest Mexico City, 1993-1995. *Environ. Health Perspect.* 106, No. 12, 849-855.
- Brauer M., Avila-Casado C., Fortoul T.I., Vedal S., Stevens B. y Churg A. (2001). Air pollution and retained particles in the lung. *Environ Health Perspect.* 109, No. 10, 1039 – 1043.
- Broddin G., Cautreels W. y Van Cauwenberghe K. (1980). On the aliphatic and polyaromatic hydrocarbon levels in urban and background aerosols from Belgium and the Netherlands. *Atmos. Environ.* 14, 895-910.
- Brown N. J., Dod R. L., Mowrer F. W., Novakov T. y Williamson R. B. (1989). Smoke emission factors from medium-scale fires: part 1. *Aerosol Sci. Technol.* 10, 2-19.
- Bullrich K. y Hanel G. (1978). Effects of organic aerosol constituents on extinction and absorption coefficients and liquid water contents of fogs and clouds. *Pure and Appl. Geoph.* 116, 293-301.
- Buorotte et al. (2005).
- Burton R.M., Suh H.H. y Koutrakis P. (1996). Spatial variation in particulate concentrations within metropolitan Philadelphia. *Environ. Sci. Technol.* 30, 400-407.
- Burtscher H. (1992). Measurement and characteristics of combustion aerosols with special consideration of photoelectric charging and charging by flame ions. *J. Aerosol Sci.* 23, 549-595.
- Cadle S. H. y Dasch J. M. (1988). Wintertime concentrations and sinks of atmospheric particulate carbon at a rural location in northern Michigan. *Atmos. Environ.* 22, 1373-1381.
-

- Calderón-Garcidueñas L., Devlin R.B. y Millar F.J. (2000). Respiratory tract pathology and cytokine imbalance in clinically children chronically and sequentially exposed to air pollutants. *Medical Hypotheses*. 55 (5), 373 – 378.
- CAM (2004). Comisión Ambiental Metropolitana: Inventario de emisiones de la Zona Metropolitana del valle de México, Secretaría del Medio Ambiente, Gobierno de México, México. 2004. http://www.sma.df.gob.mx/simat/programas_ambientales/inventario.pdf
- Capel P.D., Gunde R., Zurcher F. y Giger W. (1990). Carbon speciation and surface tension of fog. *Environ. Sci. Technol.* 24, 722-727.
- Carey F.A. (2006). *Química Orgánica*. 6ta. Ed. McGraw Hill.
- Cass G. R., Boone P. M. y Macias E. S. (1982). Emissions and air quality relationships for atmospheric carbon particles in Los Angeles. En: *Particulate carbon: atmospheric life cycle*. (Wolff G. T. y Klimisch R. L., Eds.) New York, NY: Plenum Press; pp. 207-243.
- Castro L.M., Pio C.A., Harrison R.M. y Smith D.J.T. (1999). Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmospheres: estimation of secondary organic carbon concentrations. *Atmos. Environ.* 33, 2771-2781.
- Caulcutt R. y Body R. (1983). *Statistics for analytical chemist*. New York: Chapman and Hall.
- 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.
- CEPIS OMS/OPS (1986). *Manual de evaluación y manejo de sustancias tóxicas en aguas superficiales*. Secc. 1, Perspectivas, Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente. México.
- CEPIS (1999). *Curso de orientación para el control de la contaminación del aire; manual de auto-instrucción*. Adaptado por Marcelo E. Korc de "SI:422 Air pollution control orientation course" del Instituto de Capacitación de la Contaminación del Aire (APTI) de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos. Lima.
- Chan H.W.S. y Levett G. (1977). Autoxidation of methyl linoleate: separation and analysis of isomeric mixtures of methyl linoleate hydroperoxides and methyl hydroxylinoleates. *Lipids*. 12, 99-104.
- Chang S.S., Peterson R.J. y Ho C.T. (1978). Chemistry of deep fat fried flavor. En: *Lipids as a source of flavor*. (septon M.K., ed.). ACS Symposium series 75, ACS, Washington D.C., 18-41.
- Chebbi A. y Carlier P. (1996). Carboxylic acids in the troposphere, occurrence, sources, and sinks: a review. *Atmos. Environ.* 30, 4233-4249.
- Ching T.M. y Ching K.K. (1962). Fatty acids in pollen of some coniferous species. *Science*, 138, 890-891.
- Chortyk O.T. y Schlotzhauer W.S. (1989). The contribution of low tar cigarettes to environmental tobacco smoke. *J. Anal. Toxicol.* 13, 129-134.
- Choudhury A.H., Gordian M.E. y Morris S.S. (1997). Associations between respiratory illness and PM₁₀ air pollution. *Arch. Environ. Health.* 52, 113-117.
- Chow J.C. y Watson J.G. (1994). "Guidelines for PM₁₀ Sampling and Analysis Applicable to Receptor Modeling, Final Report," Cooperative Agreement CR816826-02-01, DRI Document No. 2625.1F,

- prepared for Office of Air Quality Planning and Standards, Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, by the Desert Research Institute, Reno, NV.
- Chow J.C. y Watson J.G. (1997a). "Fugitive Dust and Other Source Contributions to PM₁₀ in Nevada's Las Vegas Valley – Final Report," preparado por The Clark County Department of Comprehensive Planning, Las Vegas, NV, by the Desert Research Institute, Reno, NV.
- Chow J.C. y Watson J.G. (1997b). Imperial Valley/Mexicali Cross Border PM₁₀ Transport Study – Final Report, prepared for the U.S. Environmental Protection Agency, San Francisco, CA, by the Desert Research Institute, Reno, NV.
- Chow J.C. y Watson J.G. (1997c). Ion Chromatography, En: *Elemental Analysis of Airborne Particles* (Landsberger S. y Creatchman M., Eds.), accepted by Gordon and Breach Publishers, USA.
- Chow J.C., Watson J.G., Egami R.T. y Divita Jr. F. (1995a). "Las Vegas Valley PM₁₀ Study – Volume I: Program Plan," DRI Document No. 4309.1F1 preparado por The Clark County Department of Comprehensive Planning, Las Vegas, NV, Desert Research Institute, Reno, NV.
- Chow J.C., Fairley D., Watson J.G., De Mandel R., Fujita E.M., Lowenthal D.H., Lu Z., Frazier C.A., Long G. y Cordova J. (1995b). "Source Apportionment of Wintertime PM₁₀ at San Jose, CA," *J. Environ. Engineering*, 21, 378-387.
- Chow J.C., Watson G., Lowenthal D.H., Countess R. J. (1996). Sources and chemistry of PM₁₀ aerosol in Santa Barbara County, CA. *Atmospheric Environment*, 30, 9, 1489-1499.
- Chow J.C., Watson J.G., DuBois D., Green M., Frank N. y Pitchford M. (1997). Guidance for Network Design and Optimum Site Exposure for PM_{2.5} and PM₁₀ – Draft Report. prepared for the U.S. Environmental Protection Agency, Office of Air Quality Planning and Standards, Research Triangle Park, NC, by the Desert Research Institute, Reno, NV.
- Christie W.W. (2002) *Lipid Analysis*. Tho oily press, Briggwater, UK. 3ra. edición.
- Chuang J.C., Cao S.R., Xian Y.L., Harris D.B. y Mumford J.L. (1992). Chemical characterization of indoor air of homes from communes in Xuan Wei, China, with high lung cancer mortality rate. *Atmos. Environ.* 26A, 2193-2201.
- Chughtai A. R., Jassim J. A., Peterson J. H., Stedman D. H. y Smith D. M. (1991). Spectroscopic and solubility characteristics of oxidized soots. *Aerosol Sci. Technol.* 15, 112-126.
- CIEMAT (2002). Centro de Investigaciones energéticas, medioambientales y Tecnológicas. www.ciemat.es/portal
- Clarke A. D. (1992). Atmospheric nuclei in the remote free-troposphere. *J. Atmos. Chem.* 14, 479-488.
- Clarke A.D. (1993). Atmospheric nuclei in the Pacific midtroposphere—their nature, concentration, and evolution. *J. Geophys. Res. (Atmos.)* 98, 20633-20647.
- Clarke A. D., Weiss R. E. y Charlson R. J. (1984). Elemental carbon aerosols in the urban, rural and remote-marine troposphere and in the stratosphere: interferences from light absorption data and consequences regarding radiative transfer. *Sci. Total Environ.* 36, 97-102.
- Clarke A. G. y Karani G. N. (1992). Characterisation of the carbonate content of atmospheric aerosols. *J. Atmos. Chem.* 14, 119-128.

-
- Code of Federal Regulation (1986). Appendix B-reference method for the determination of suspended particulate matter in the atmosphere (high-volume method). C.F.R. 40, part 50.
- Cohen A.J., Pope III y Arden C. (1995). Lung cancer and air pollution. *Environ. Health Perspect.* 103, Suppl. 8, 219-224.
- Cooper J.A., Redline D.C., Sherman J.R., Valdovinos L.M., Pollard W.L., Scavone L.C. y West C. (1987). "PM10 Source Composition Library for the South Coast Air Basin, Volumen I: Source Profile Development Documentation Final Report," prepared for South Coast Air Quality Management District, El Monte, CA.
- Core J.E. y Houck J. (1987). "Pacific Northwest Source Profile Library Sampling and Analytical Protocols," Oregon Department of Environmental Quality, Portland, OR.
- Cosgrove J.P., Church D.F. y Pryor W.A. (1987). The kinetics of the autoxidation of polyunsaturated fatty acids. *Lipids.* 22, 299-304.
- Coutant R. W., Brown L., Chuang J. C., Riggan R. M. y Lewis R. G. (1988). Phase distribution and artifact formation in ambient air sampling for polynuclear aromatic hydrocarbons. *Atmos. Environ.* 22, 403-409.
- Covert D. S., Kapustin V. N., Quinn P. K. y Bates T. S. (1992). New particle formation in the marine boundary layer. *J. Geophys. Res.* 97, 20581-20589.
- Cox R.E., Mazurek M.A. y Simoneit B.R.T. (1982). *Nature*, 296, 848-849.
- Crnjar E.D., Witchwoot A. y Nawar H.H. (1981). Thermal oxidation of a series of saturated triacylglycerols. *J. Agric. Food Chem.* 29, 39-42.
- Dams R., Billiet J., Block C., Demuyneck M. y Janssens M. (1975). Complete chemical analysis of airborne particulates. *Atmos. Environ.* 9, 1099-1106.
- Däumer B., Niessner R. y Klockow D. (1992). Laboratory studies of the influence of thin organic films on the neutralization reaction of H₂SO₄ aerosol with ammonia. *J. Aerosol Sci.* 23, 315-325.
- De la Luz González G. (2000). Calidad del aire en las principales ciudades de México. CEPIS, Congreso Nacional de Ingeniería Sanitaria y Ciencias Ambientales. Federación Mexicana de Ingeniería Sanitaria y Ciencias Ambientales; AIDISCiencia y conciencia compromiso nacional con el medio ambiente : memorias técnicas México, D.F., FEMISCA, 2000, p.1-13
- Delumyea R. D. y Kalivretanos A. (1987). Elemental carbon and lead content of fine particles from American and French cities of comparable size and industry, 1985. *Atmos. Environ.* 21, 1643-1647.
- Díaz-Martínez A.M.T. (1999). Variaciones temporales de la distribución de tamaños de partículas del aerosol atmosférico y los efectos en sus características ópticas. Tesis de Maestría, UNAM, 120 p.
- Didyk B.M., Simoneit B.R.T., Pezoa L.A., Riveros M.L. y Flores A.A. (2000). Urban aerosol particles of Santiago, Chile: organic content and molecular characterization. *Atmos. Environ.* 34, 1167-1179.
- Diederer H.S.M.A., Guicherit R. y Hollander J.C.T. (1985). Visibility reduction by air pollution in the Netherlands. *Atmos. Environ.* 19, 377-383.
- Dockery D.W., Pope III C.A., Xu X., Spengler J.D., Ware J.W., Fay M.E., Ferris B.G. Jr. y Speizer F.A. (1993). An association between air pollution and mortality in six U.S. cities. *N. Engl. J. Med.* 329, 1753-1759.
-

-
- Dockery D.W. y Pope C.A. (1994). Acute respiratory effects of particulate air pollution. *Annu. Rev. Pub. Health* 15, 107-132.
- Doll R. y Peto R. (1981). The causes of cancer : quantitative estimates of avoidable risks of cancer in the United States today. *JNCI*. 66, 1192-1308.
- Dyremark A., Westerholm R., Övervik E., Gustavsson J-Å. (1995). Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) emissions from charcoal grilling. *Atmospheric Environment*, 29, 13, 1553-1558.
- Ellison G.B., Tuck A.F. y Varda V. (1999). Atmospheric processing of organic aerosols. *J. Geoph. Res.* 104 (D9), 11633-11641.
- EPA (1996a). U.S. Environmental Protection Agency. Physics and chemistry of particulate matter. Vol. I, En: *Air quality criteria for particulate matter*. Research Triangle Park. NC: National Center for Environmental Assessment-RTP Office.
- EPA (1996b). U.S. Environmental Protection Agency. Physics Dosimetry of inhaled particles in the respiratory tract. Vol. II, En: *Air quality criteria for particulate matter*. Research Triangle Park. NC: National Center for Environmental Assessment-RTP Office.
- EPA (1996c). U.S. Environmental Protection Agency. Sampling and analysis methods for particulate matter and acid deposition. Vol. I, En: *Air quality criteria for particulate matter*. Research Triangle Park. NC: National Center for Environmental Assessment-RTP Office.
- EPA (1999). (U.S. Environmental Protection Agency). Title 40 - protection of environment, chapter I - Environmental Protection Agency, Subchapter C (1995-1999) - Air programs, part 50 (actualizado hasta 1999), National Primary and Secondary Ambient Air Quality Standards, 1-75, dirección electrónica: <http://www.epa.gov/epacfr40/chapt-I.info/subch-C/>.
- Epstein S.S., Fujii K., Asahina S. (1979). Carcinogenicity of a composite organic extract of urban particulate atmospheric pollutants following subcutaneous injection in infant mice. *Environ. Res.*, 19, 1, 163-176.
- Fachinni M.C., Mircea M., Fuzzi S. y Charlson R.J. (1999). Cloud albedo enhancement by surface-active organic solutes in growing droplets. *Nature*. 401, 257-259.
- Fang M., Wan T. y Kwan J. (1996). Characterization of the organic compounds in the aerosols of Hong Kong-identification, abundance, origin and toxicity (for the period of December 93 to October 95). Research Centre Publication 96-121.
- Fang M., Zheng M., Wang F., Chim K.S. y Kot S.C. (1999). The long-range transport of aerosol from Northern China to Hong Kong-a multi-technique study. *Atmos. Environ.* 33, 1803-1817.
- Federal Register (1971). National primary and secondary ambient air quality standards (30 de abril) 36, 8186-8201.
- Federal Register (1987). Revision to the national ambient air quality standards for particulate matter (1º de julio) 52, 24634-24669.
- Federal Register (1997). National ambient air quality standards for particulate matter; final rule. (18 de julio), Environmental Protection Agency 40 CFR, Part 50. 62, 38651-38752, dirección electrónica: <http://frwebgate.access.gpo.gov/cgi-bin/multidb.cgi>.
-

-
- Ferin J., Oberdorster G. y Penney D.P. (1992). Pulmonary retention of ultrafine and fine particles in rats. *Am. J. Rspir. Cell Mol. Biol.* 6, 535 – 542.
- Finkelman J., Corey G. y Calderón R. (1993). *Environmental Epidemiology: a Project for Latin America and the Caribbean*. Metepec: Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud. Programa Internacional de Protección frente a los Productos Químicos (ONU/ILO/OMS), Global Environmental Epidemiology Network.
- Finlayson-Pitts J. B. y Pitts N. J. Jr. (1986). *Atmospheric chemistry; fundamental and experimental techniques*. Wiley, Nueva York. p. 1098.
- Frankel E.N. (1982). Volatile lipid oxidation products. *Prog. Lipid Res.* 22, 1-33.
- Freudenthal R. y Jones P.W. (1976). *Polynuclear aromatic hydrocarbons : Chemistry, metabolism and carcinogenics*. Raven Press, Nueva York.
- Frick G.M. y Hoppel W.A. (1993). Airship measurements of aerosol size distributions, cloud droplet spectra, and trace gas concentrations in the marine boundary layer. *Bull. Am. Meteorol. Soc.* 74, 2195-2202.
- Fukino H., Mimura S., Inoue K. y Yamane Y. (1984). Correlations among atmospheric elements, airborne particulate matter, benzene extracts, benzo(a)pyrene, NO, NO₂ and SO₂ concentrations in Japan. *Atmos. Environ.* 18, 983-988.
- Gagosian R.B., Zafiriou O.C., Peltzer E.T. y Alford J.B. (1982). Lipids in aerosols from the tropical north pacific: temporal variability. *J. of Geoph. Res.* 87C, 11133-11144.
- García E. (1973). *Modificaciones al sistema de clasificación climática de Koppen*. Adaptación a condiciones de la República Mexicana, Instituto de Geografía, UNAM. México.
- Gardner E.D., Crapo D.J. y Massoro J.E. (1988). *Toxicology on the lung*. Raven Press, Nueva York, 525 p.
- Gerrity T.R., Weaer R.A., Bernsten J., House D.E. y O'Neil J.J. (1988). Extrathoracic and intrathoracic removal of O₃ in tidal-breathing humans. *J Appl. Physiol.*, 65, 393 - 400.
- Gill P.S., Graedel T.E. y Weschler C.J. (1983). Organic films on atmospheric aerosols particles, fog droplets, cloud droplets, raindrops and snow flakes. *Reviews of Geoph. and Space Phy.* 21(4), 903-920.
- Goings S.A., Kulle T.J., Bascom R., Sauder L.R., Green D.J., Heber J.R. y Clementee M.L. (1989). Effect of nitrogen dioxide exposure on susceptibility to influenza : a virus infection in health adults. *Am. Rev. Respir. Dis.* 139, 1075-1081.
- Goldberg E. D. (1985). *Black carbon in the environment: properties and distribution*. Environmental science and technology series. Nueva York, NY: John Wiley & Sons. (Metcalf R. L. y Stumm W., Eds.)
- Goto S., Kato Y., Orii A., Tanaka K., Hisamitsu Y. y Matsushita H. (1982). Daily variation of mutagenicities of airborne particulates. *J. Japan Soc. Air Pollut.* 17, 295 – 303.
- Gordon R.J. (1976). Distribution of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons throughout Los Angeles. *Environ. Sci. Technol.* 10, 370-373.
-

- Gordon R. J., Trivedi N. J., Singh B. P. y Ellis E. C. (1988). Characterization of aerosol organics by diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* 22, 672-677.
- Graedel T.E., Hawkins D.T. y Claxton L. (1986). Sources, occurrence and bioassay. En: *Atmospheric Chemical Compounds*. Academic Press, Orlando.
- Graham B., Guyon P., Taylor P.E., Artaxo P., Maenhaut W., Glovsky M.M., Flagan R.C. y Andreae M.O. (2003). Organic compounds present in the natural amazonian aerosol: characterization by gas chromatography – mass spectrometry. *J. Geoph. Res.* 108, No. D24, AAC 6-1 – AAC 6-13.
- Gray H.A., Cass G.R., Huntzicker J.J., Heyerdahl E.K., y Rau J.A. (1986). Characteristics of atmospheric organic and elemental carbon particle concentrations in Los Angeles. *Environ. Sci. Technol.* 20, 580 - 589.
- Grosjean D., Van Cauwenberghe k., Schmid J., Kelley P. y Pitts J.N. (1978). Identification of C3-C10 aliphatic dicarboxylic acids in airborne particulate matter. *Environ. Sci. Technol.* 12, 313-316.
- Grosjean D. (1984). Particulate carbon in Los Angeles air. *Sci. Total Environ.* 32, 133-145.
- Gundel L.A., Lee V.C., Manama K.R.R., Stevens R.K., Daisey J.M. (1995). Direct determination of the phase distributions of semi-volatile polycyclic aromatic hydrocarbons using annular denuders. *Atmos. Environ.*, 29, 14, 1719-1733.
- Grundy S.M. y Vega G.V. (1988). Plasma cholesterol responsiveness to saturated fatty acids. *Am. J. Clin. Nutr.* 47, 822-824.
- Gunstone F. (1996). Fatty acids – Nomenclature, structure, isolation and structure-determination, biosynthesis, and chemical synthesis. En: *Fatty acid and lipid chemistry*. Blackie Academic & Professional, Chapman & Hall. N.Y.
- Guo Z.G., Sheng L.F., Feng J.L. Y Fang M.F. (2003). Seasonal variation of solvent extractable organic compounds in the aerosols in Qingdao, China. *Atmos. Environ.* 37, 1825–1834.
- Hamilton R. S. y Mansfield T. A. (1991). Airborne particulate elemental carbon: its sources, transport and contribution to dark smoke and soiling. *Atmos. Environ.* 25A, 715-723.
- Hanh J. (1980). Organic constituents of natural aerosol. *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 338, 359.
- Hansen A. D. A. y Novakov T. (1989). Real-time measurements of the size fractionation of ambient black carbon aerosols at elevated humidities. *Aerosol Sci. Technol.* 10, 106-110.
- Hansen A. D. A. y Rosen H. (1990). Individual measurements of the emission factor of aerosol black carbon in automobile plumes. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 40, 1654-1657.
- Harrison R. M. y Kitto A.-M. N. (1992). Estimation of the rate constant for the reaction of acid sulphate aerosol with NH₃ gas from atmospheric measurements. *J. Atmos. Chem.* 15, 133-143.
- Hayatsu H., Arimoto S., Togawa K. y Makita M. (1981a). Inhibitory effect of the ether extract of human feces on activities of mutagens: inhibition by oleic and linoleic acids. *Mutat. Res.* 81, 287-293.
- Hayatsu H., Inoue K., Ohta H., Namba T., Togawa K., Hayatsu T., Makita M. y Wataya Y. (1981b). Inhibition of the mutagenicity of cooked-beef basic fraction by its acidic fraction. *Mutat. Res.* 9, 437-442.

-
- Hayatsu H., Hamasaki K., Togawa K., Arimoto S. y Negishi T. (1983). Antimutagenic activity in extracts of human feces. En: *Carcinogens and mutagens in the environment*. (Stich H.F. Ed.) Vol. 2, Naturally occurring compounds, CRC Press, Boca Ratón, Fl. 91 – 99.
- Hayatsu H., Arimoto S. y Negishi T. (1988). Dietary inhibitors of mutagenesis and carcinogenesis. *Mutat. Res.* 202, 429-446.
- Hering S. V. (1989). Air sampling instruments for evaluation of atmospheric contaminants. 7th ed. Cincinnati, OH: American Conference of Governmental Industrial Hygienists.
- Hildemann L. M., Cass G. R., Mazurek M. A. y Simoneit B. R. T. (1993). Mathematical modeling of urban organic aerosol: properties measured by high-resolution gas chromatography. *Environ. Sci. Technol.* 27, 2045-2055.
- Hildemann L. M., Klinedinst D. B., Klouda G. A., Currie L. A. y Cass G. R. (1994a). Sources of urban contemporary carbon aerosol. *Environ. Sci. Technol.* 28, 1565-1576.
- Hildemann L. M., Mazurek M. A., Cass G. R. y Simoneit B. R. T. (1994b). Seasonal trends in Los Angeles ambient organic aerosol observed by high-resolution gas chromatography. *Aerosol Sci. Technol.* 20, 303-317.
- Hidy G.M, Mueller P. K. y Tong E. (1978). Spatial and temporal distributions of airborne sulfate in parts of the United States. *Atmos. Environ.* 12, 735-752.
- Hileman B. (1981). Particulate matter: the inhalable variety. *Environ. Sci. Technol.* 15, 983-986.
- Hinds W. (1982). *Aerosol Technology. Properties, behavior and measurement of airborne particles*. Wiley-Interscience, Nueva York, 424 p.
- Holdgate M.W. (1979). *A perspective of environmental pollution*. Cambridge University Press. Cambridge.
- Hoppel W. A., Frick G. M. y Larson R. E. (1986). Effect of nonprecipitating clouds on the aerosol size distribution in the marine boundary layer. *Geophys. Res. Lett.* 13, 125-128.
- Hoppel W. A. y Frick G. M. (1990). Submicron aerosol size distributions measured over the tropical and South Pacific. *Atmos. Environ.* 24A, 645-659.
- Hoppel W. A., Frick G. M., Fitzgerald J. y Larson R. E. (1994). Marine boundary layer measurements of new particle formation and the effects nonprecipitating clouds have on aerosol size distribution. *J. Geophys. Res.* 99, 14443-14459.
- Hori Y., Nakamura K., Yamamoto M., Shimada K., Shibuya N., Yoshida K., Ogoshi K., Kinebuchi H. y Araki K. (1999). Geographical variations in the concentration of biliary free fatty acids with anti-mutagenic action. *Mutat. Res.* 444, 41-47.
- Horton H. R., Moran L.A., Ochs R.S., Rawn J.D., Scrimgeour K.G. (1995). *Bioquímica*. México, D.F, Prentice-Hall Hispanoamericana.
- Houck J.E., Chow J.C., Watson J.G., Simons C.A., Pritchett L.C., Goulet J.M. y Frazier C.A. (1989a). "Determination of Particle Size Distribution and Chemical Composition of Particulate Matter from Selected Sources in California." prepared for California Air Resources Board, Sacramento, CA, Contract # A6-165-32, by OMNI Environmental Services, Inc., Beaverton, OR.
-

-
- Houck J.E., Chow J.C. y Ahuja M.S. (1989b). "The Chemical and Size Characterization of Particulate Material Originating from Geological Sources in California," En: *Transactions: Receptor Models in Air Resources Management* (Watson J.G. Ed.), Air & Waste Management Assoc., Pittsburgh, PA, pp. 322-333.
- Houck J.E., Chow J.C. y Ahuja M.S. (1989c). "The Chemical Characterization of Agricultural Sources of PM10 Particles in the San Joaquin and Imperial Valleys of California," Document # 89-145.1, presented at the 82nd Annual Meeting (Anaheim, CA), Air Pollution Control Assoc., Pittsburgh, PA.
- Houck J.E., Goulet J.M., Chow J.C. y Watson J.G. (1989d). "Chemical Source Characterization of Residential Wood Combustion Emissions in Denver, Colorado; Bakersfield, California and Mammoth Lakes, California," Document # 89-95.1, presented at the 82nd Annual Meeting (Anaheim, CA), Air & Waste Management Assoc., Pittsburgh, PA.
- Houck J.E., Goulet J.M., Chow J.C., Watson J.G. y Pritchett L.C. (1989e). "Chemical Characterization of Emission Sources Contributing to Light Extinction," En: *Transactions: Visibility and Fine Particles* (Mathai C.V. Ed.), Air & Waste Management Assoc., Pittsburgh, PA, pp. 437-446.
- Huntzicker J. J., Cary R. A. y Ling C.-S. (1980). Neutralization of sulfuric acid aerosol by ammonia. *Environ. Sci. Technol.* 14, 819-824.
- Huntzicker J. J., Johnson R. L., Shah J. J. y Cary R. A. (1982). Analysis of organic and elemental carbon in ambient aerosols by a thermal-optical method. En: *Particulate carbon – atmospheric life cycle: proceedings of an international symposium* (G. T. Wolff y R. L. Klimisch Eds.); Octubre 1980; Warren, MI. Nueva York, NY: Plenum Press; pp. 79-88.
- ICRP (1994). International Commission on Radiological Protection. Human respiratory tract model for radiological protection: a report of a task group of the International Commission on Radiological Protection. Oxford, United Kingdom: Elsevier Science Ltd. (ICRP publication 66; *Annals of the ICRP*, 24, Nos. 1-3).
- IMP – Los Alamos (1994). Instituto Mexicano del Petróleo, Los Álamos Nacional Laboratory. Mexico City air quality research initiative, Vol. II – Problem definition, background, and summary of prior research. Mauzy A. (Ed).
- INEGI (2005). Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática. Estadísticas del medio ambiente del Distrito Federal y la Zona Metropolitana – 2002.
- Informe del Estado de la Calidad del Aire y Tendencias (2004). Zona Metropolitana del Valle de México, Sistema de Monitoreo Atmosférico, Secretaría de Medio Ambiente, Gobierno del Distrito Federal, p. 54.
- Iwado H., Naito M y Hayatsu H. (1991). Mutagenicity and antimutagenicity of air-borne particulates. *Mut. Res.* 246, 93 – 102.
- Iwado H., Koyano M., Goto S., Kira S. y Hayatsu H. (1994). Ubiquitous presence of mutagenic and antimutagenic components in air-borne particulates of two japanese cities. *Mut. Res.* 322, 329-339.
- Jacobson M.C., Hansson H.C., Noone K.J. y Charlson R.J. (2000). Organic atmospheric aerosols: review and state of the science. *Reviews of Geoph.* 38(2), 267-294.
-

-
- Japar S. M., Brachaczek W. W., Gorse R. A. Jr., Norbeck J. M. y Pierson W. R. (1986). The contribution of elemental carbon to the optical properties of rural atmospheric aerosols. *Atmos. Environ.* 20, 1281-1289.
- Jáuregui (2000). El clima de la Ciudad de México. 1a. Ed. México D.F. Plaza y Valdéz Ed. 129 p.
- Jensen P. A. y O'Brien D. (1993). Industrial hygiene. In: Willeke, K.; Baron, P. A., eds. *Aerosol measurement: principles, techniques, and applications*. New York, NY: Van Nostrand Reinhold; pp. 537-559.
- John W., Hering S., Reischl G., Sasaki G. y Goren S. (1983a). Characteristics of nucleopore filters with large pore size – I, physical properties. *Atmos. Environ.* 17, 373-382.
- John W., Hering S., Reischl G., Sasaki G. y Goren S. (1983b). Characteristics of nucleopore filters with large pore size – II, filtration properties. *Atmos. Environ.* 17, 115-120.
- John W., Wall S. M., Ondo J. L. y Wong H. C. (1986). Acidic aerosol concentrations and size distributions in California. In: *Aerosols: formation and reactivity, proceedings of the second international aerosol conference; September; Berlin, Federal Republic of Germany*. Oxford, United Kingdom: Pergamon Press; pp. 25-28.
- John W., Wall S. M., Ondo J. L. y Winklmayr W. (1990). Modes in the size distributions of atmospheric inorganic aerosol. *Atmos. Environ.* 24, 2349-2359.
- Johnson R. L., Shah J. J., Cary R. A. y Huntzicker J. J. (1981). An automated thermal-optical method for the analysis of carbonaceous aerosol. En: *Atmospheric aerosol: source/air quality relationships* (Macias E. S. y Hopke P. K., Eds.), based on a symposium jointly sponsored by the Divisions of Nuclear Chemistry and Technology at the 180th national meeting of the American Chemical Society; Las Vegas, NV. Washington, DC: American Chemical Society; pp. 223-233. (Comstock M. J. (Ed. ACS symposium series: 167).
- Junge C.E. (1963). Air chemistry and radioactivity. *International Geophysics, Series* (J. VanMieghem Ed.) Academic Press, Nueva York y Londres, Vol. 4.
- Junge C. E. (1977). Basic considerations about trace constituents in the atmosphere as related to the fate of global pollutants. En: *Fate of pollutants in the air and water environments: part I, mechanism of interaction between environments and mathematical modeling and the physical fate of pollutants, papers from the 165th National American Chemical Society Meeting, April 1975* (I. H. Suffeted, Ed.) Wiley, Filadelfia, Nueva York, pp. 7-25. (*Advances in environmental science and technology*, vol. 8).
- Kamens R. M., Jeffries H. E., Gery M. W., Wiener R. W., Sexton K. G. y Howe G. B. (1981). The impact of α -pinene on urban smog formation: an outdoor smog chamber study. *Atmos. Environ.* 15, 969-981.
- Kamens R.M., Guo J., Guo Z. y Stephen R.M. (1990). PAH degradation by heterogeneous reactions with N_2O_5 on atmospheric particles. *Atmos. Environ.* 24A, 1161-1173.
- Kao A.S. y Friedlander S.K. (1995). Frequency distributions of PM_{10} chemical components an their sources. *Environ. Sci. Technol.* 29, 19-28.
- Kawamura K. y Kaplan I.R. (1987). Motor exhaust emissions as a primary source for dicarboxylic acids in the Los Angeles ambient air. *Environ. Sci. Technol.* 21, 105-110.
-

- Kawamura K., Semeré R., Imai Y. Fujii Y. y Hayashi M. (1996a). Water soluble dicarboxylic acids and related compounds in Antarctic aerosols. *J. of Geoph. Res.* *101*, 18721 – 18728.
- Kawamura K., Kasukabe H. y Barrie L.A. (1996b). Sources and reaction pathways of dicarboxylic acids, ketoacids and dicarbonyls in arctic aerosols: one year of observations. *Atmos. Environ.* *30*, 1709-1722.
- Kim Y. P., Seinfeld J. H. y Saxena P. (1993). Atmospheric gas-aerosol equilibrium: I. thermodynamic model. *Aerosol Sci. Technol.* *19*, 157-181.
- Korc M.E. (2000). Calidad del aire y su impacto en la salud en América Latina y el Caribe. En: *Tema I. Gestión de la calidad del aire. CEPAL – Serie Seminarios y conferencias No. 9*, 15-22.
- Koutrakis P., Wolfson J. M., Spengler J. D., Stern B. y Franklin C. A. (1989). Equilibrium size of atmospheric aerosol sulfates as a function of the relative humidity. *J. Geophys. Res.* *94*, 6442-6448.
- Kubátová A., Vermeylen R., Claeys M., Cafmeyer J., Maenhaut W., Roberts G. y Artaxo P. (2000). Carbonaceous aerosol characterization in the Amazon Basin, Brazil: novel dicarboxylic acids and related compounds. *Atmos. Environ.* *34*, 5037–5051.
- Kuljukka T. y Vaaranrinta R. (1996). Exposure to PAH compounds among cokery workers in the oil shale industry. *Environ. Health Perspect.* *104*, suppl. 3, 539-541.
- Kuo C., Chen H. y Lin S. (2003). Trace determination of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons using liquid chromatography with on-line electrochemical reduction and fluorescent detection. *Anal. Chim. Acta.* *428*, 219-228.
- Lamb B., Guenther A., Gay D. y Westberg H. (1987). A national inventory of biogenic hydrocarbon emissions. *Atmos. Environ.* *21*, 1695-1705.
- Lang Q., Zhang Q. Y Jaffé R. (2002). Organic aerosols in the Miami area, USA: temporal variability of atmospheric particles and wet/dry deposition. *Chemosphere.* *47*, 427-441.
- Latif M.T. y Brimblecombe P. (2004). Surfactants in atmospheric aerosols. *Environ. Sci. Technol.* *38*, 6501-6506.
- Lee C.S.F., Pierson R.W. y Ezike J. (1980). The problem of PAHs degradation during filter collection of airborne particulates: an evaluation of several commonly used filter media. En: *Polynuclear aromatic hydrocarbons : chemistry and biological effects* (A. Bjorseth y A.J. Dennis, Eds.) Battelle Press, Columbus, pp. 543-563.
- Lee R.J., Spitzig W.A., Kelly J.F. y Fisher R.M. (1981). Quantitative Metallography by Computer Controlled Scanning Electron Microscopy. *J. Metals.* *33*, 3.
- Leuenberger C., Czucswa J., Heyerdhal E. y Giger W. (1988). Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban rain, snow and fog. *Atmos. Environ.* *22*, 695-705.
- Lewtas J. (1993). Complex mixtures of air pollutants-characterizing the cancer risk of polycyclic organic matter. *Environ. Health Perspectives.* *100*, 211-218.
- Lezama J.L. (2000). Aire dividido, crítica a la política del aire en el valle de México. Colegio de México. México.
- Ligocki M. P. y Pankow J. F. (1989). Measurements of the gas/particle distributions of atmospheric organic compounds. *Environ. Sci. Technol.* *23*, 75-83.

- Limbeck A. y Puxbaum H. (1999). Organic acids in continental background aerosols. *Atmos. Environ.* **33**, 1847-1852.
- Lin J.-M., Fang G.-C., Holsen T.M. y Noll K.E. (1993). A comparison of dry deposition modeled from size distribution data and measured with a smooth surface for total particle mass, lead and calcium in Chicago. *Atmos. Environ.* **27A**, 1131-1138.
- Lindskog Å., Brorström-Lundén E. y Sjödin A. (1985). Transformation of reactive PAH on particles by exposure to oxidized nitrogen compounds and ozone. *Environ. Int.* **11**, 125-130.
- Lioy P. J. y Daisey J. M. (1986). Airborne toxic elements and organic substances. *Environ. Sci. Technol.* **20**, 8-14.
- Lioy P.J., Waldman J.M., Buckley T., Butler J. y Pietarinen C. (1990). The personal, indoor and outdoor concentrations of PM-10 measured in an industrial community during the Winter. *Atmos. Environ.* **24B**: 57-66.
- Lippmann M. (1989). Size-selective health hazard sampling. En: *Air sampling instruments for evaluation of atmospheric contaminants* (S.V. Hering, Ed.) American Conference of Governmental Industrial Hygienists, Seventh edition, Ohio, pp. 163-198.
- Lippmann M. y Chan T. L. (1979). Cyclone sampler performance. *Staub Reinhalt. Luft* **39**, 7-11.
- Liu B. Y. H., ed. (1976). *Fine particles: aerosol generation, measurement, sampling, and analysis*. Nueva York, NY: Academic Press, Inc.
- Lodge J.P. Jr., Waggoner A.P., Klodt D.T. y Crain C.N. (1981). Non-health effects of airborne particulate matter. *Atmos. Environ.* **15**, 431-482.
- Loomis D.P., Borja-Aburto V.H., Bangdiwala S. y Shy C. (1996). *Ozone exposure and daily mortality in Mexico City: a time series analysis*. Cambridge, Health Effects Institute.
- Loomis D.P., Castillejos M., Gold D.R., McDonnell W. y Borja-Aburto V.H. (1999). Air pollution and infant mortality in Mexico city. *Epidemiology* **10**, 118-123.
- Lundgren D. A., Lippmann M., Harris F. S. Jr., Clark W. E., Marlow W. H. y Durham M. D., eds. (1979) *Aerosol measurement: [papers from a workshop]; March 1976; Gainesville, FL. Gainesville, FL: University Presses of Florida.*
- Lyll R.J., Hooper M.A. y Mainwaring S.J. (1988). Polycyclic aromatic hydrocarbons in the Latrobe Valley. *Atmos. Environ.* **2**, 2549-2555.
- Marr L.C., Grogan L.A., Worhrnshimmel H., Molina L.T., Molina M.J., Smith T.J. y Garshick E. (2004). Vehicle traffic as a source of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons exposure in Mexico city. *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 2584-2592.
- Marr L.C., Dzepina K., Jimenez J.L., Reisen F., Bethel 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.* **6**, 1733-1745.
- Marty J.C., Saliot A., Buat-Menard P., Chesselet R. Y Hunter K.A. (1979). Relationship between the lipid compositions of marine aerosols, the sea surface microlayer, and subsurface water. *J. Geoph. Res.* **84**, 5707-5716.

- Mass M.J., Marr C.M. y Mumford J.L. (1987). Preneoplastic transformation of respiratory epithelial cells by complex organic mixtures in a clonal assay. En: *Health and environmental research on complex organic mixtures* (R.H. Gray, E.K.Chess, P.J. Mellinger, R.G. Riley y D.L. Springer, Eds.). 24th Hanford Life Science Symposium, CONF. 851027 pp. 317-327.
- Masters G.M. (1991). Introduction to environmental engineering and science. Prentice Hall, Englewood Cliffs. N.J.
- Mauderly J.L. (1996). Current concepts on airborne particles and health. En: *Riesgos ambientales para la salud en la Ciudad de México* (O.R. Serrano y G.P. Rodríguez, Eds.). Programa Universitario del Medio Ambiente, UNAM, México, D.F., pp.46-56.
- May W.E., Benner B.A., Wie S.A. Jr., Schuetzle D. y Lewtas J. (1992). Standard reference materials for chemical and biological studies of complex environmental samples. *Mutat. Res.* 276, 11-22.
- Mazurek M.A., Simoneit B.R.T., Cass G.R. y Gray H.A. (1987). Quantitative High-Resolution Gas Chromatography and High-Resolution Gas Chromatography/Mass Spectrometry Analyses of Carbonaceous Fine Aerosol Particles. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 29, 119-139.
- Mazurek M.A., Cass G.R. y Simoneit B.R.T. (1989). Interpretation of high-resolution gas chromatography / mass spectrometry data acquired from atmospheric organic aerosol samples. *Aerosol Sci. Technol.* 10, 408-420.
- Mazurek M.A., Cass G.R. y Simoneit B.R.T. (1991). Biological Input to Visibility-Reducing Aerosol Particles in the Remote Arid Southwestern United States. *Environ. Sci. Technol.* 25, 684-694.
- Mazurek M., Masonjones M.C., Masonjones H.D., Salmon L.G., Cass G.R., Hallock K.A. y Leitch M. (1997). Visibility-reducing organic aerosols in the vicinity of Grand Canyon National Park: properties observed by high-resolution gas chromatography. *J. of Geoph. Res.* 102D, 3779-3793.
- McDow S.R., Giger W., Burtscher H., Schmidt-Ott A. y Siegmann H.C. (1990). Polycyclic hydrocarbons and combustion aerosol photoemission. *Atmos. Environ.* 24A, 2911-2916.
- McMurry P. H. y Wilson J. C. (1983). Droplet phase (heterogeneous) and gas phase (homogeneous) contributions to secondary ambient aerosol formation as functions of relative humidity. *J. Geophys. Res.* 88, 5101-5108.
- McMurry P.H., Litchy M., Huang P.-F., Cai X., Turpin B.J., Dick W. y Hanson A. (1996). Elemental composition and morphology of individual particles separated by size and hygroscopicity with the TDMA. *Atmos. Environ.* 30, 101-108.
- McMurry P. H. y Stolzenburg M. R. (1989). On the sensitivity of particle size to relative humidity for Los Angeles aerosols. *Atmos. Environ.* 23, 497-507.
- McMurry P. H. y Zhang X. Q. (1989). Size distributions of ambient organic and elemental carbon. *Aerosol Sci. Technol.* 10, 430-437.
- McVeety B.D. y Hites R.A. (1988). Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to water surfaces: a mass balance approach. *Atmos. Environ.* 22, 511-536.
- Meng Z. y Seinfeld J. H. (1994). On the source of the submicrometer droplet mode of urban and regional aerosols. *Aerosol Sci. Technol.* 20, 253-265.

- Miller J.C. y Miller J.N. (1993). *Statistics for analytical chemistry*. 3a. Ed., Ellis Horwood PTR, Prentice Hall, Nueva York, 233 p.
- Miller F. J., Gardner D. E., Graham J. A., Lee R. E. Jr., Wilson W. E. y Bachmann J. D. (1979). Size considerations for establishing a standard for inhalable particles. *J. Air Pollut. Control Assoc.* 29: 610-615.
- Miller F.J., Overton J.H., Kimbell J.S. y Russell M.I. (1993). Regional respiratory tract absorption of inhaled reactive gases. En: *Toxicology of the lung*. Gardner D.E., Crapo J.D. y McClellan R.O. (Eds.) N.Y. Raven Press. 485 - 525.
- Miranda J., Morales J.R., Cahill T.A. Aldape F. y Flores J. (1992). A study of elemental contents in atmospheric aerosol in Mexico City. *Atmósfera* 5, 95-108.
- Monografías (2006). Trabajos sobre calidad del aire. <http://www.monografias.com/trabajos/aire/aire.shtml>
- Montañez R.A. y García-García F. (1993). Some urban and meteorological effects on the production of cloud condensation nuclei in Mexico City. *Atmósfera* 6, 39-49.
- Moolgolkar S.H., Luebeck E.G., Hall T.A. y Anderson E.L. (1995). Air pollution and daily mortality in Philadelphia. *Epidemiology*. 6, 476-484.
- Moolgolkar S.H. y Luebeck E.G. (1996). Particulate air pollution and mortality: a critical review of the evidence. *Epidemiology*. 7, 420-428.
- Moyano E. y Galceran E. (1997). Determination of oxy-, nitro-, and hydroxyl- polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric aerosols samples. *Química Analítica*. 17, 159-164.
- Mueller P. K., Fung K. K., Heisler S. L., Grosjean D. y Hidy G. M. (1982). Atmospheric particulate carbon observations in urban and rural areas of the United States. En: *Particulate carbon: atmospheric life cycle*. Proceedings of an international symposium (G. T. Wolff y R. L. Klimisch, Eds.) Octubre 1980, Warren MI. Nueva York, NY, Plenum Press, pp. 343-370.
- Mylonas D. T., Allen D. T., Ehrman S. H. y Pratsinis S. E. (1991). The sources and size distributions of organonitrates in Los Angeles aerosol. *Atmos. Environ.* 25A, 2855-2861.
- Nader J.S. (1958). Dust retention efficiencies of dustfall collectors. *JAPCA* 8, 35-39.
- Nardini B. y Clonfero E. (1992). Mutagens in urban air particulate. *Mutagenesis*. 7, 421 - 425.
- Nawar W. W. (1985). Cap. 4. Lipids. En: *Food Chemistry*. (Ed. Owen R. Fennema). Marcel Dekker, Inc. NY., p. 139-244.
- Natusch y Tomkins (1978).
- NOM-020-SSA1-1993. Norma Oficial Mexicana. Secretaría de Salud. Diario Oficial de la Federación, CDXCV 16, 18 de enero de 1994, México.
- NOM-021-SSA1-1993. Norma Oficial Mexicana. Secretaría de Salud. Diario Oficial de la Federación, CDXCV 16, 23 de diciembre de 1994, México.
- NOM-022-SSA1-1993. Norma Oficial Mexicana. Secretaría de Salud. Diario Oficial de la Federación, CDXCV 16, 23 de diciembre de 1994, México.
- NOM-023-SSA1-1993. Norma Oficial Mexicana. Secretaría de Salud. Diario Oficial de la Federación, CDXCV 16, 23 de diciembre de 1994, México.

-
- NOM-024-SSA1-1993. Norma Oficial Mexicana. Secretaría de Salud. Diario Oficial de la Federación, CDXCV 16, 23 de diciembre de 1994, México, pp. 56-59.
- NOM-025-SSA1-1993. Norma Oficial Mexicana. Secretaría de Salud. Diario Oficial de la Federación, CDXCV 16, 23 dic.-1994, México, pp. 59-62.
- NOM-026-SSA1-1993. Norma Oficial Mexicana. Secretaría de Salud. Diario Oficial de la Federación, CDXCV 16, 23 de diciembre de 1994.
- NOM-035-ECOL-93. Norma Oficial Mexicana. Instituto Nacional de Ecología. Diario Oficial de la Federación, CDXCV 16, 18 de octubre de 1993. México, pp. 17.
- Novakov T. (1984). The role of soot and primary oxidants in the atmospheric chemistry. *Sci. Total Environ.* 36, 1-10.
- Novakov T. y Penner J. E. (1993). Large contribution of organic aerosols to cloud-condensation-nuclei concentrations. *Nature (London)* 365, 823-826.
- Nunes T. V. y Pio C. A. (1993). Carbonaceous aerosols in industrial and coastal atmospheres. *Atmos. Environ.* 27A, 1339-1346.
- Oberdörster G., Ferin J., Gelein R., Soderholm S.C. y Finkelstein J. (1992). Role of the alveolar macrophage in lung injury: studies with ultrafine particles. *Environ Health Perspect.* 97, 193 – 199.
- Oberdörster G., Gelein R.M., Ferin J. y Weiss B. (1995). Association of particulate air pollution and acute mortality: Involvement of ultrafine particles?. En: *Proceedings of the colloquium on particulate air pollution and human mortality and morbidity* (R.F. Phalen y D.V. Bates, Eds.). Enero 1994, Irvine C.A. *Inhal. Toxicol.* 7, 111-124.
- Oberdörster G. (1997). Pulmonary carcinogenicity of inhaled particles and the maximum tolerate dose. *Environ. Health Perspect.* 105, suppl. 5, 1347-1356.
- O'Dowd C.D., Facchini M.C., Cavalli F., Ceburnis D., Mircea M., Decesari S., Fuzzi S., Yoon Y.J. y Putaud J. (2004). Biogenicall driven organic contribution to marine aerosol. *Nature.* 431, 676 - 680.
- Ogden T. L. (1992) Inhalable and respirable dust - moving from aerosol science to legislation. *J. Aerosol Sci.* 23 (suppl. 1), S445-S448.
- Olaiz F.G. (1998). Patrones de exposición a PM10 y ozono en una cohorte de niños escolares de la Ciudad de México. Consejo de Estudios para la Restauración y Valoración Ambiental. Tomo II : salud México. Secretaría del Medio Ambiente. Dirección General de Planeación y Política Ambiental, Conserva., D.F, SMA, p.1-74.
- OMS (1997). Salud y ambiente en el desarrollo sostenible, WHO/EHG/97.8.
- OPS (2005). Organización Panamericana de la Salud. Evaluación de los efectos de la contaminación del aire en la salud de América latina y el Caribe.
- Osornio-Vargas A.R., Bonner J.C., Alfaro-Moreno E., Martínez L., García-Cuellar C., Ponce-de-León R.S., Miranda J. y Rosas I. (2003). Proimflammatory and cytotoxic effects of Mexico City air pollution particulate matter in vitro are dependent on particle size and composition. *Environmental Health Perspectives*; 111, No. 10, 1289-1293.
-

- Otani Y. y Wang C. S. (1984). Growth and deposition of saline droplets covered with a monolayer of surfactant. *Aerosol Sci. Technol.* 3, 155-166.
- Pandis S. N., Paulson S. E., Seinfeld J. H. y Flagan R. C. (1991). Aerosol formation in the photooxidation of isoprene and α -pinene. *Atmos. Environ.* 25A, 997-1008.
- Pandis S. N., Wexler A. S. y Seinfeld J. H. (1993). Secondary organic aerosol formation and transport—II. Predicting the ambient secondary organic aerosol size distribution. *Atmos. Environ.* 27A, 2403-2416.
- Pankow J. F. (1987). Review and comparative analysis of the theories on partitioning between the gas and aerosol particulate phases in the atmosphere. *Atmos. Environ.* 21, 2275-2283.
- Pankow J. F. (1994a). An absorption model of gas/particle partitioning of organic compounds in the atmosphere. *Atmos. Environ.* 28, 185-188.
- Pankow J. F. (1994b). An absorption model of the gas/aerosol partitioning involved in the formation of secondary organic aerosol. *Atmos. Environ.* 28, 189-193.
- Parmar S. S. y Grosjean D. (1990). Laboratory tests of KI and alkaline annular denuders. *Atmos. Environ. Parte A*, 24, 2695-2698.
- Phalen R. F., Stuart B. O. y Lioy P. J. (1988). Rationale for and implications of particle size-selective sampling. In: *Advances in air sampling: [papers from the ACGIH symposium]; February 1987; Pacific Grove, CA. Chelsea, MI: Lewis Publishers, Inc.; p. 6. (Industrial hygiene science series).*
- Pickle T., Allen D. T. y Pratsinis S. E. (1990). The sources and size distributions of aliphatic and carbonyl carbon in Los Angeles aerosol. *Atmos. Environ.* 24A, 2221-2228.
- Pinnick R. G., Fernandez G., Martinez-Andazola E., Hinds B. D., Hansen A. D. A. y Fuller K. (1993). Aerosol in the arid southwestern United States: measurements of mass loading, volatility, size distribution, absorption characteristics, black carbon content, and vertical structure to 7 km above sea level. *J. Geophys. Res. (Atmos.)* 98, 2651-2666.
- Pio et al. (2001).
- Pistikopoulos P., Worthman H.M., Gomes L., Masclat-Beyne S., Bon Nguyen E., Masclat P.A. y Mouvier G. (1990). Mechanisms of formation of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in relation to the particle size distribution: effects on meso-scale transport. *Atmos. Environ.* 24A, 2573-2584.
- Ponciano R.G. (1996). Cáncer pulmonar y contaminación atmosférica. Existe una asociación?. En: *Riesgos ambientales para la salud en la Ciudad de México* (O.R. Serrano y R.G. Ponciano, Eds.) Programa Universitario del Medio Ambiente, UNAM, México, D.F., pp. 127-171.
- Pope C.A.III., Schwartz J. y Ransom M.R. (1992). Daily mortality in PM₁₀ pollution in Utah Valley. *Arch. Environ. Health* 47, 211-217.
- Pope C.A. y Kanner E.R. (1993). Acute effects of PM₁₀ pollution on pulmonary function of smokers with mild to moderate chronic obstructive pulmonary disease. *Am. Rev. Respir. Dis.* 147, 1336-1340.
- Pope C.A.III., Thun M.J., Namboodiri M.M., Dockery D.W., Evans J.S., Speizer F.E. y Heath C.W. (1995). Particulate air pollution as a predictor of mortality in a prospective study of US adults. *Amer. J. Resp. Crit. Care Med.* 151, 669-674.

-
- Pratsinis S., Ellis E. C., Novakov T. y Friedlander S. K. (1984). The carbon containing component of the Los Angeles aerosol: source apportionment and contributions to the visibility budget. *J. Air Pollut. Control Assoc.* **34**, 643-650.
- Pratsinis S. E., Zeldin M. D. y Ellis E. C. (1988). Source resolution of the fine carbonaceous aerosol by principal component-stepwise regression analysis. *Environ. Sci. Technol.* **22**, 212-216.
- Proaire (2002). Programa para mejorar la calidad del aire de la zona metropolitana del valle de México 2002 – 2010. Comisión Ambiental Metropolitana, Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, Secretaría de Salud, Gobierno de Distrito Federal y Gobierno del Estado de México.
- Ralph M.O. y Barrett C.F. (1984). A wind tunnel study of the efficiency of three deposits gauges. Report No. LR 499, Warren Spring Laboratory, Stevenage, U.K.
- Rau J. A. (1989). Composition and size distribution of residential wood smoke particles. *Aerosol Sci. Technol.* **10**, 181-192.
- Ravishankara A.R. (1997). Heterogeneous and multiphase chemistry in the troposphere. *Science.* **276**, 1058-1065.
- 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.
- Reist P. C. (1984). Introduction to aerosol science. Nueva York, NY: Macmillan Publishing Company.
- Reist P. C. (1993). *Aerosol Science and Technology*. Mc Graw Hill, 2ª. Ed. Nueva York, 379 p.
- Rivero S.O., Ponciano R.G. y Fortoul T.I. (1993). Contaminación atmosférica y enfermedad respiratoria. Fondo de Cultura Económica, SSA, UNAM, México.
- Rogge W.F. (1993). Molecular tracers for sources of atmospheric carbon particles: measurements and model predictions. Ph.D. Thesis, California Institute of Technology, Pasadena.
- Rogge W. F., Hildemann L. M., Mazurek M. A., Cass G. R. y Simoneit B. R. T. (1991). Sources of fine organic aerosol. 1. Charbroilers and meat cooking operations. *Environ. Sci. Technol.* **25**, 1112-1125.
- Rogge W.F., Mazurek M.A., Hildemann L.M., Cass G.R. y Simoneit B.R.T. (1993a). Quantification of urban organic aerosols at molecular level: identification, abundance and seasonal variation. *Atmos. Environ.* **27A**, 1309-1330.
- 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.
- Rogge W. F., Hildemann L. M., Mazurek M. A., Cass G. R. y Simoneit B. R. T. (1993c). Sources of fine organic aerosol. 3. Road dust, tire debris, and organometallic brake lining dust: roads as sources and sinks. *Environ. Sci. Technol.* **27**, 1892-1904.
- Rogge W. F., Hildemann L. M., Mazurek M. A., Cass G. R. y Simoneit B. R. T. (1993d). Sources of fine organic aerosol. 4. Particulate abrasion products from leaf surfaces of urban plants. *Environ. Sci. Technol.* **27**, 2700-2711.
- Rogge W. F., Hildemann L. M., Mazurek M. A., Cass G. R. y Simoneit B. R. T. (1994). Sources of fine organic aerosol. 6. Cigarette smoke in the urban atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* **28**, 1375-1386.
-

- Romieu I., Meneses F., Ruíz S., Sierra J.J., Huerta J., White M.C. y Etzel R.A. (1996). Effects of air pollution on the respiratory health of asthmatic children living in Mexico City. *Am. J. Respir. Crit. Care Med.* 154, 300-307.
- Rood M.J., Larson T.V., Covert D.S. y Ahlquist N.C. (1987). Hygroscopy properties of atmospheric aerosol in Riverside, California. *Tellus* 39B, 383-397.
- Rubel G. O. y Dentry J. W. (1984). Measurement of the kinetics of solution droplets in the presence of adsorbed monolayers: determination of water accommodation coefficients. *J. Phys. Chem.* 88, 3142-3148.
- Ruíz-Suárez L.G., Amador-Muñoz O., Hernández-Solís J.M., Montero M., Andraca-Ayala G.L., Munive-Colín Z. y Villalobos-Pietrini R. (2000). Organic compounds in Mexico City aerosols. Eight International Conference on Air Pollution. *Air Pollution VIII*, pp. 731-740.
- Russell L.M., Maria S.F. y Myneni S.C.B. (2002). Mapping organic coatings on atmospheric particles. *Geoph. Res. Lett.* doi:1029/2002 GLO14874.
- Salazar S., Lemoyne L. y Rosas I. (1992). Preliminary results of size distribution airborne particles in Mexico City. *Water, Air, Soil Pollut.* 64, 649-658.
- Saldarriaga H., Villalobos R., Solano G., Amador O., Gaspariano R., Palma R. y Munive Z. (2008). Aliphatic, polycyclic aromatic hydrocarbons and nitrated-polycyclic aromatic hydrocarbons in PM₁₀ in Southwestern Mexico City. *Polycyclic aromatic compounds*, 28, 1-20. DOI: 10.1080/10406630802373822
- Samet J. y Nero V.A. (1989). Indoor radon and lung cancer. *N. Engl. J. Cancer.* 320, 391-394.
- Sandberg J.S., Levaggi D.A., DeMandel R.E. y Siu W. (1976). Sulfate and nitrate particulates as related to SO₂ and NO_x gases and emissions. *JAPCA* 26, 559-564.
- Sawicki E. (1985). *Polynuclear Aromatic Hydrocarbons: Mechanisms, Methods and Metabolism*; Battelle Press, Columbus, pp 1-47.
- Saxena P., Hudischewskyj A.B., Seigneur C. y Seinfeld J.H. (1986). A comparative study of equilibrium approaches to the chemical characterization of secondary aerosols. *Atmos. Environ.* 20, 1471-1483.
- Saxena P., Hildemann L. M., McMurry P. H. y Seinfeld J. H. (1995). Organics alter hygroscopic behavior of atmospheric particles. *J. Geophys. Res.* 100, 18755-18770.
- Saxena P. y Hildemann L.M. (1996). Water-soluble organics in atmospheric particles: a critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds. *J. Atmos. Chem.* 24, 57-109.
- Schauer J.J., Rogge W.F., Hildemann L.M., Mazurek M.A. y Cass G.R. (1996). Source Apportionment of Airborne Particulate Matter Using Organic Compounds as Tracers. *Atmos. Environ.* 30, 3837-3855.
- Schauer et al. (1999).
- Schuetzle D. y Lewtas J. (1986). Bioassay-Directed Chemical Analysis in Environmental Research. *Anal. Chem.*, 58, 1060A-1075A.
- Schwartz J. (1991a). Particulate air pollution and daily mortality: a synthesis. *Public Health Rev.* 19, 39-60.
- Schwartz J. (1991b). Particulate air pollution and daily mortality in Detroit. *Environ. Res.* 56, 204-213.

- Schwartz J. y Dockery D.W. (1992a). Particulate air pollution and daily mortality in Steubenville, Ohio. *Am. J. Epidemiol.* *135*, 12-19.
- Schwartz J. y Dockery D.W. (1992b). Increased mortality in Philadelphia associated with daily air pollution concentration. *Am. Rev. Respir. Dis.* *145*, 600-604.
- Scrimgeour C. (2005). Chemistry of fatty acids. En: Bailey's industrial oil and fat products. (Fereidoon S., Ed). John Wiley and Sons. Scottish Crop Research Institute. Dundee, Scotland. pp. 1-44.
- Seaton A., NaNee W., Donaldson K. y Godden D. (1995). Particulate air pollution and acute health effects. *Lancet* *345*, 176-178.
- Seemayer N.H., Hadnagy W. y R. Tomingas. (1987). Mutagenic and carcinogenic effects of airborne particulate matter from polluted areas on human and rodent tissue cultures. En: *Advances in Aerobiology* (G. Boehm y R.M. Leuschner, Eds.) Birkäuser Verlag, Basilea, pp. 231-234.
- Seidl W. (2000). Model for a surface film of fatty acids on rain water and aerosol particles. *Atmos. Environ.* *34*, 4917-4932.
- Seidl W. y Hanel G. (1983). Surface-active substances on rain-water and atmospheric particles. *Pure Appl. Geoph.* *121*, 1077-1093.
- SETRAVI (2006). Secretaria de Transporte y Vialidad. <http://www.setravi.df.gob.mx>
- Shah J. J., Johnson R. L., Heyerdahl E. K. y Huntzicker J. J. (1986). Carbonaceous aerosol at urban and rural sites in the United States. *J. Air Pollut. Control Assoc.* *36*, 254-257.
- Shauna H. (1985). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH's) En: *Fundamentals of aquatic toxicology*, (J.M. Neff, G.M. Rand y S.R. Petrocelli, Eds.) Hemisphere Publ., cap. 14, pp. 416-454.
- Sheffield A.E. y Gordon G.E. (1985). Variability of Compositions of Particles Released by Coal-Fired Power Plants, presented at the National Meeting, American Chemical Society, Fuel Chemistry, Miami Beach, FL. American Chemical Society, Washington, DC.
- Shewfelt R.L. (1981). Fish muscle lipolysis – A review. *J. Food Biochem.* *5*, 79-100.
- Sierra M.R., Rosazza N.G., Préndez M. (2005). Polycyclic aromatic hydrocarbons and their molecular diagnostic ratios in urban atmospheric respirable particulate matter. *Atmos. Res.*, *75*, 4, 267-281.
- SIMAT (2006). La calidad del aire en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México 1986-2005, 20 años de monitoreo atmosférico. Sistema de Monitoreo Atmosférico. México.
- Simoneit B.R.T. (1978). In chemical oceanography (Riley J.P., Chester R, Eds.) Academic Press, Londres, 7, pp 233-311.
- Simoneit B.R.T. (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.
- Simoneit B.R.T. (1986). Characterization of organic constituents in aerosols in relation to their origin and transport. *International J. of Environ. and Anal. Chem.* *23*, 207-237.
- 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. Chem.* *8*, 251-275.

- Simoneit B.R.T. y Mazurek D.A. (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.
- Simoneit B.R.T., Cox R.E., Standley L.J. (1988). Organic matter of the troposphere—IV. Lipids in harmattan aerosols of Nigeria. *Atmos. Environ.*, 22, 5, 983-1004.
- Simoneit B.R.T., Sheng G., Chen X., Fu J., Zhang J. y Xu Y. (1991). Molecular Marker Study of Extractable Organic Matter in Aerosols from Urban Areas of China,” *Atmos. Environ.* 25A, 2111-2129.
- Sloane C. S., Watson J., Chow J., Pritchett L., Richards L. W. (1991). Size-segregated fine particle measurements by chemical species and their impact on visibility impairment in Denver. *Atmos. Environ.* 25A, 1013-1024.
- Soderholm S. C. (1989). Proposed international conventions for particle size-selective sampling. *Ann. Occup. Hyg.* 33, 301-320.
- Spiro T.G. y Stigliani W.M. (2005). *Química medioambiental*. 2da. Ed. Pearson-Prentice Hall. 520 p.
- Standley L.J. y Simoneit B.R.T. (1987). Characterization of extractable plant resin, and thermally matured components in smoke particles from prescribed burns. *Environ. Sci. Technol.* 21, 163-169.
- Stelson A. W. y Seinfeld J. H. (1982a). Relative humidity and temperature dependence of the ammonium nitrate dissociation constant. *Atmos. Environ.* 16, 983-992.
- Stelson A. W. y Seinfeld J. H. (1982b). Relative humidity and pH dependence of the vapor pressure of ammonium nitrate-nitric acid solutions at 25° C. *Atmos. Environ.* 16, 993-1000.
- Stevens R. K., Dzubay T. G., Lewis C. W. y Shaw R. W. Jr. (1984). Source apportionment methods applied to the determination of the origin of ambient aerosols that affect visibility in forested areas. *Atmos. Environ.* 18, 261-272.
- Stockham J.S., Radner S. y Grove E. (1966). The variability of dustfall analysis due to the container and the collected fluid. *JAPCA* 16, 263.
- 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.
- Tabazadeh A. (2005). Organic aggregate formation in aerosols and its impact on the physicochemical properties of atmospheric particles. *Atmos. Environ.* 39, 5472-5480.
- Talaska G., Underwood P., Maier A., Lewtas J., Rothman N. y Jaeger M. (1996). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), nitro-pahs and related environmental compounds: biological markers of exposure and effects. *Environ. Health Perspect.* 104, suppl. 5, 901-906.
- Talcott R.E. y Harger W. (1980). Airborne mutagens extracted from particles of respirable size. *Mutat. Res.* 79, 177-180.
- Tervahattu H., Juhanoja J., Vaida V., Tuck A.F. Niemi J.V. Kupiainen K., Kulmala M. y Vehkamäki H. (2005). Fatty acids on continental sulfate aerosol particles. *J. geoph. Res.* 110, doi:10.1029/2004JD005400.
- Tsalev D.L. (1984). *Atomic absorption spectrometry in occupational and environmental health practice. Determination of individual elements*. Vol. II, CRS Press, Boca Raton.

- Turco R.P. (1997). Sources and dispersion of pollutants. En: *Earth under siege, from air pollution to global change*. Oxford University Press. Oxford.
- Turpin B. J, Cary R. A. y Huntzicker J. J. (1990). An in situ, time-resolved analyzer for aerosol organic and elemental carbon. *Aerosol Sci. Technol.* 12, 161-171.
- Turpin B. J. y Huntzicker J. J. (1991). Secondary formation of organic aerosol in the Los Angeles basin: a descriptive analysis of organic and elemental carbon concentrations. *Atmos. Environ.* 25A, 207-215.
- Turpin B.J., Saxena P. y Andrews E. (2000). Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: problems and prospects. *Atmos. Environ.* 34, 2983-3013.
- U.S.EPA. (1982). Environmental Protection Agency Air quality criteria for particulate matter and sulfur oxides: v. II. Research Triangle Park, NC: Office of Health and Environmental Assessment, Environmental Criteria and Assessment Office; report no. EPA-600/8-82-029bF. Available from: NTIS, Springfield, VA; PB84-120419.
- U.S. EPA (1987). Environmental Protection Agency. PM SIP development guideline. Research Triangle Park, NC: U.S. 10, Environmental Protection Agency, Office of Air Quality Planning and Standards; EPA report no. EPA-450/2-86-001. Available from: NTIS, Springfield, VA; PB87-206488.
- U.S.EPA (1992). Environmental Protection Agency. Determination of the strong acidity of atmospheric fine-particles (<2.5 μ m) using annular denuder technology. Washington, DC: Atmospheric Research and Exposure Assessment Laboratory; EPA report no. EPA/600/R-93/037.
- Utell M.J. y Samet J. (1993). Particulate air pollution and health. New evidence on an old problem. *Am. Rev. Respir. Dis.* 147, 1334-1335.
- Van Bree L. (1993). Air pollution. *World Health*, 46, suppl. 5, 16-17.
- van Houdt J.J., Alink G.M. y Boleij J.S.M. (1987). Mutagenicity of airborne particles related to meteorological and air pollution parameters. *Sci. Total Environ.* 61, 23-36.
- Vega E., Romero D., Barbiaux M, García y Ruíz G.E. (1995). Problemática de las partículas suspendidas en la atmósfera de la Ciudad de México. Informe técnico GCA-9508 de la Gerencia de Ciencias del Ambiente del Instituto Mexicano del Petróleo. 41 p.
- Velasco E., Siegmann P. y Siegmann H.C. (2004). Exploratory study of particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in different environments in Mexico city. *Atmos. Environ.* 38, 4957-4968.
- Venkataraman C. y Hildemann L. M. (1994). Factors affecting the distribution of primary semivolatile organic compounds of urban aerosol particles. *Environ. Sci. Technol.* 28,
- 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.
- 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 México City. *Atmos. Environ.* 40, 5845-5857.

- 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 Ortíz-Muñiz R. (2007). Biodirected mutagenic chemical assay of PM₁₀ extractable organic matter in southwest Mexico City, *Mutat. Res.*, 634, 192-204.
- Waldman J. M., Koutrakis P., Allen G. A., Thurston G. D., Burton R. M. y Wilson W. E. (1995). Human exposures to particle strong acidity. *Inhal. Toxicol.* 7, 657-669.
- Wall S. M., John W. y Ondo J. L. (1988). Measurement of aerosol size distributions for nitrate and major ionic species. *Atmos. Environ.* 22, 1649-1656.
- Walter J. y Reischl. (1978). Measurements of the filtration efficiencies of selected filter types. *Atmos. Environ.* 12, 2015-2019.
- 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
- Warneck P. (1988). *Chemistry of the natural atmosphere*. Academic Press, Nueva York y Londres, 330-331.
- Watson J.G. (1979). "Chemical Element Balance Receptor Model Methodology for Assessing the Sources of Fine and Total Suspended Particulate Matter in Portland, OR," Ph.D. Dissertation, Oregon Graduate Center, Beaverton, OR.
- Watson J.G. y Chow J.C. (1994). "Survey and Evaluation of Source Profiles for Visibility Studies," En: *Proceedings of the International Specialty Conference on Aerosols and Atmospheric Optics: Radiative Balance and Visual Air Quality*, 26-30 September 1994, Snowbird, UT, Air & Waste Management Association, Pittsburgh, PA, p. 600.
- Watson J.G., Chow J.C., Lurmann F. y Musarra S. (1994). Ammonium Nitrate, Nitric Acid, and Ammonia Equilibrium in Wintertime Phoenix, AZ, *Air & Waste* 44, 261-268.
- Watson J.G., Blumenthal D., Chow J., Cahill C., Richards L.W., Dietrich D., Morris R., Houck J., Dickson R.J. y Andersen S. (1996a). "Mt. Zirkel Wilderness Area Reasonable Attribution Study of Visibility Impairment – Volume II: Results of Data Analysis and Modeling – Final Report," prepared for the Technical Steering Committee, Colorado Department of Public Health and Environment, Denver, CO, by the Desert Research Institute, Reno, NV.
- Watson J.G., Chow J.C., Lowenthal D.H. y Countess R.J. (1996b). Sources and Chemistry of PM₁₀ Aerosol in Santa Barbara County, CA, *Atmos. Environ.* 30, No.9, 1489-1499.
- Weber R. J., McMurry P. H., Eisele F. L. y Tanner D. J. (1995). Measurement of expected nucleation precursor species and 5 to 500 nm diameter particles at Mauna Loa, Hawaii. *J. Atmos. Sci.* 52, 2242-2257.
- Whitby K. T. (1978). The physical characteristics of sulphur aerosols. *Atmos. Environ.* 12, 135-159.
- Whitby K. T. y Sverdrup G. M. (1980). California aerosols: their physical and chemical characteristics. En: *The character and origins of smog aerosols: a digest of results from the California Aerosol Characterization Experiment (ACHEX)*. (G. M. Hidy, P. K. Mueller, D. Grosjean, B. R. Appel, J. J. Wesolowski, Eds.) Wiley Nueva York, pp. 477-517.

- Wiedensohler A., Aalto P., Covert D., Heintzenberg J. y McMurry P. H. (1994). Intercomparison of four methods to determine size distributions of low-concentration ($\sim 100 \text{ cm}^3$), ultrafine aerosols ($3 < D_p < 10 \text{ nm}$) with-illustrative data from the Artic. *Aerosol Sci. Technol.* *21*, 95-109.
- Willeke K. y Whitby K. T. (1975). Atmospheric aerosols: size distribution interpretation. *J. Air Pollut. Control Assoc.* *25*, 529-534.
- Willeke K. y Baron P. A. (1993). *Aerosol measurement: principles, techniques and applications*. Nueva York, NY: Van Nostrand Reinhold Publishers.
- Wilson W.E., Spiller L.L., Ellestad T.G., Lamothe P.J., Dzubay T.G., Stevens R.K., Macías E.S., Fletcher R.A., Husar J.D., Husar R.B., Whitby K.T., Kittelson D.B. y Cantrell B.K. (1977). General motors sulphate dispersion experiment: summary of EPA measurements. *J. Air Pollut. Control Assoc.* *27*, 46-51.
- Wilson W.E. (1995). Aerosol exposure, physics, and chemistry. *Inhal. Toxicol.* *7*, 769-772.
- Wilson W. E. y Suh H. H. (1996). Fine and coarse particles: concentration relationships relevant to epidemiological studies. *JAWMA.* *47*, 1238-1249.
- Wolff G. T. (1981). Particulate elemental carbon in the atmosphere. *J. Air Pollut. Control Assoc.* *31*, 935-938.
- Wolff G. T., Ruthkosky M. S., Stroup D. P. y Korsog P. E. (1991). A characterization of the principal PM-10 species in Claremont (summer) and Long Beach (fall) during SCAQS. *Atmos. Environ.* *25A*, 2173-2186.
- Woolley P. y Petersen S. (1994). *Lipases: Their structure, biochemistry, and application*. Cambridge University Press. Cambridge.
- Wu P.-M. y Okada K. (1994). Nature of coarse nitrate particles in the atmosphere—a single particle approach. *Atmos. Environ.* *28*, 2053-2060.
- Yamasaki H., Kuwata K. y Miyamoto H. (1982). Effects of ambient temperature on aspects of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.* *16*, 189-194.
- Yassaa N., Youcef-Meklati B., Cecinato A. y Marino F. (2001a). Particulate n-alkanes, n-alkanoic acids and polycyclic hydrocarbons in the atmosphere of Algiers city area. *Atmos. Environ.* *35*, 1843-1851.
- Yassaa N., Youcef-Meklati B. y Cecinato A. (2001b). Chemical characteristics of organic aerosols in Algiers city area: influence of a fat manufacture plant. *Atmos. Environ.* *35*, 6003-6013.
- Zafiriou O. C., Gagosian R. B., Peltzer E. T., Alford J. B. y Loder T. (1985). Air-to-sea fluxes of lipids at Enewetak Atoll. *J. Geophys. Res. (Atmos.)* *90*, 2409-2423.
- Zhang X.Q., McMurry P.H., Hering S.V. y Casuccio G.S. (1993). Mixing characteristics and water content of submicron aerosols measured in Los-Angeles and at the grand canyon. Part A – General Topics *Atmos. Environ.* *27A*, 1593-1607.
- Zheng M., Wang T.S.M., Fang M. y Wang F. (1997). Characterization of the non-volatile organic compounds in the aerosol of Hong Kong – identification, abundance and origin. *Atmos. Environ.* *31*, 227-237.

Zheng M., Fang M., Wang F. y To K.L. (2000). Characterization of the solvent extractable organic compounds in PM2.5 aerosols in Hong Kong. *Atmos. Environ.* 34, 2691-2702.

MATERIA ORGÁNICA EXTRAÍDA DE LAS AEROPARTÍCULAS DE LA CIUDAD DE MÉXICO Y SUS EFECTOS GENOTÓXICOS

Rafael Villalobos-Pietrini^{a,*}, Omar Amador-Muñoz^a,
Ana Rosa Flores-Márquez^a, Judith Guzmán-Rincón^a,
Zenaida Munive-Colín^a, Leonel Hernández-Mena^b,
Mario Murillo-Tovar^a, Sandra Gómez-Arroyo^a
y Stefan M. Waliszewski^c.

^aDepto. de Ciencias Ambientales, Centro de Ciencias de la Atmósfera, UNAM, D.F., 04510, México. E-mail *rvp@atmosfera.unam.mx ^bCentro de Investigación y Asistencia en Tecnología y Diseño del Estado de Jalisco, Av. Normalistas 800, Guadalajara, Jalisco, 44270, México. ^cInstituto de Medicina Forense, Universidad Veracruzana, SS Juan Pablo II esq. Reyes Heróles, Boca del Río, Veracruz, 94290, México.

Palabras Clave: Ácidos grasos, contaminación atmosférica, genotoxicidad, hidrocarburos aromáticos policíclicos, materia orgánica extraída, mutagenicidad, nitro-hidrocarburos aromáticos policíclicos.

Key Words: Fatty acids, atmospheric pollution, genotoxicity, polycyclic aromatic hydrocarbons, extracted organic matter, mutagenicity, nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons.

La industrialización, el crecimiento demográfico y el desarrollo tecnológico son factores que contribuyen a la liberación y descarga incontrolada de gran cantidad y variedad de compuestos al ambiente, lo que altera las concentraciones naturales y provoca problemas de contaminación atmosférica cuando se supera la capacidad natural del aire para regenerar y amortiguar los efectos sobre los seres vivos y los materiales¹. Los estudios llevados a cabo sobre contaminación atmosférica se han enfocado principalmente a las grandes urbes o a las zonas muy contaminadas, debido a los efectos adversos que tiene sobre la calidad del aire^{2,3}.

Los contaminantes se encuentran como gases o partículas, estas últimas pueden ser sólidas o líquidas⁴ y al estar suspendidas en un gas forman el aerosol atmosférico, generando una mezcla compleja de cientos de compuestos orgánicos e inorgánicos⁵ con diferentes propiedades químicas y biológicas⁶ que dependen del tamaño de la partícula, de las fuentes de emisión, de los mecanismos de formación, de las variables climatológicas, de las condiciones geográficas y de la época del año. Las partículas

pueden ser originadas tanto por fuentes móviles como estacionarias, de manera natural o antrópica. Existen evidencias que relacionan el tamaño y la composición química de las aeropartículas con sus efectos en la salud⁷. Las menores son más peligrosas que las mayores⁸ y muestran mejor correlación con el área superficial disponible para la interacción con las células, aumentando el riesgo conforme disminuye el tamaño de la partícula respirable⁹⁻¹².

Se ha descrito que las partículas con diámetro $\leq 2.5 \mu\text{m}$ (PM_{2.5}) se depositan en la región alveolar en cantidades significativas¹³ aunque no se descarta el ingreso de partículas hasta de $10 \mu\text{m}$ ¹⁴. Las partículas suspendidas pueden ocasionar diversos efectos en el ser humano, desde inflamación alveolar, agravamiento de enfermedades respiratorias (enfisema, bronquitis, tos, etc.) y cardíacas¹⁵⁻¹⁸, alteración y disminución de la tasa de limpieza mucociliar, desarrollo de bronquitis crónica, obstrucción pulmonar crónica que puede llevar a la muerte a personas susceptibles^{6,17,19} y cáncer pulmonar^{7,20}. En México se han realizado diversos estudios que han demostrado los efectos adversos de las aeropartículas sobre la salud humana²¹⁻²³.

Las partículas suspendidas están formadas por mezclas complejas

Nota: Artículo recibido el 04 de noviembre de 2008 y aceptado el 24 de noviembre de 2008.

de cientos de compuestos, donde el material orgánico en las partículas de tamaño $\leq 10 \mu\text{m}$ (PM10) es potencialmente mutagénico, citotóxico y carcinogénico²⁴⁻²⁷ y debido a ello han recibido atención especial entre los contaminantes atmosféricos. Entre los compuestos hallados en el material orgánico extraído (MOE) de las partículas, están n-alcenos, hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs), nitro-HAPs, oxi-HAPs, ftalatos, productos de degradación oxidante, alcoholes, aldehidos, cetonas y ácidos orgánicos, principalmente²⁸⁻³². En la Ciudad de México se han realizado estudios tanto en los que se ha asociado el cáncer pulmonar con la contaminación atmosférica³³ como epidemiológicos que relacionan los efectos de las aeropartículas con la salud^{32,34-36} y otros sobre la composición orgánica de la fase particulada del aerosol atmosférico^{20,27,32,37-40}, enfocándose sobre aquellos compuestos orgánicos con actividad mutagénica y carcinogénica.

Existen diversos ensayos para evaluar la genotoxicidad provocada por los contaminantes ambientales, entre los que destaca el de Ames (considerado como bioensayo de referencia) que se basa en una mutación en el operón de histidina de la bacteria *Salmonella typhimurium* que le impide desarrollarse en medio mínimo. Cuando un agente induce una retromutación en dicho operón, entonces la bacteria puede sintetizar el aminoácido y reproducirse; cuanto más mutagénico, mayor será el número de colonias revertantes⁴¹. La Tabla I, ilustra las asociaciones entre las potencias mutagénicas con efecto indirecto en cepas de *Salmonella typhimurium* y la presencia de HAPs (mutágenos de acción indirecta) y la Tabla II, las correlaciones entre la mutagenicidad con efecto directo y los nitro-HAPs (mutágenos de acción directa)²⁷, presentes en la materia orgánica extraída de las PM10 durante 1998 en el suroeste de la Ciudad de México.

Asimismo, la electroforesis unicelular o ensayo cometa es una técnica rápida y sensible para evaluar el daño al DNA en células individuales⁴² que bajo condiciones alcalinas (pH > 13) detecta

HAP	PM (g mol ⁻¹)	TA98+S9 (r)	<i>Salmonella typhimurium</i> [*]
Naftaleno	128	-0.044	n.d.
Acenaftileno	152	-0.075	n.d.
Acenafteno	154	-0.290	n.d.
Fluoreno	166	0.028	(-)
Fenantreno	178	0.169	(-)
Antraceno	178	0.192	n.d.
Fluoranteno	202	0.220	(+)
Pireno	202	0.133	(+)
Reteno	234	0.061	n.d.
Benzo[<i>a</i>]antraceno	228	0.320	(+)
Criseno+Trifenileno	228	0.298	(+)y(+)
Benzo[<i>e</i>]pireno	252	0.369	(+)
Benzo[<i>a</i>]pireno	252	0.304	(+)
Perileno	252	0.295	(+)
Indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pireno	276	0.421	(+)
Dibenzo[<i>a,h+a,c</i>]antracenos	278	0.376	(+)y(+)
Benzo[<i>ghi</i>]perileno	276	0.319	(+)
Coroneno	278	0.406	(+)
Σ HAPs		0.309	n.d.

Negritas e itálicas - $p < 0.05$, PM - Peso molecular, * (+) mutagénico y (-) no mutagénico (<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol32/volume32.pdf>), n.d.-no disponible

Tabla I. Coeficientes de correlación de Spearman (r) entre TA98+S9 y HAPs (n=48), mutagenicidad de acción indirecta de cada HAP en *Salmonella typhimurium* (tomado de Villalobos-Pietrini *et al.*²⁷).

rompimientos de cadena sencilla y sitios sensibles al álcali⁴³. Su nombre se debe a que la imagen fluorescente que se obtiene como resultado, es semejante a la de un cometa en donde la cabeza es el DNA no dañado y la cola es el DNA fragmentado.

nitro-HAP	PM (g mol ⁻¹)	TA98-S9 (r)	YG1021 (r)	<i>Salmonella typhimurium</i> [*]
1-Nitronaftaleno	173	0.371	0.281	(+) ⁴²
2-Nitronaftaleno	173	0.417	0.354	(+) ⁴²
1,5-Dinitronaftaleno	218	0.197	0.316	n.d.
1,3-Dinitronaftaleno	218	0.093	0.200	n.d.
2-Nitrofluoreno	211	0.189	0.312	(+) ⁴³
9-Nitroantraceno	223	0.424	0.373	(+) ⁴²
1,8-Dinitronaftaleno	218	0.120	0.340	n.d.
1-Nitropireno	247	0.334	0.344	n.d.
1,6-Dinitropireno	292	0.269	0.202	n.d.
Σ nitro-HAPs		0.377	0.359	n.d.

Negritas e itálicas - $p < 0.05$, PM - Peso molecular, * (+) mutagénico y n.d.-no disponible

Tabla II. Coeficientes de correlación de Spearman (r) entre TA98-S9 y YG1021 vs. nitro-HAPs, (n=48), mutagenicidad de acción directa de cada nitro-HAP en *Salmonella typhimurium* (tomado de Villalobos-Pietrini *et al.*²⁷).

Mediante este ensayo, hemos encontrado daño al DNA en linfocitos humanos expuestos a la MOE de febrero (época de secas) y de agosto (época de lluvias) del 2003 (datos no publicados, Fig. 1), probablemente debido a la presencia de nitro-HAPs. Por otra parte, diversos estudios han mostrado que, dependiendo de las condiciones geográficas y climatológicas, las partículas tienen composiciones diferentes^{31,46} y de acuerdo con ellas puede haber sitios en los que se desarrollen o no enfermedades relacionadas con la mutagenicidad por la presencia de sustancias que la generen, aumenten y/o disminuyan. Hayatsu et al.^{47,48} han identificado sustancias presentes en extractos de éter con efectos inhibidores de la mutagenicidad como los ácidos grasos libres de cadena larga entre los que destacan oleico, linoleico, palmitoleico, linolénico y araquidónico (araquídico)⁴⁹. Goto et al.⁵⁰ y Nardini y Clonfero⁵¹ demostraron que la actividad antimutagénica de los ácidos grasos puede diferir según la época del año, ya que los extractos orgánicos de las aeroparticulas en verano mostraron mayor actividad antimutagénica que los colectados en invierno. En un estudio llevado a cabo durante 2004 en el suroeste de la Ciudad de México para determinar diecinueve ácidos grasos en las PM10, observamos que los más abundantes fueron palmitico (hexadecanoico) y esteárico (octadecanoico) (Fig. 2)⁵². Iwado et al.⁵³ demostraron que los ácidos oleico, linoleico, palmítico y esteárico disminuyeron hasta 75% la mutagenicidad de los extractos de las aeroparticulas en muestras colectadas en ciudades japonesas. Por lo que la presencia de ácidos grasos en las PM10⁵² podría reducir el riesgo de la población de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México expuesta a los HAPs^{26,27}. De acuerdo con Hayatsu et al.⁴⁶ los ácidos grasos pueden actuar como micelas que encapsulan preferentemente a los mutágenos indirectos inhibiendo a las enzimas que los transforman. Hori et al.⁴⁶ sugieren que la presencia de ácidos grasos en la atmósfera pueden inhibir la mutagenicidad en el ser humano, siendo sus principales fuentes de emisión, la microbiana, la cera de las hojas de las plantas, la combustión vehicular⁵⁴, la hidrólisis y la oxidación térmica de la cocción de la carne⁵⁵ y las heces humanas⁴⁷.

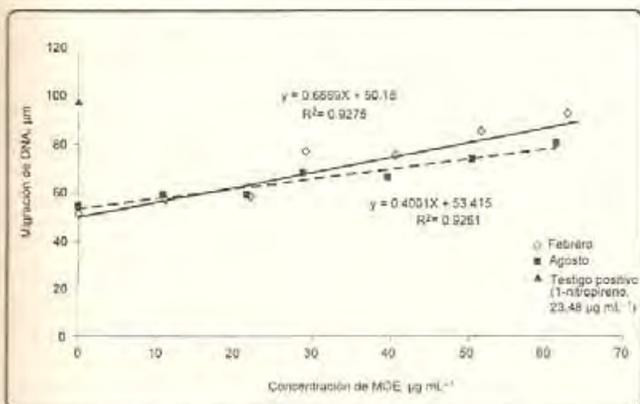


Figura 1. Migración de DNA inducida en linfocitos humanos con diferentes concentraciones de MOE de las PM10 de febrero y de agosto del 2003.

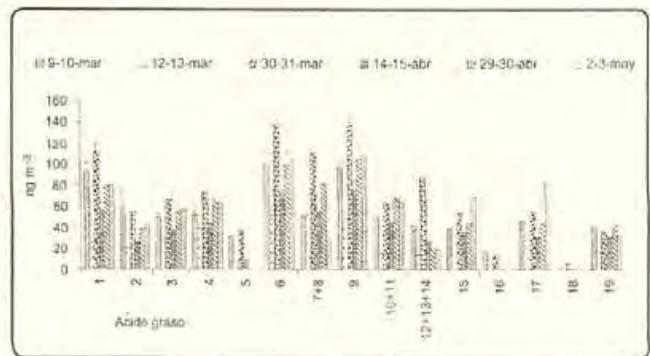


Figura 2. Diecinueve ésteres de ácidos grasos encontrados de marzo a mayo de 2004 en PM10 al suroeste de la Ciudad de México. 1. Ácido octanoico, C8 (caprílico), 2. Ácido decanoico, C10 (cáprico), 3. Ácido dodecanoico, C12 (láurico), 4. Ácido tetradecanoico, C14 (mirístico), 5. Ácido cis-9-tetradecenoico C14:1ⁿ (miristoleico), 6. Ácido hexadecanoico C16 (palmítico), 7+8. Ácido trans-9-hexadecenoico, C16:1ⁿ (palmitoleico) + Ácido trans-7-hexadecenoico, C16:1ⁿ (palmitolaídico), 9. Ácido octadecanoico, C18 (esteárico), 10+11. Ácido 9-trans-octadecenoico, C18:1ⁿ (elaídico) + Ácido cis-9-octadecenoico, C18:1ⁿ (oleico), 12+13+14. Ácido cis-9-cis-12-octadecadienoico, C18:2^{n,12} (linoleico) + Ácido 9,12,15-octadecatrienoico, C18:3^{n,12,15} (linolénico) + Ácido trans-9-trans-12-octadecadienoico, C18:2^{n,12} (linolelaídico), 15. Ácido eicosanoico, C20 (araquídico), 16. Ácido cis-11-eicosenoico, C20:1ⁿ (gondónico), 17. Ácido docosanoico, C22 (behénico), 18. Ácido cis-13-docosenoico, C22:1ⁿ (erúcido), 19. Ácido tetracosanoico, C24 (lignocérico).

De esta forma, no todo lo que se inhala tiene efectos adversos, sin embargo, son necesarios mayores esfuerzos para el estudio de los efectos sinérgicos y antagónicos que tiene el material orgánico extraído de las partículas suspendidas, prueba de ello es que en un estudio previo²⁷, encontramos que en el 77% de los casos, la suma de las respuestas mutagénicas del material orgánico fraccionado en grupos de distinta polaridad fue mayor que en el no fraccionado de las PM10. En este tema, el Grupo de Mutagénesis Ambiental del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la Universidad Nacional Autónoma de México se ha enfocado en los últimos años.

AGRADECIMIENTOS

Al apoyo de PAPIIT, convenio No. IN230307 y al apoyo editorial de Claudio Amescua y Pietro Villalobos.

REFERENCIAS

1. CEPIS OMS/OPS. Manual de evaluación y manejo de sustancias tóxicas en aguas superficiales (Secc. 1, Perspectivas, Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente, México, 1986).
2. Aceves, M. & Grimalt, J.O. Gas chromatography screening of organic compounds in urban aerosols. II – changes in hydrocarbon composition during storage. *J. Chrom. A* **655**, 133-140 (1992).
3. Zheng, M., Wang, T.S.M., Fang, M. & Wang, F. Characterization of the non-volatile organic compounds in the aerosol of Hong Kong – identification, abundance and origin. *Atmos. Environ.* **31**, 227-237 (1997).
4. Hinds, W. Aerosol Technology. Properties, behavior and measurement

- of airborne particles (Wiley-Interscience, Nueva York, 1982).
5. Warneck, P. Chemistry of the natural atmosphere (Academic Press, Nueva York y Londres, 1988).
 6. Hileman, B. Particulate matter: the inhalable variety. *Environ. Sci. Technol.* **15**, 983-986 (1981).
 7. Oberdörster, G. Pulmonary carcinogenicity of inhaled particles and the maximum tolerate dose. *Environ. Health Perspect.* **105**, 1347-1356 (1997).
 8. Oberdörster, G., Ferin, J., Finkelstein, G., Wade, P. & Corson, N. Increased pulmonary toxicity of ultrafine particles? II. Lung lavage studies. *J. Aerosol Sci.* **21**, 384-387 (1990).
 9. Schwartz, J. Particulate air pollution and daily mortality: a synthesis. *Public Health Rev.* **19**, 39-60 (1991).
 10. Schwartz, J. & Dockery, D.W. Particulate air pollution and daily mortality in Steubenville, Ohio. *Am. J. Epidemiol.* **135**, 12-19 (1992).
 11. Schwartz, J. & Dockery, D.W. Increased mortality in Philadelphia associated with daily air pollution concentration. *Am. Rev. Respir. Dis.* **145**, 600-604 (1992).
 12. Dockery, D.W., et al. An association between air pollution and mortality in six U.S. cities. *N. Engl. J. Med.* **329**, 1753-1759 (1993).
 13. Oberdörster, G., Ferin, J., Gelein, R., Soderholm, S.C. & Finkelstein, J. Role of the alveolar macrophage in lung injury: studies with ultrafine particles. *Environ. Health Perspect.* **97**, 193-199 (1992).
 14. Calderón-Garcidueñas, L., Devlin, R.B. & Millar, F.J. Respiratory tract pathology and cytokine imbalance in clinically children chronically and sequentially exposed to air pollutants. *Med. Hypotheses* **55**, 373-378 (2000).
 15. Pope, C.A.III., Schwartz, J. & Ransom, M.R. Daily mortality in PM10 pollution in Utah Valley. *Arch. Environ. Health* **47**, 211-217 (1992).
 16. Pope, C.A.III., et al. Particulate air pollution as a predictor of mortality in a prospective study of US adults. *Am. J. Resp. Crit. Care Med.* **151**, 669-674 (1995).
 17. Pope, C.A. & Kanner, E.R. Acute effects of PM10 pollution on pulmonary function of smokers with mild to moderate chronic obstructive pulmonary disease. *Am. Rev. Respir. Dis.* **147**, 1336-1340 (1993).
 18. Dockery, D.W. & Pope, C.A. Acute respiratory effects of particulate air pollution. *Annu. Rev. Pub. Health* **15**, 107-132 (1994).
 19. Bascom, R., et al. A committee of the environmental and occupational health assembly of the American Thoracic Society. Health effects of outdoor air pollution. *Am. J. Resp. Crit. Care Med.* **153**, 3-50 (1996).
 20. Cohen, A.J., Pope, C.A.III. & Arden, C. Lung cancer and air pollution. *Environ. Health Perspect.* **103**, 219-224 (1995).
 21. Borja-Aburto, V.H., Loomis, D.P., Shy, C., Bangdiwala S. & Rascón-Pacheco, R.A. Ozone, suspended particulates, and daily mortality in Mexico City. *Am. J. Epidemiol.* **145**, 258-268 (1997).
 22. Borja-Aburto, V.H., Castillejos, M., Gold, D.R., Bierzwinski, S. & Loomis, D. Mortality and ambient fine particles in Southwest Mexico City, 1993-1995. *Environ. Health Perspect.* **106**, 849-855 (1998).
 23. Brauer, M., et al. Air pollution and retained particles in the lung. *Environ. Health Perspect.* **109**, 1039-1043 (2001).
 24. Lewtas, J. Complex mixtures or air pollutants-characterizing the cancer risk of polycyclic organic matter. *Environ. Health Perspect.* **100**, 211-218 (1993).
 25. Atkinson, R., & Arey, J. Atmospheric chemistry of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons: formation of atmospheric mutagens. *Environ. Health Perspect.* **120**, 117-126 (1994).
 26. Villalobos-Pietrini, R., et al. Mutagenicity and polycyclic aromatic hydrocarbons associated with extractable organic matter from airborne particles $\leq 10 \mu\text{m}$ in southwest México City. *Atmos. Environ.* **40**, 5845-5857 (2006).
 27. Villalobos-Pietrini, R., et al. Biodirected mutagenic chemical assay of PM₁₀ extractable organic matter in Southwest Mexico City. *Mutat. Res.* **634**, 192-204 (2007).
 28. Cautreels, W. & Van Cauwenberghe, K. Determination of organic compounds in airborne particulate matter by gas chromatography-mass spectrometry. *Atmos. Environ.* **10**, 447-457 (1976).
 29. Grosjean, D., Van Cauwenberghe, K., Schmid, J., Kelley, P. & Pitts, J.N. Identification of C3-C10 aliphatic dicarboxylic acids in airborne particulate matter. *Environ. Sci. Technol.* **12**, 313-316 (1978).
 30. Simoneit, B.R.T. Organic matter of the troposphere - V: application of molecular marker analysis to biogenic emissions into the troposphere for source reconciliations. *J. Atmos. Chem.* **8**, 251-275 (1989).
 31. Yassaa, N., Youcef-Meklati, B., Cecinato, A. & Marino, F. Particulate n-alkanes, n-alkanoic acids and polycyclic hydrocarbons in the atmosphere of Algiers city area. *Atmos. Environ.* **35**, 1843-1851 (2001).
 32. Saldarriaga, H., et al. Aliphatic, polycyclic aromatic hydrocarbons and nitrated-polycyclic aromatic hydrocarbons in PM10 in Southwestern Mexico City. *Polycyclic aromatic compounds* **28**, 578-597 (2008).
 33. Ponciano, R.G. Cáncer pulmonar y contaminación atmosférica. Existe una asociación? En: riesgos ambientales para la salud en la Ciudad de México (O.R. Serrano y R.G. Ponciano, Eds.) Programa Universitario del Medio Ambiente, UNAM, México, D.F., pp. 127-171 (1996).
 34. Romieu, I., et al. Effects of air pollution on the respiratory health of asthmatic children living in Mexico City. *Am. J. Resp. Crit. Care Med.* **154**, 300-307 (1996).
 35. Loomis, D.P., Borja-Aburto, V.H., Bangdiwala, S. & Shy, C. Ozone exposure and daily mortality in Mexico City: a time series analysis. Cambridge, Health Effects Institute. (1996).
 36. Loomis, D.P., Castillejos, M., Gold, D.R., McDonnell, W. & Borja-Aburto, V.H. Air pollution and infant mortality in Mexico City. *Epidemiology* **10**, 118-123 (1999).
 37. Marr, L.C., et al. Vehicular traffic as a source of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons exposure in Mexico City. *Environ. Sci. Technol.* **38**, 2584-2592 (2004).
 38. Marr, L.C., et al. Sources and transformations of particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in Mexico City. *Atmos. Chem. Phys.* **6**, 1733-1745 (2006).
 39. Velasco, E., Siegmann, P. & Siegmann, H.C. Exploratory study of particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in different environments in Mexico City. *Atmos. Environ.* **38**, 4957-4968 (2004).
 40. Thornhill, D.A., et al. Spatial and temporal variability of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in Mexico City. *Atmos. Chem. Phys.* **8**, 3093-3105 (2008).
 41. Ames, B.N., Lee, F.D. & Durston, W.E. An improved bacterial test

- system for the detection and classification of mutagens and carcinogens. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **70**, 782-786 (1973).
42. Björseth, A. & Ramdahl, T. Source and emission of PAH. En: (A. Björseth, T. Ramdahl, Eds.). *Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, vol. 2 (Dekker, Nueva York, 1985).
43. Harger, W.P., Arey, J. & Atkinson, R. The mutagenicity of HPLC separated vapor-phase and particulate organics in ambient air. *Atmos. Environ.* **26**, 2463-2466 (1992).
44. Tice, R.R. The single cell gel/comet assay: a microgel electrophoretic technique for the detection of DNA damage and repair in individual cells. En: *Environmental Mutagenesis* (D.H. Phillips & S. Venitt, Eds.) (Bios Scientific Publishers, Oxford, 1995).
45. Singh, N.P., McCoy, M.T., Tice, R.R. & Schneider, E.L. A simple technique for quantitation of low levels of DNA damage in individual cells. *Exp. Cell Res.* **175**, 184-191 (1988).
46. Hori, Y., *et al.* Geographical variations in the concentration of biliary free fatty acids with anti-mutagenic action. *Mutat. Res.* **444**, 41-47 (1999).
47. Hayatsu, H., Arimoto, S., Togawa, K. & Makita, M. Inhibitory effect of the ether extract of human feces on activities of mutagens: inhibition by oleic and linoleic acids. *Mutat. Res.* **81**, 287-293 (1981a).
48. Hayatsu, H., *et al.* Inhibition of the mutagenicity of cooked-beef basic fraction by its acidic fraction. *Mutat. Res.* **9**, 437-442 (1981b).
49. Hayatsu, H., Arimoto, S. & Negishi, T. Dietary inhibitors of mutagenesis and carcinogenesis. *Mutat. Res.* **202**, 429-446 (1988).
50. Goto, S., *et al.* Daily variation of mutagenicities of airborne particulates. *J. Japan Soc. Air Pollut.* **17**, 295-303 (1982).
51. Nardini, B. & Clonfero, E. Mutagens in urban air particulate. *Mutagenesis* **7**, 421-425 (1992).
52. Munive-Colin, Z. Estudio de ácidos grasos adsorbidos a las aeropartículas del sureste de la Ciudad de México. Tesis de Maestría, Facultad de Química, UNAM (2009). 96 págs.
53. Iwado, H., Naito, M. & Hayatsu, H. Mutagenicity and antimutagenicity of air-borne particulates. *Mutat. Res.* **246**, 93-102 (1991).
54. Mazurek, M.A., Cass, G.R. & Simoneit, B.R.T. Biological input to visibility-reducing aerosol particles in the remote arid Southwestern United States. *Environ. Sci. Technol.* **25**, 684-694 (1991).
55. Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R. & Simoneit, B.R.T. Sources of fine organic aerosol. I. Charbroilers and meat cooking operations. *Environ. Sci. Technol.* **25**, 1112-1125 (1991).