



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA

Determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs)
en el agua de lluvia de la Ciudad de México

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS DE LA TIERRA

P R E S E N T A

Roberto Gerardo Huerta Guzmán

JURADO EXAMINADOR

- 1) Dra. Claudia A. Ponce de León Hill
- 2) M en I. Armando Báez Pedrajo
- 3) M. en C. Francisco Rojo Callejas
- 4) Dr. Ricardo Torres Jardón
- 5) M. en C. Omar Amador Muñoz



MÉXICO D.F.

2011



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.

*D*EDICATORIA

A Dios por darme la oportunidad de escribir una vez más...

A mis padres por acompañarme en este largo camino llamado vida. A mi madre, por darme la vida y enseñarme lo valiosa que esta es.

A mi padre, por su apoyo y enseñanzas.

Para mis hermanos, porque a mi lado siempre están.

A mis abuelos y aquellas personas que aunque su presencia me haga falta...formaron parte de niñez.

*A*GRADECIMIENTOS

Universidad Nacional Autónoma de México

Agradezco a todos mis profesores de la Facultad de Química que me formaron como profesionista de esta casa de estudios. Como también a los maestros que compartieron sus conocimientos en mis estudios de posgrado en el Instituto de Geología, Centro de Ciencias de la Atmósfera y el Instituto de Ingeniería.

Facultad de Ciencias

Mi respeto más sincero a la Dra. Claudia A. Ponce de León Hill, por confiar en mí desde el principio, ser pieza fundamental en la labor de este trabajo y por su apoyo incondicional...gracias.

Mi gratitud para el M. en C. Manuel Hernández Quiroz y M. en I. Víctor Alcántara Concepción, por su apoyo y enseñanza durante mi estadía en la Unidad de Análisis Ambiental.

Agradezco a mis amigos QFB. Jesús Hernández Soto, Pamela Montserrat García Silvestre, Juana Patricia Hernández Pérez, Eréndira Alejandra Arellano Leyva, al M. en C. Sebastián Ricardo Zúñiga Lagunes y David León Gutiérrez por su ayuda tan valiosa y apoyo en el laboratorio.

Facultad de Química

Al M. en C. Francisco Rojo Callejas, por el apoyo analítico en el laboratorio (Laboratorio de Química Analítica 102); ya que sin su ayuda no se hubiese concluido este proyecto. También mi más sincero reconocimiento.

A mis amigos Héctor Cabrera García, María Guadalupe Javier Alonso, Luis Ángel Marban Escamilla, Juan Carlos Vargas Rosas, Cinthia Adriana Peña Martínez, y Francisco Javier Reza Rodríguez por su apoyo en el laboratorio de Química Analítica 102, de esta facultad.

Centro de Ciencias de la Atmósfera

Agradezco al M. en I. Armando Báez Pedrajo, al Dr. Ricardo Torres Jardón y al M. en C. Omar Amador Muñoz por su valiosa contribución en la revisión de esta tesis.

Al Ing. Gustavo Vázquez Cruz y el Dr. Víctor O. Magaña Rueda por los datos meteorológicos proporcionados del PEMBU.

Por su compañerismo y amistad: Q. Ana Luisa Alarcón Jiménez por brindarme su ayuda en la conservación de las muestras de lluvia y material de laboratorio y a la Bióloga Ma. Violeta Piña González, por su apoyo en la realización de las rosas de los vientos para los sitios de estudio, durante la temporada de muestreo.

Servicio Meteorológico Nacional - EMAs

Agradezco al Ing. Emmanuel Álvarez Ramírez, por proporcionarme los datos de las estaciones meteorológicas de la Escuela Nacional de Ciencias Biológicas del Instituto Politécnico Nacional, para la temporada de lluvias 2009.

*Cuando aclare el horizonte
no margines tu peregrinar,
encuentra la tonada de tus pasos
y aunque parezca que el
tiempo no está de tu lado;
siempre habrá
un nuevo amanecer.*

R. G. H. G.

Índice

Resumen – Abstract.....	1
Justificación.....	2
Objetivos.....	4
1.0 Introducción.....	5
1.1 Tipos de contaminantes atmosféricos.....	7
1.2 Hidrocarburos aromáticos policíclicos.....	8
1.3 Formación de HAPs.....	9
1.4 Toxicidad.....	12
1.5 Estructuras químicas de los 16 HAPs y su clasificación.....	13
1.6 Transformación química en la atmósfera.....	17
1.7 Tiempo de residencia y vida media de algunos HAPs.....	18
1.8 HAPs en el agua de lluvia.....	19
1.9 Hidrocarburos aromáticos policíclicos en el aire de la Ciudad de México.....	20
2.0 Procesos de transferencia de contaminantes en el agua de lluvia.....	22
2.1 Depositación seca.....	22
2.2 Depositación húmeda.....	23
2.3 Superficies orgánicas en la atmósfera.....	25
2.4 Tamaño de partículas removidas por la depositación húmeda.....	25
2.5 Distribución de equilibrio aire – agua: Aplicación de la ley de Henry.....	26
2.6 Equilibrio octanol – agua.....	27
2.7 Efecto de dilución en la concentración de HAPs.....	28

3.0	Fundamentos de los métodos de extracción y tipos de extracción.....	30
3.1	Extracción líquido – líquido.....	30
3.2	Extracción en fase sólida.....	31
4.0	Cromatografía de gases	
4.1	Principios de cromatografía de gases.....	33
4.2	Fundamentos de la espectrometría de masas.....	33
4.3	Análisis cualitativo y cuantitativo.....	35
4.4	Estándar interno y estándar externo.....	36
4.5	Calibración con un estándar externo.....	36
5.0	Sitios de muestreo	
5.1	Ubicación geográfica.....	38
5.2	El clima y la circulación del viento en el Valle de México.....	38
5.3	Rosa de los vientos 2009.....	41
5.4	Reseña de fenómenos meteorológicos en México.....	44
5.5	Descripción de los sitios de muestreo.....	45
6.0	Metodología	
6.1	Descripción del muestreo.....	47
6.2	Tratamiento de las muestras de agua de lluvia.....	48
6.3	Desarrollo del método de extracción.....	50
6.3.1	Extracción de los HAPs en el agua de lluvia.....	50
6.3.2	Muestras de HAPs en agua.....	50
6.3.3	Extracción de HAPs líquido – líquido.....	52
6.3.4	Extracción de HAPs con Tenax TA®.....	53
	i) Optimización de la cantidad de Tenax TA®.....	53
	ii) Tiempo de agitación (agua de lluvia + Tenax TA).....	54
	iii) Optimización del tiempo de extracción (desorción de analitos) del Tenax TA.....	55
	iv) Selección del disolvente para la extracción de los HAPs en el Tenax TA.....	56



6.3.5	Resumen para la extracción de HAPs en agua de lluvia.....	59
6.4	Análisis cromatográfico de los HAPs.....	60
6.4.1	Optimización de parámetros en cromatografía de gases.....	60
	l) Rampa de temperaturas.....	60
6.4.2	Determinación de los 16 HAPs por CG/EM.....	61
6.4.3	Curvas de calibración.....	62
6.4.4	Límites de detección y cuantificación instrumentales.....	66
6.4.5	Linealidad.....	68
6.5	Control de calidad.....	69
6.5.1	Blanco del método.....	69
6.5.2	Blanco de campo.....	70
6.5.3	Recuperación y repetibilidad de HAPs.....	71
6.5.4	Degradación de HAPs a la intemperie.....	72
6.5.5	Degradación de HAPs por el efecto del pH.....	73
6.5.6	Degradación de HAPs (tiempo de almacenamiento).....	74
6.5.7	Límites de detección y cuantificación del método.....	75

7.0 Resultados y discusión

7.1	Representatividad del muestreo.....	76
7.2	Análisis de resultados y estadística no paramétrica.....	77
7.3	Variación de la concentración en el tiempo.....	77
7.3.1	Estadística básica para los HAPs (boxplot).....	80
7.3.2	Series de tiempo de concentraciones.....	84
7.4	Resultados del efecto de dilución.....	97
7.4.1	Evaluación del modelo de regresión.....	99
	7.4.1.1 Análisis de varianza.....	99
	7.4.1.2 Análisis residual para el efecto dilución.....	100
7.5	Porcientos de abundancia para cada HAPs.....	104
7.6	Estudio con algoritmos de agrupamiento.....	107
7.6.1	Dendogramas (vinculación individual).....	107
7.6.2	Dendogramas método de Ward.....	109
7.7	Análisis de varianza.....	111
7.8	Comparación del pH en las muestras de lluvia.....	113
7.9	Relaciones diagnóstico (origen petrogénico o pirogénico).....	115
7.10	Comparación de las fuentes de emisión.....	117
7.11	Correlaciones entre los HAPs.....	126
	7.11.1 Sitio de muestreo Ciudad Universitaria.....	126

7.11.2	Correlaciones para otros HAPs en Ciudad Universitaria.....	126
7.12	Sitio de muestreo Azcapotzalco.....	127
7.12.1	Correlaciones para otros HAPs en Azcapotzalco.....	127
8.0	Conclusiones generales.....	129
8.1	Conclusiones específicas.....	129
9.0	Recomendaciones.....	132
	Bibliografía.....	133
	Anexos.....	146

Índice de figuras

Figura 1. Posible mecanismo de la formación para dos HAPs durante la combustión.....	10
Figura 2. Estructura de algunos compuestos heterocíclicos de azufre aromáticos policíclicos.....	11
Figura 3. Estructura química de los 16 HAPs.....	13
Figura 4. Procesos de remoción de contaminantes.....	24
Figura 5. Estructura química del Tenax.....	31
Figura 6. Espectro de masa del acenafteno.....	35
Figura 7. Curva de calibración.....	37
Figura 8. Climas en la Cuenca de México de acuerdo a la clasificación Köeppen.....	38
Figura 9. Líneas de flujo del aire superficial.....	39
Figura 10. Líneas de flujo del aire superficial en la tarde.....	40
Figura 11. Rosa de los vientos para Ciudad Universitaria en julio.....	41
Figura 12. Rosa de los vientos para Ciudad Universitaria en agosto.....	42
Figura 13. Rosa de los vientos para Naucalpan en julio.....	42
Figura 14. Rosa de los vientos para Naucalpan en agosto.....	43
Figura 15. Mapa de precipitación promedio anual y ubicación de los respectivos sitios de estudio.....	45
Figura 16. Fotografía que ilustra la colocación del material.....	47
Figura 17. Fotografía de un ejemplo de partículas removidas de una muestra de lluvia.....	48
Figura 18. Filtración de una muestra de lluvia.....	49
Figura 19. Determinando la cantidad adecuada de Tenax TA.....	53
Figura 20. Tiempo de agitación óptimo.....	54
Figura 21. Tiempo de extracción para recuperar los analitos.....	55
Figura 22. Cambio de disolvente (mezcla de disolventes).....	56
Figura 23. Cambiando la proporción (v/v) de los disolventes.....	57
Figura 24. Cambio de disolvente para mejorar la extracción.....	58

Figura 25. Curva de calibración para el naftaleno.....	63
Figura 26. Curva de calibración para el fluoreno.....	63
Figura 27. Curva de calibración para el antraceno.....	64
Figura 28. Curva de calibración para el criseno.....	64
Figura 29. Curva de calibración para el benzo[a]pireno.....	65
Figura 30. Curva de calibración para el benzo[ghi]perileno.....	65
Figura 31. Gráfica que ilustra el intervalo de trabajo.....	68
Figura 32. Degradación de los 16 HAPs.....	73
Figura 33. Influencia del tiempo de almacenamiento de las muestras de HAPs en agua.....	74
Figura 34. Descripción general de un boxplot en arreglo vertical.....	80
Figura 35. HAPs de bajo peso molecular.....	81
Figura 36. HAPs de medio peso molecular.....	82
Figura 37. HAPs de alto peso molecular.....	83
Figura 38. Variación de la concentración en el tiempo, naftaleno.....	84
Figura 39. Variación de la concentración en el tiempo, acenaftileno.....	85
Figura 40. Variación de la concentración en el tiempo, acenafteno.....	86
Figura 41. Variación de la concentración en el tiempo, fluoreno.....	87
Figura 42. Variación de la concentración en el tiempo, fenantreno.....	87
Figura 43. Variación de la concentración en el tiempo, antraceno.....	88
Figura 44. Variación de la concentración en el tiempo, fluoranteno.....	89
Figura 45. Variación de la concentración en el tiempo, pireno.....	89
Figura 46. Variación de la concentración en el tiempo, benzo[a]antraceno...	90
Figura 47. Variación de la concentración en el tiempo, criseno.....	91
Figura 48. Variación de la concentración en el tiempo, benzo[b]fluoranteno.	91
Figura 49. Variación de la concentración en el tiempo, benzo[k]fluoranteno..	92
Figura 50. Variación de la concentración en el tiempo, benzo[a]pireno.....	93
Figura 51. Variación de la concentración en el tiempo, indeno[1,2,3-cd]pireno.....	93
Figura 52. Variación de la concentración en el tiempo, dibenzo[a,h]antraceno.....	94
Figura 53. Variación de la concentración en el tiempo, benzo[ghi]perileno...	95

Figura 54. Efecto dilución para el acenafteno.....	97
Figura 55. Efecto dilución para el antraceno.....	98
Figura 56. Efecto dilución para el dibenzo[a,h]antraceno.....	98
Figura 57. Análisis residual para el acenafteno en CU.....	100
Figura 58. Análisis residual para el acenafteno en Azcapotzalco.....	101
Figura 59. Análisis residual para el antraceno en CU.....	101
Figura 60. Análisis residual para el antraceno en Azcapotzalco.....	102
Figura 61. Análisis residual para el dibenzo[a,h]antraceno en CU.....	102
Figura 62. Análisis residual para el dibenzo[a,h]antraceno en Azcapotzalco.....	103
Figura 63. Porciento de abundancia de los 16 HAPs.....	104
Figura 64. Porciento de abundancia de los 16 HAPs.....	105
Figura 65. Dendograma para los 16 HAPs en Ciudad Universitaria.....	107
Figura 66. Dendograma para los 16 HAPs en Azcapotzalco.....	108
Figura 67. Dendograma con el método de Ward en Azcapotzalco.....	109
Figura 68. Dendograma con el método de Ward en Ciudad Universitaria.....	110
Figura 69. Comparando el pH de las muestras de lluvia en los dos sitios de estudio.....	113
Figura 70. Histograma de valores residuales para el pH.....	114
Figura 71. Análisis residual para el pH.....	114
Figura 72. Origen petrogénico o pirogénico para el antraceno.....	117
Figura 73. Origen petrogénico o pirogénico para el benzo[a]antraceno.....	118
Figura 74. Origen petrogénico o pirogénico para el fluoranteno.....	119
Figura 75. Diagnóstico del origen para el fluoranteno.....	120
Figura 76. Origen petrogénico o pirogénico para el indeno[1,2,3-cd]pireno.....	121
Figura 77. Diagnóstico del origen para el indeno[1,2,3-cd]pireno.....	122
Figura 78. Diagnóstico del origen para el benzo[a]pireno.....	123
Figura 79. Diagnóstico del origen para el benzo[ghi]perileno.....	123

Índice de tablas

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de los HAPs.....	15
Tabla 2. Tiempo de vida media para algunos hidrocarburos aromáticos policíclicos.....	18
Tabla 3. Temporada de huracanes.....	44
Tabla 4. Recopilación de intervalos de concentración para HAPs en muestras de lluvia.....	51
Tabla 5. Condiciones de operación para el CG/EM.....	60
Tabla 6. Relaciones m/z, para los 16 HAPs.....	62
Tabla 7. Límites de detección y cuantificación para los 16 HAPs.....	67
Tabla 8. Blanco del método.....	69
Tabla 9. Muestra alternativa (Tenax + disolvente).....	70
Tabla 10. Comparando los dos sitios de muestreo.....	70
Tabla 11. Resultados de la extracción (recuperación y repetibilidad).....	71
Tabla 12. Degradación de los 16 HAPs en los dos sitios de muestreo.....	72
Tabla 13. Intervalos de concentración en [ng/L], para 16 HAPs.....	78
Tabla 14. Valores de p, para el análisis Kruskal-Wallis.....	95
Tabla 15. Resultados del análisis de varianza, para el efecto dilución.....	100
Tabla 16. Comparación del % de abundancia y el peso molecular de los HAPs.....	106
Tabla 17. Resultados del análisis de varianza en masa [pg].....	111
Tabla 18. Relaciones diagnóstico para PM10 y origen de partículas emitidas.....	115
Tabla 19. Algunos HAPs considerados como marcadores de fuentes de emisión.....	116

Lista de abreviaturas

ATSDR.- Agency for Toxic Substances and Disease Registry

CLAR.- Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución

COHs.- Compuestos Orgánicos Hidrofóbicos

COVs.- Compuestos Orgánicos Volátiles

COSVs.- Compuestos Orgánicos Semivolátiles

EPA.- Environmental Protection Agency

HAPs.- Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos

HAP.- Hidrocarburo Aromático Policíclico

IARC.- International Agency for Research on Cancer

INEGI.- Instituto Nacional de Estadística y Geografía

ZMCM.- Zona Metropolitana de la Ciudad de México

PM10.- Partículas menores o iguales a 10 μm

Naf.- Naftaleno

Act.- Acenaftileno

Acf.- Acenafteno

Fln.- Fluoreno

Fnt.- Fenantreno

Atc.- Antraceno

Flt.- Fluoranteno

Prn.- Pireno

Bat.- Benzo[a]antraceno

Csn.- Criseno

Bbf.- Benzo[b]fluoranteno

Bkf.- Benzo[k]fluoranteno

Bap.- Benzo[a]pireno

Idp.- Indeno[1,2,3-cd]pireno

Db.a.- Dibenzo[a,h]antraceno

Bpl.- Benzo[ghi]perileno

CG/EM.- Cromatografía de Gases con Espectrometría de Masas

Resumen

La variación de la masa y la concentración se determinó para los 16 hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs), considerados prioritarios por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos. En el presente trabajo se estudiaron muestras de precipitación pluvial para dos sitios de la Ciudad de México. Los sitios seleccionados para el muestreo fueron Azcapotzalco y Ciudad Universitaria (norte y sur de la ciudad). Se eligieron estos lugares por: a) la actividad industrial y vehicular al norte de esta ciudad y b) el tránsito vehicular y la contribución del viento para la zona sur principalmente. En este trabajo, se introduce el concepto de *efecto dilución* en la lluvia para algunos compuestos orgánicos. Para el estudio, se recolectaron 34 y 25 muestras de agua de lluvia para Ciudad Universitaria y Azcapotzalco respectivamente. El muestreo se realizó cada 24 horas durante julio, agosto y septiembre de 2009. Para la extracción de los HAPs en las muestras de lluvia, se optimizó el método por extracción en fase sólida (EFS) empleando como adsorbente Tenax TA®. En cuanto al análisis, se utilizó la cromatografía de gases con espectrometría de masas CG/EM. Los porcentajes de recuperación que se obtuvieron fueron entre 59.6 y 84.6 % (dependiendo del compuesto), la desviación estándar relativa varió entre 10.9 y el 26.8 % y los límites de detección del método fueron menores a 3.06 ng/L. La concentración de los HAPs en el agua de lluvia varió entre 209.5 y 0.3 ng/L. Las correlaciones para el fluoreno-fenantreno y fluoranteno-pireno en los dos sitios de muestreo, pueden relacionarse a la misma fuente de emisión.

Abstract

The variation of the mass and concentration of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) included in the US EPA's priority pollutant, were determined in samples of rain water collected on two sites of Mexico City. Azcapotzalco y Ciudad Universitaria (north and south of the city) were selected for rain water sampling due to: a) the city north include automobile traffic and industrial emissions and b) the south area is high road traffic and the contribution of wind fundamentally. In this work, also introduced the concept of dilution effect in the rain water for some organic compounds. For the present study, thirty fourth rain water samples in Ciudad Universitaria and twenty five in Azcapotzalco of 24 hours during July, August and September 2009 were collected. For the extraction of PAHs in rain samples, an optimized method by solid phase extraction (SPE) on Tenax TA® and the analysis by gas chromatography/mass spectrometry GC/MS was developed. The recovery obtained was between 59.6 and 84.6 % (dependent of compound), the relative standard deviation varied between 10.9 and 26.8 %, and the detection limits of the method were less than 3.06 ng/L. The concentration of PAHs in rain water ranged between 209.5 and 0.3 ng/L. The correlations for fluorene-phenanthrene and fluoranthene-pyrene on two sampling sites, can be related to the same emission source.

Justificación

En México al igual que en muchos países, no se han controlado de manera efectiva las emisiones de contaminantes industriales y vehiculares principalmente. La contaminación no sólo altera el equilibrio en los ecosistemas; sino también el funcionamiento vital que la atmósfera, el agua y el suelo tienen para la vida. Esto se refleja en el deterioro de la salud humana, animal y vegetal; debido a que la contaminación tiene impactos locales; regionales y globales. Gran parte de este problema, se debe al hecho de depender de los hidrocarburos como principal fuente de energía a nivel mundial. Aún cuando en la actualidad ya se cuenta con tecnologías de otro tipo (el aprovechamiento de energías renovables), que reducen la generación de una amplia variedad de contaminantes como: SO₂, NO_x, CO, compuestos orgánicos volátiles (COVs), semivolátiles, etcétera.

En el caso de la Ciudad de México, la zona industrial localizada al norte, abarca más del 30% del total de la industria a nivel nacional (Bravo-Álvarez *et al.*, 2002). No obstante, la ubicación geográfica del Valle de México impide el adecuado desplazamiento del viento; situación por la cual el problema de la contaminación atmosférica ha alcanzado niveles críticos en muy poco tiempo (resultando un importante deterioro ambiental). Aunado a ello, hay que sumar las emisiones de millones de vehículos que circulan diariamente en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM). A este respecto, es importante destacar a un grupo de contaminantes antropogénicos con un alto grado de toxicidad (al ser clasificado como cancerígenos y mutagénicos). Estos son los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs), que han sido estudiados en muestras de aire y lluvia durante ya varias décadas en varios países. Sin embargo, en México no se ha evaluado al detalle el papel de la precipitación pluvial en la remoción de estos contaminantes; la cual es de suma importancia porque reduce el riesgo de exposición a la población durante la temporada de lluvias a nivel mundial. El riesgo es evidente en época de secas, pues las partículas con un diámetro menor a 10 µm se introducen al sistema respiratorio (penetrando hasta la región traqueobronquial) y las partículas con un diámetro menor a 2.5 µm pueden alcanzar la cavidad alveolar, provocando mayores afecciones (Brauer *et al.*, 2001; Calcabrini *et al.*, 2004).

Entonces, la determinación de contaminantes en la precipitación pluvial, es de suma importancia en la remoción de partículas atmosféricas. En el caso de la Ciudad de México es el primer paso para evaluar un estudio a nivel local, aunado a un balance de masa y con el tiempo mayores aportaciones para un estudio que contemple el impacto de los HAPs a corto, mediano y largo plazo en esta gran urbe.

Esta tesis presenta resultados cualitativos y cuantitativos para los 16 HAPs más importantes señalados por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US EPA), determinados en muestras de agua de lluvia colectadas en dos sitios representativos de la Ciudad de México. Adicionalmente, se detalla el método de extracción optimizado para el análisis de estos compuestos orgánicos traça en muestras de este tipo y un estudio de correlaciones para los 16 HAPs en cada sitios de muestreo.

Ante los resultados encontrados surgen más preguntas que respuestas, principalmente porque estos compuestos son demasiado tóxicos. Los estudios mencionados y el correspondiente, me hacen pensar ¿qué habrá para las siguientes generaciones?

Objetivo general

Determinar los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) considerados como prioritarios por su potencial toxicidad, en muestras de agua de lluvia al norte y sur de la Ciudad de México

Objetivos específicos

- Establecer una metodología eficiente para la determinación de HAPs en agua de lluvia.
- Muestrear y evaluar en forma intensiva las concentraciones de los HAPs en la precipitación pluvial, durante una temporada de lluvias.
- Comparar las concentraciones de los HAPs en los dos sitios de muestreo por diferentes fuentes de emisión antropogénicas.
- Realizar un diagnóstico preliminar de las posibles fuentes de emisión de estos compuestos.

1.0 Introducción

La atmósfera es el medio que transporta y remueve una gran variedad de contaminantes producto de emisiones antropogénicas, naturales y contaminantes secundarios. La remoción atmosférica es uno de los mecanismos dinámicos esenciales para la depositación de contaminantes hacia el suelo y sistemas acuáticos. La *depositación seca* (aeropartículas) y *depositación húmeda*^(a) juegan un papel muy importante en este aspecto.

Se conoce que los contaminantes se incorporan a los hidrometeoros (niebla, lluvia, granizo, nieve) entre la nube y el suelo (Padilla-Gordon 1985), proceso llamado “*washout*”^(b) (Offenberg y Baker 2002). Así como también la incorporación de contaminantes dentro de las nubes o “*rainout*”^(c). Estos conceptos se explican con mayor detalle en el apartado “Procesos de transferencia de contaminantes en el agua de lluvia”.

Además de la precipitación pluvial, la nieve efectúa el proceso de remoción de partículas finas con un tamaño de 0.1 a 1 μm (Schery 2001); al igual que de contaminantes en fase gas (Simcik 2004).

En el caso de los *compuestos orgánicos semivolátiles* (COSVs), se encuentran en la atmósfera tanto en fase gas como fase sólida, donde ambas fases pueden ser removidas por el agua de lluvia (Leister y Baker 1994; Simcik 2004). Por su parte, el viento transporta los contaminantes a zonas alejadas de la fuente de origen (McVeety y Hites 1988); ocasionando que la depositación ocurra en otros lugares. Esto afecta con cierto potencial de toxicidad a ecosistemas acuáticos y terrestres (Simcik 2004).

A mediados de la década de los 30's, se descubrieron las propiedades cancerígenas del benzo[a]pireno, dibenzo[a,h]antraceno y otros poliarenos (Harvey 1997). Durante la década de los 40's (Leiter *et al.*, 1942), ya se hablaba de la toxicidad atmosférica por la presencia de compuestos orgánicos, principalmente de los *hidrocarburos aromáticos policíclicos* y sus análogos aza heterocíclicos (Kotin 1954; Pitts *et al.*, 1978; Tsuneyuki y Takashi 1987).

-
- (a) depositación húmeda = es la cantidad (en masa) de un contaminante removido por la precipitación húmeda (lluvia, granizo o nieve)
- (b) washout = *precipitation scavenging*.- Palabras definidas en el idioma inglés
- (c) rainout.- palabra del idioma inglés

Para la década de los 70's se identificaron otros compuestos como bifenilos policlorados, ésteres de ftalatos, pesticidas; se continuó con el estudio de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (Guidotti *et al.*, 2000), alcanos, ésteres de ácidos grasos, químicos de origen industrial (Lunde *et al.*, 1977) y n-alcanos en muestras de lluvia, nieve y neblina (Leuenberger *et al.*, 1988). La característica fundamental de la mayoría de estos compuestos, es su alta *toxicidad* y el impacto que tienen en el deterioro de la flora y fauna (Olivella 2006), sin considerar su degradación fotoquímica y reacciones con otros compuestos (Masplet *et al.*, 1986; Clark *et al.*, 2007).

Por otro lado el estudio y análisis de estos contaminantes orgánicos es fundamental, no sólo para muestras de lluvia; sino también para muestras de aire. Su determinación no se lograría sin la eliminación de impurezas que pueden afectar el análisis, debido a que la concentración en las que se encuentran es del orden de nanogramos o picogramos. Es por ello que la limpieza del material, el muestreo así como el procedimiento analítico deben ser eficientes y muy sensibles para su detección (Leister y Baker 1994).

En *México* y en el caso específico la *Ciudad de México*, sufre serios problemas de contaminación por ozono, partículas suspendidas, COVs (Bravo-Álvarez *et al.*, 2002), plomo, benzo[a]pireno y benzo[k]fluoranteno (Bravo-Álvarez *et al.*, 1970). Parte de la contaminación en la ciudad, se debe a que más del 30% de la actividad industria nacional se concentra en esta zona del país. Además de considerar los más de 4 millones de vehículos que circulan (Gaceta Oficial de la Ciudad de México, 2010). Aunado a ello la ubicación geográfica es otra desventaja del *Valle de México*, ya que impide una adecuada circulación del viento. Lo anterior incrementa la contaminación atmosférica; la cual ha alcanzando niveles críticos en muy poco tiempo, provocando un grave *deterioro ambiental* (Bravo-Álvarez *et al.*, 2002; Molina *et al.*, 2010). Sin embargo, recientemente las autoridades han realizado esfuerzos en la evaluación y control de COVs por ser precursores de ozono (Bravo-Álvarez *et al.*, 2002). Los COVs centran su atención en el benceno, porque existe suficiente evidencia para ser considerado como carcinogénico en humanos (Mehlman 1994).

Nota: Las palabras que aparecen en **negrita** y *cursiva*, corresponden a palabras clave.

Algunos investigadores han hecho el esfuerzo por determinar los HAPs en el agua de lluvia en varios lugares de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (Maravilla-Galván 1998; Maravilla-Galván *et al.*, 2001). El trabajo de 1998, centra su atención en el estudio citogenético en *Vicia faba*. En dicha tesis, se determinaron 13 de los 16 HAPs en la zona de Huipulco en un muestreo de 1993.

En el presente trabajo, se describe la manera en que se recolectan y almacenan las muestras de lluvia, características de los sitios de muestreo, duración del mismo (julio, agosto y septiembre 2009), tipo de extracción para la determinación de los analitos y el análisis de las muestras por cromatografía de gases con espectrometría de masas CG/EM. Además del análisis cualitativo y cuantitativo para los 16 HAPs, los resultados se presentan en concentración y en masa.

1.1 Tipos de contaminantes atmosféricos

La contaminación del aire es producto de las emisiones industriales, desechos químicos de guerra (Kanaujia *et al.*, 2007), aviones (McCartney *et al.*, 1986), barcos (Moldanová *et al.*, 2009), vehiculares, quema de combustibles, basura, llantas, incendios forestales, etcétera; produciendo sustancias que cuando están presentes en el aire, suelo y agua; afectan de manera adversa la salud de las personas, la flora y fauna de un determinado lugar. Así, la contaminación del aire se define como la introducción no deseada de partículas, gases y en su conjunto aerosoles emitidos a la atmósfera (Bradstreet 1995).

Algunos contaminantes antropogénicos que se han identificado son el CO, SO_x y NO_y. En el caso del O₃ y PAN (peroxiacetilnitrato), son contaminantes secundarios principalmente. Todos estos compuestos tienen impactos locales y regionales. A nivel mundial se han estudiado los efectos de la lluvia ácida (Bravo-Álvarez *et al.*, 2006), los CFCs (clorofluorocarbonos) (Molina 1996), metales pesados (Báez-Pedrajo *et al.*, 2007), plaguicidas organoclorados (Basheer *et al.*, 2003), hidrocarburos aromáticos policíclicos (Capel *et al.*, 1991), emisiones de incendios forestales (Bravo-Álvarez *et al.*, 2002b) y por erupciones volcánicas (Pereira *et al.*, 1982). Sin olvidar por supuesto la contaminación radiactiva (Schery 2001)^(d).

(d) Cada tema de estudio mencionado, se acompaña de una referencia auxiliar.

La importancia en la determinación de los contaminantes removidos por depositación, tuvo su origen hace más de 130 años. Los primeros estudios sobre la calidad del aire, fueron hechos por el químico británico Angus Smith en Manchester, Inglaterra. Él acuñó por primera vez el término de *lluvia ácida*; pero no fue sino hasta la década de los 50's en Europa, cuando se reconoció la incidencia generalizada de la lluvia ácida (Henry y Heinke 1999). Cuando se tiene un pH menor a 5.6 en el agua de lluvia, esta acidez se debe a la presencia de ácidos fuertes como: sulfúrico (H₂SO₄) y nítrico (HNO₃). Los principales precursores de estos ácidos son el dióxido de azufre (SO₂) y óxidos de nitrógeno NO_x (Bravo-Álvarez *et al.*, 1991).

1.2 Hidrocarburos aromáticos policíclicos

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos también conocidos como poliarenos (Harvey 1997), constituyen una amplia gama de moléculas orgánicas. Entre los que destacan: HAPs, Nitro-HAPs, Cl-HAPs, OH-HAPs y Oxi-HAPs (Calvert *et al.*, 2002; Tsapakis y Stephanou 2007).

Los HAPs se forman por el proceso de pirólisis a altas temperaturas (Badger *et al.*, 1958; Commins 1969) durante la combustión incompleta de carbón de hulla, madera, grasas, petróleo, gasolina, diesel, gas natural, tabaco, celulosa y una gran variedad de hidrocarburos (Gilbert y Lindsey 1957; Badger *et al.*, 1958; Commins 1969). Sus principales fuentes de emisión son: vehículos a diesel y gasolina, hornos industriales, plantas cementeras, fundidoras de chatarra (Manoli *et al.*, 2004) e incendios forestales (Kim *et al.*, 2003).

En el caso de las emisiones vehiculares, los principales productos de degradación de la combustión incompleta de la gasolina son el CO y los HAPs. Si se considera que el petróleo crudo pasa por varios procesos para la obtención de combustibles como gasolinas y materias primas de hidrocarburos, la mayoría de éstos son resultado de la destilación del petróleo (proceso que necesita de otra combustión como fuente de energía). Las fuentes de combustión auxiliares para estos procesos, son otra fuente de emisión de HAPs (Neff 1979).

Los compuestos orgánicos se emiten en fase gas o en fase sólida (partículas), esta última por nucleación y condensación (Gaga 2004). Las partículas en el intervalo de nucleación (partículas con diámetro < 0.1 µm, divididos en núcleos de Aitken > 15 nm y las ultrafinas < 15 nm), son el resultado de la condensación de especies gaseosas con presiones de vapor muy bajas (Mackay 1982).

Las partículas de HAPs inicialmente están en fase gas, debido a las altas temperaturas de la combustión y cuando la temperatura disminuye, los HAPs en fase gas se adsorben o depositan sobre partículas ya existentes. Las partículas con un tamaño más pequeño y las de mayor área superficial, son las que adsorben a los HAPs. La temperatura ambiente es muy importante para su distribución entre las fases (Gaga 2004).

A temperaturas bajas, existe evidencia de la formación de HAPs por la actividad microbiana en plantas detritus (Neff 1979; Dahle *et al.*, 2006; Boitsov *et al.*, 2009).

1.3 Formación de HAPs

Para entender los mecanismos de formación de hidrocarburos aromáticos policíclicos, se plantea la siguiente suposición: la combustión de hidrocarburos se lleva a cabo en una atmósfera rica en oxígeno, originando un proceso de oxidación completo para el carbono e hidrógeno. Los productos de reacción en este caso se representan por dióxido de carbono y agua para la combustión de naftaleno.



En realidad el proceso de combustión no es tan simple como se expresa en la reacción anterior, particularmente con la combustión de compuestos orgánicos en el ambiente; ya que en la atmósfera el oxígeno no es el elemento más abundante.

Los mecanismos de formación de HAPs bajo condiciones de pirólisis (temperaturas mayores a 500 °C), fueron estudiados por Badger y colaboradores a finales de los años 50's (Badger *et al.*, 1958).

Diversos mecanismos se han propuesto para la formación de HAPs por pirólisis y pirosíntesis (Badge 1962). La pirólisis es la formación de fragmentos pequeños e inestables de compuestos orgánicos (algunos enlaces C–C, C–H y otros se fragmentan), después de incrementar la temperatura. Los fragmentos son radicales libres altamente reactivos, con un tiempo de vida promedio muy corto. Dependiendo de la abundancia de oxígeno, muchos de estos fragmentos reaccionarán con oxígeno para formar CO₂ y vapor de agua. Usualmente esto no es así. Como resultado, muchos fragmentos orgánicos reaccionarán con otros fragmentos cercanos a ellos; los cuales pueden ser otros radicales libres formados del hidrocarburo inicial (Connell 2005). Por reacciones de recombinación, los radicales libres forman HAPs más estables, a este proceso se le llama pirosíntesis (Gaga 2004). El benzo[a]pireno y otros HAPs (Figura 1), se forman a través de la pirólisis del metano, acetileno y butadieno (Mastral y Callen 2000).

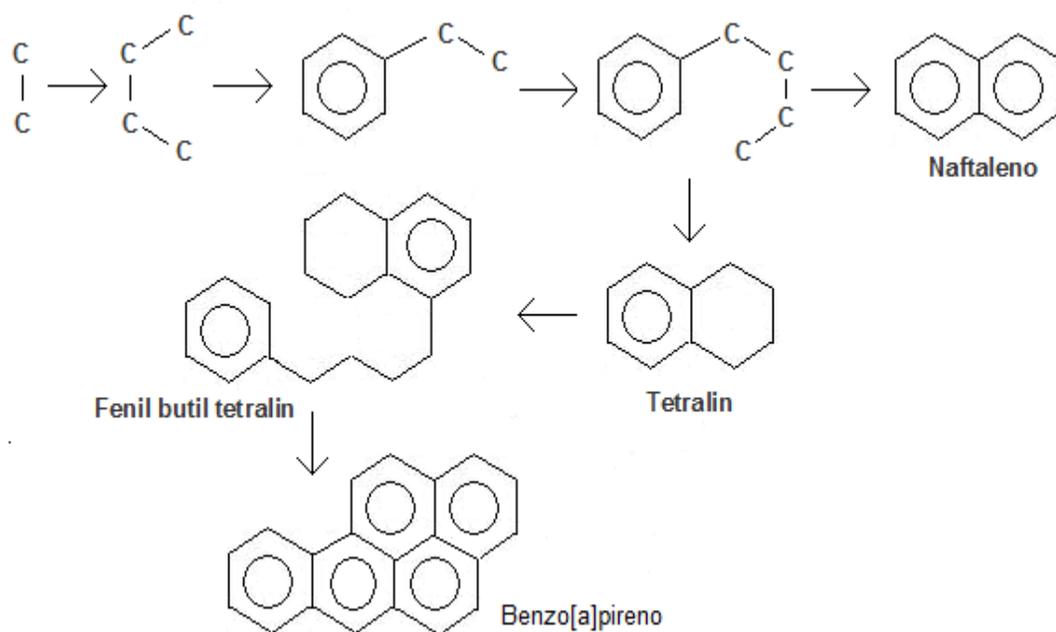


Figura 1. Posible mecanismo de la formación para dos HAPs durante la combustión. Esquema tomado de Conell 2005.

Por esta vía una gran variedad de HAPs puede formarse, dependiendo de las condiciones que existan a lo largo del tiempo. Por ejemplo, la formación de los HAPs será más frecuente en una atmósfera donde no exista suficiente oxígeno para una combustión completa. La cantidad de HAPs formados, también dependerá de la temperatura de combustión y de la naturaleza de la materia orgánica quemada (carbón de hulla, celulosa, tabaco, polietileno u otro polímero, etcétera). Además similares relaciones de HAPs pueden formarse a una temperatura definida. Cabe mencionar que en la combustión también se producen HAPs alquil-sustituidos, como por ejemplo los compuestos heterocíclicos de azufre aromáticos policíclicos mostrados en la Figura 2 (Becker *et al.*, 1998; Xu *et al.*, 2008). Por lo general, a muy altas temperaturas de combustión, se producen menos HAPs alquil-sustituidos (Connell 2005).

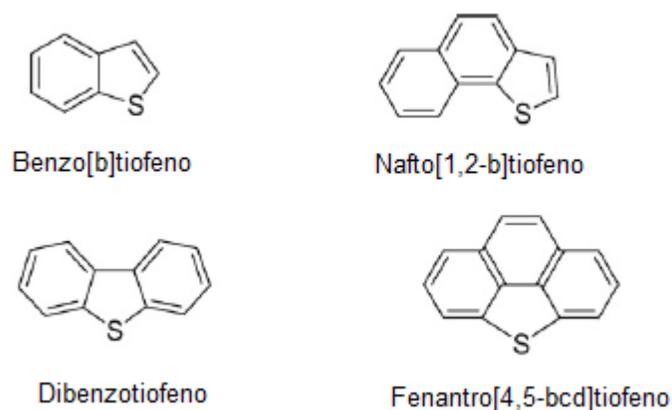


Figura 2. Estructura de algunos compuestos heterocíclicos de azufre aromáticos policíclicos

1.4 Toxicidad

Los HAPs son un grupo importante de compuestos que son transportados y removidos a través de la atmósfera. Han sido ampliamente estudiados y 16 de ellos son reportados como *cancerígenos* y *mutagénicos* por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA E.U., 1985). La Agencia Internacional para la Investigación sobre el Cáncer (IARC, por sus siglas en inglés), determinó que el benzo[a]antraceno y el benzo[a]pireno son cancerígenos para los humanos (IARC 1983, 1987). Por su parte la Agencia para las Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades (ATSDR por sus siglas en inglés), menciona los efectos sobre la salud para 17 HAPs (ATSDR, 1995).

Algunos HAPs de *alto peso molecular* como el benzo[a]antraceno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno y benzo[a]pireno; han sido reportados como mutagénicos y cancerígenos en peces, mamíferos y humanos (Zedeck 1980; Menzie *et al.*, 1992; Moore 1995). Los HAPs de *bajo peso molecular*, son menos tóxicos, los cuales se encuentran principalmente en la fase gaseosa en el aire de las ciudades (Halshall *et al.*, 1994). Sin embargo pueden reaccionar con otros contaminantes O₃, NO_x, radical OH (Calvert *et al.*, 2002) para formar compuestos derivados de mayor toxicidad. Por ejemplo, la reacción con el radical NO₃, forma nitro-derivados; compuestos que también son cancerígenos (Arey *et al.*, 1989).

1.5 Estructuras químicas de los 16 HAPs y su clasificación

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos en algunas ocasiones también se les llama hidrocarburos aromáticos polinucleares, principalmente en la literatura europea (Harvey 1997). La estructura molecular de los HAPs, está constituida por dos o más anillos de benceno.

Estos compuestos se clasifican en compuestos alternantes y no alternantes (Harvey 1997). En la Figura 3, se observa que no todos los compuestos en su estructura están constituidos por una o más moléculas de benceno. Los compuestos que están formados sólo por anillos de benceno se les conoce como alternantes; mientras que los no alternantes pueden contener otra estructura cíclica de menor o mayor número de átomos de carbono que la molécula de benceno, por ejemplo el acenaftileno.

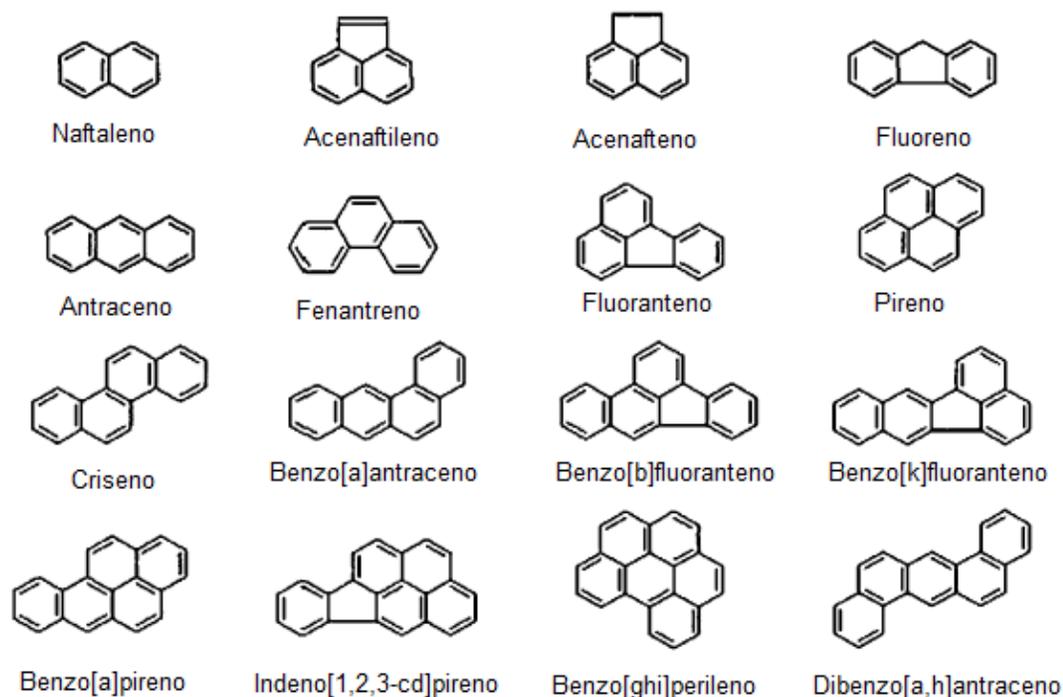


Figura 3. Estructura química de los 16 HAPs considerados como prioritarios por la Agencia de Protección Ambiental, EUA.

Los HAPs son moléculas neutras y relativamente estables, tienen solubilidades muy bajas y son poco volátiles, con excepción del naftaleno. Conforme aumenta el peso molecular, la solubilidad en agua y la presión de vapor disminuyen. Tanto la solubilidad en agua como la presión de vapor son comparativamente valores bajos, incluso para los HAPs de bajo peso molecular (Tabla 1). Esto sugiere que la solubilidad en agua y la presión de vapor probablemente sean las propiedades que afecten su comportamiento en el ambiente, principalmente para los HAPs de más bajo peso molecular. Sin embargo, la influencia de estas propiedades, disminuyen con el aumento del peso molecular.

La hidrofobicidad es alta, considerando su coeficiente de partición octanol – agua (K_{ow}). Esta característica es producto de su naturaleza hidrofóbica, por lo que las concentraciones de los HAPs disueltos en agua es muy baja (Gaga 2004).

La temperatura de fusión aumenta con el peso molecular y de igual manera la temperatura de ebullición aumenta, del naftaleno con 491 K al coroneno con 798 K (Tabla 1).

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de los HAPs

Nombre	Fórmula	PM	PF (°C) ^{a,h}	PE (K) ^{a,h}	PE (K) ^f	P°_L (atm) ^g	P°_s (atm) ^e	$C^{W\text{ sat}}$ (mg/L) ^e	H (atmL/mol) ^e	$\text{Log}K_{ow}$ ^e
1 Naftaleno	C ₁₀ H ₈	128.2	81	491	481.5 ^b	4.01x10 ⁻⁴	1.12x10 ⁻⁴	3.10x10 ¹	4.83x10 ⁻¹	3.30
2 Azuleno	C ₁₀ H ₈	128.2	100	543		3.56x10 ⁻³	6.43x10 ⁻⁴	5.02x10 ¹	3.93x10 ⁺¹	3.20
3 Acenaftileno	C ₁₂ H ₈	152.2	93	543	533.3	5.66x10 ⁻⁵	1.20x10 ⁻⁶	1.61x10 ¹	1.14x10 ⁻¹	3.94
4 Acenafteno	C ₁₂ H ₁₀	154.2	96	552	540.6 ^b	1.66x10 ⁻⁵	3.29x10 ⁻⁶	3.90	1.55x10 ⁻¹	3.92
5 Fluoreno	C ₁₃ H ₁₀	166.2	117	567	554.9 ^b	1.35x10 ⁻⁵	1.66x10 ⁻⁶	1.34	1.67x10 ⁻¹	4.02
6 Fenantreno	C ₁₄ H ₁₀	178.2	101	611	598.1 ^b	8.35x10 ⁻⁷	1.47x10 ⁻⁷	1.15	3.60x10 ⁻²	4.46
7 Antraceno	C ₁₄ H ₁₀	178.2	216	613	599.9 ^b	2.74x10 ⁻⁷	3.51x10 ⁻⁹	4.34x10 ⁻²	7.20x10 ⁻¹	4.45
8 3-Metilfenentreno	C ₁₅ H ₁₂	192.3	65	625		1.64x10 ⁻⁷	6.59x10 ⁻⁸	2.69x10 ⁻¹	5.67x10 ⁻²	5.08
9 Fluoranteno	C ₁₆ H ₁₀	202.3	111	656	641.9 ^b	4.92x10 ⁻⁷	6.91x10 ⁻⁸	2.60x10 ⁻¹	1.36x10 ⁻¹	5.16
10 Pireno	C ₁₆ H ₁₀	202.3	156	666	650.7 ^b	6.41x10 ⁻⁸	3.22x10 ⁻⁹	1.35x10 ⁻¹	1.10x10 ⁻²	4.88
11 Benzo[a]fluoreno	C ₁₇ H ₁₂	216.3	190	680	667.8	2.66x10 ⁻⁷	6.16x10 ⁻⁹	4.54x10 ⁻²	1.63x10 ⁻²	5.19
12 Benzo[ghi]fluoranteno	C ₁₈ H ₁₀	226.3		705		3.79x10 ⁻⁹ ^c				
13 Benzo[c]fenantreno	C ₁₈ H ₁₂	228.3	68	704.8 ^d	692.3	2.34x10 ⁻⁹	8.76x10 ⁻¹⁰	3.45x10 ⁻³	5.01x10 ⁻³	5.52
14 Benzo[a]antraceno	C ₁₈ H ₁₂	228.3	162	708	697.5	4.88x10 ⁻⁹	2.14x10 ⁻¹⁰	1.00x10 ⁻²		5.61
15 Trifenileno	C ₁₈ H ₁₂	228.3	199	712	701.4	1.19x10 ⁻⁷	2.24x10 ⁻⁹	4.11x10 ⁻²	1.24x10 ⁻²	5.49
16 Criseno	C ₁₈ H ₁₂	228.3	256	714	697.3 ^b	1.60x10 ⁻⁹	8.20x10 ⁻¹²	2.00x10 ⁻³	9.46x10 ⁻²	5.50
17 Benzo[b]fluoranteno	C ₂₀ H ₁₂	252.3	168	754		1.72x10 ⁻⁸	6.58x10 ⁻¹⁰	1.50x10 ⁻³	1.11x10 ⁻²	5.78
18 Benzo[j]fluoranteno	C ₂₀ H ₁₂	252.3	166	753		7.88x10 ⁻¹⁰	3.16x10 ⁻¹¹	2.50x10 ⁻³	8.10x10 ⁻⁴	6.11
19 Benzo[k]fluoranteno	C ₂₀ H ₁₂	252.3	217	754	743.3	1.01x10 ⁻¹⁰	1.27x10 ⁻¹²	8.00x10 ⁻⁴	4.00x10 ⁻⁴	6.11
20 Benzo[e]pireno	C ₂₀ H ₁₂	252.3	179	766	755.0	2.52x10 ⁻¹⁰	7.50x10 ⁻¹²	6.30x10 ⁻³	1.07x10 ⁻³	6.44

21	Benzo[a]pireno	C ₂₀ H ₁₂	252.3	177	769	757.8	2.32x10 ⁻¹⁰	7.22x10 ⁻¹²	1.62x10 ⁻³	2.45x10 ⁻³	5.97
22	Perileno	C ₂₀ H ₁₂	252.3	273	773	761.8	1.66x10 ⁻⁹	5.79x10 ⁻¹²	4.00x10 ⁻⁴	3.65x10 ⁻³	6.25
23	3-Metilcolantreno	C ₂₁ H ₁₆	268.4	178	795.5 ^d		1.43x10 ⁻⁹	4.34x10 ⁻¹¹	2.90x10 ⁻³		6.42
24	Indeno[1,2,3-cd]pireno	C ₂₂ H ₁₂	276.3	164	770		3.11x10 ⁻¹²	1.32x10 ⁻¹³	2.20x10 ⁻⁵	1.60x10 ⁻³	6.70
25	Dibenzo[a,h]antraceno	C ₂₂ H ₁₄	278.4	270	797	786.3	3.52x10 ⁻¹¹	1.32x10 ⁻¹³	2.49x10 ⁻⁶		6.75
26	Benzo[b]criseno	C ₂₂ H ₁₄	278.4	294	820.3 ^d		2.27x10 ⁻⁹	4.91x10 ⁻¹²	1.08x10 ⁻³	4.89x10 ⁻⁴	7.11
27	Benzo[ghi]perileno	C ₂₂ H ₁₂	276.3	278	798	787.0	4.23x10 ⁻¹¹	1.32x10 ⁻¹³	2.60x10 ⁻⁴	1.60x10 ⁻³	6.63
28	Antantreno	C ₂₂ H ₁₂	276.3		828.9 ^d		2.93x10 ^{-12c}				
29	Coroneno	C ₂₄ H ₁₂	300.4	437	798	787.9	5.28x10 ⁻¹⁰	4.33x10 ⁻¹⁴	1.40x10 ⁻⁴	2.12x10 ⁻⁵	7.64
30	Dibenzo[a,e]pireno	C ₂₄ H ₁₄	302.4	233	882.3 ^d		1.07x10 ⁻¹¹	9.25x10 ⁻¹⁴	8.02x10 ⁻⁵	1.41x10 ⁻⁵	7.28

Peso molecular (PM en g/mol), punto de fusión (PF), punto de ebullición (PE), presión de vapor en el estado líquido (P°_L), presión de vapor en el estado sólido (P°_s), Solubilidad (C^w_{sat}), constante de la ley de Henry (H) y el logaritmo base 10 del coeficiente de distribución octanol-agua ($logK_{ow}$).

a.- Tomado de Björseth (1983).

PE (K)^f = Temperatura de ebullición en grados Kelvin, corregida para la presión de la Cd. de México @ 580mmHg

b.- Puntos de ebullición calculados con datos de temperatura y presión críticas de Daubert y Danner 1989, y la ecuación de Clausius – Clapeyron, para la entalpía de evaporación de Perry *et al.*, 1996.

c.- Presión de vapor calculada a 25°C y 1atm, de acuerdo al método de Mackay *et al.*, 1982. Recopilación hecha por Calvert *et al.*, 2002.

d.- Punto de ebullición calculado por el método de Joback y Reid, 1985. Datos obtenidos de Calvert *et al.*, 2002.

e.- Recopilación hecha por Calvert *et al.*, 2002.

f.- Puntos de ebullición calculados con datos de entalpías de evaporación (Roux *et al.*, 2008); excepto los valores de b.

g.- Presión de vapor en el estado líquido a 25°C (Calvert *et al.*, 2002).

h.- Tomado de Donald *et al.*, 1992.

1.6 Transformación química en la atmósfera

Los hidrocarburos aromáticos, son una importante clase de COVs presentes en la atmósfera y la *oxidación química* a través de las reacciones que ocurren en esta, es también una importante vía de interacción atmosférica. Las principales especies químicas que inicialmente reaccionan con los compuestos aromáticos en la atmósfera es el radical hidroxilo (OH). La reacción con el radical nitrato (NO₃) es también significativa para hidrocarburos aromáticos que contengan grupos alquenos o fenólicos (Calvert *et al.*, 2002).

Para el caso de los HAPs y su distribución entre moléculas en fase gas y fase partícula (como más adelante se indicará), predominan distintos mecanismos de acuerdo a su naturaleza. La fase gaseosa reacciona con el radical OH[•], el cual es importante durante el día para los HAPs más volátiles como: naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno y pireno (Atkinson *et al.*, 1987). Los Nitro-HAPs también se forman por HAPs en fase gas al reaccionar con el radical hidroxilo o NO₃[•] y la presencia de NOy (Pitts *et al.*, 1978; Sierra y Rosazza 2006). La reacción con O₃ es por lo general muy lenta; pero una vez establecida se dificulta su medición debido a la posible presencia de impurezas y reacciones secundarias (Calvert *et al.*, 2002).

La transformación fotoquímica, generalmente se ha considerado como el mecanismo más importante de degradación para los HAPs en ambas fases (Gaga 2004).

Para el estudio de los mecanismos de reacción en fase sólida, depende de la naturaleza de las partículas sobre las cuales los HAPs se adsorben o absorben (Calvert *et al.*, 2002). Por ejemplo, los HAPs asociados a partículas ya existentes y carbón negro tienden a no reaccionar bajo la exposición de la luz (Korfmacher *et al.*, 1980; Behymer y Hites 1985); mientras que la sorción de los HAPs sobre sílica o compuestos emitidos recientemente, pueden degradarse muy rápido (Kamens *et al.*, 1985; Behymer y Hites 1988).

La estabilidad de los HAPs, es especialmente afectada por la luz y oxígeno; la cual es una importante característica en relación a su presencia en el agua o en el aire. En un experimento realizado por los investigadores Karatsune e Hirohata en 1962 usando una fuente de luz ultravioleta, compararon la degradación del benzo[a]pireno en una solución saturada de nitrógeno y otra con oxígeno. El compuesto mencionado, se degradó con mayor rapidez en la solución saturada de oxígeno (Karatsune e Hirohata 1962; Andelman y Suess 1970).

1.7 *Tiempo de residencia y vida media de algunos HAPs*

El tiempo de residencia de los contaminantes en la atmósfera, determina la distancia en donde se depositan las partículas más allá de su fuente de emisión. El tiempo de residencia para los HAPs en la atmósfera depende de varios factores, como por ejemplo su transformación química debida a reacciones fotoquímicas, sorción con otras partículas, depositación seca y depositación húmeda (NAS 1972; Radding *et al.*, 1976; Kiss *et al.*, 1998).

Tabla 2. Tiempo de vida media para algunos hidrocarburos aromáticos policíclicos

Compuesto	Tiempo de vida media	Comentario	Referencia
Benzo[a]pireno	47 min., 1.1 h. y 3.7 h (a 20.1°C, 11.7°C y 7°C respectivamente)	Las emisiones analizadas fueron obtenidas de la quema de madera y expuestas a la luz solar del medio día	Kamens <i>et al.</i> , 1986
Dibenzo[a,h]antraceno	1 a 13 h	Reacción con el radical OH	Kwok y Atkinson, 1995
Benzo[a]antraceno	47 min., 1.1 h y 3.7 h	Misma estimación que el benzo[a]pireno	Kwok y Atkinson, 1995
Benzo[ghi]pireno	44 min. a 7 h	Reacción de foto-oxidación empleando radicales OH	Kwok y Atkinson, 1995
Indeno[1,2,3-cd]pireno	1 a 10 h	Reacción de foto-oxidación empleando radicales OH	Kwok y Atkinson, 1995
Benzo[j]fluoranteno	1 a 12 h	Reacción de foto-oxidación empleando radicales OH	Kwok y Atkinson, 1995
Benzo[b] fluoranteno	1) 1.8 h, 1.8 h y 11.6 h a 20.1°C, 11.7°C y 7°C respectivamente 2) 3.4 h y 1.4 días	1) Muestras analizadas por quema de madera al igual que el benzo(a)pireno 2) Por foto-oxidación	Kamens <i>et al.</i> , 1986
Benzo[k] fluoranteno	1 a 12h	Al reaccionar con los radicales OH	Kwok y Atkinson, 1995
Fluoranteno	2 a 20 h	Reacción de foto-oxidación empleando radicales OH	Kwok y Atkinson, 1995

El tiempo de vida media indicado en la Tabla 2 para algunos HAPs en muestras de aire, fueron calculados suponiendo que están en fase vapor (Boethling 1998). Además se considera la degradación por fotólisis y reacciones con el radical OH en la atmósfera (reacción de foto-oxidación).

Los HAPs en fase gaseosa, reaccionan principalmente por la oxidación del radical hidroxilo, el radical nitrato u ozono; en ese orden (Finlayson-Pitts y Pitts 2000). La vida media de algunos de los HAPs en fase gaseosa está en el intervalo de 0.9 horas a 1.6 días; suponiendo que la concentración del radical hidroxilo sea de 1.9×10^6 moléculas/m³ (calculado por: Finlayson-Pitts y Pitts 2000).

1.8 HAPs en el agua de lluvia

Estudios realizados en Noruega (Lunde *et al.*, 1977), determinaron la presencia de varios compuestos orgánicos ácidos y neutros en muestras de lluvia y nieve. Los compuestos analizados que destacan por su toxicidad son los HAPs y bifenilos policlorados.

Van Noort y Wondergem (1985), comparan la variación de la concentración para algunos HAPs en agua de lluvia con respecto al tiempo y a dos diferentes altitudes (a nivel del suelo y a 200 m). En el estudio determinaron los siguientes HAPs: fenantreno, fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, indeno[1,2,3-cd]pireno y benzo[ghi]perileno.

Otros trabajos (en la bahía Chesapeake, Estados Unidos), indican la importancia de estudiar la variación de la concentración a través del tiempo (variación estacional) (Leister y Baker 1994). A este respecto, proporcionan información para varios compuestos orgánicos hidrofóbicos (COHs), estudiando la variación de la concentración en las primeras fases de cada evento de lluvia.

En Italia (Olivella 2006), reporta que los valores más altos de HAPs en el agua de lluvia coinciden con la mayor cantidad de precipitación pluvial. Esto ocurre entre noviembre y diciembre. Lo anterior, es producto del incremento en las emisiones de HAPs en invierno y al incremento en la cantidad de precipitación pluvial cuando el viento proviene del sur.

Estudios realizados en Suiza (Czuczwa 1988), especifican que la concentración de los HAPs es menor en verano que en invierno.

1.9 Hidrocarburos aromáticos policíclicos en el aire de la Ciudad de México

En 1960, el primer estudio que se realizó para identificar los diferentes tipos de sustancias en la atmósfera de la Ciudad de México, fueron realizados por el Dr. Humberto Bravo A. y colaboradores (Bravo-Álvarez et al., 1970). En su trabajo, estos investigadores reportaron un contenido elevado de material aromático (52%) sobre fracciones aisladas de compuestos orgánicos neutros. En 1961, este mismo grupo identificó por primera vez material orgánico (soluble en benceno). También determinó las concentraciones de plomo, benzo[a]pireno y benzo(k)fluoranteno en tres ciudades de México: Torreón, Ciudad Juárez y la Ciudad de México (Bravo-Álvarez et al., 1970). La concentración para el benzo[a]pireno por ejemplo fue de 1.15 kg/1000 m³ para la Ciudad de México, 0.345 kg/1000m³ en la Ciudad de Torreón y 0.015 kg/1000m³ para Ciudad Juárez. Estos datos corresponden al muestreo de invierno.

A mediados de la década de los 90's, se estudió la actividad mutagénica en partículas con diámetro aerodinámico menor o igual a 10 µm, mostrando la presencia de agentes químicos en la atmósfera como: nitro-derivados de hidrocarburos aromáticos policíclicos en aeropartículas (Villalobos-Pietrini et al., 1995 y Villalobos-Pietrini et al., 1999). En este trabajo se colectaron muestras de aeropartículas cada 24 horas, entre 1989 y 1990 en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México.

En el 2003 se determinaron 15 HAPs: naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[a]pireno, indeno[1,2,3-cd]pireno, dibenzo[a,h]antraceno, benzo[ghi]perileno y coroneno en aeropartículas PM10. El periodo de muestreo fue en abril, agosto y noviembre. En abril y agosto sólo 12 HAPs estuvieron presentes en aeropartículas. El fluoreno, pireno y criseno no se encontraron en abril y el acenaftileno, acenafteno, antraceno y criseno en agosto. En este mes, el benzo[a]pireno fue el HAP con la mayor concentración (2.50 ng/m³). Para noviembre reportaron las mayores concentraciones de HAPs (excepto el benzo[a]pireno). También se identificaron 8 nitro-HAPs y el 1-Nitronaftaleno (compuesto con la mayor concentración 0.106 pg/m³ en abril). Agosto presenta las concentraciones más bajas por un factor de 10. Lo que sugiere que estos compuestos pueden ser removidos de la atmósfera por la lluvia (Calderón-Segura et al., 2003).

En el 2005 (Marr *et al.*, 2005), se hicieron importantes contribuciones en la determinación de los HAPs en la Ciudad de México. Establecieron que es de suma importancia identificar las fuentes de origen, determinar la concentración y la transformación de los HAPs en la atmósfera debido al potencial mutagénico y carcinogénico. Para ello propusieron tres métodos para su medición. 1) Recolección de las muestras por tiempo, integrando la fase gas y la fase particulada, identificadas por la cromatografía de gases con espectrometría de masas. 2) Fotoionización del aerosol, para la detección rápida de los HAPs sobre partículas y 3) espectrometría de masas sobre el aerosol, para un análisis rápido del tamaño y composición química. En este trabajo por primera vez se empleó la espectrometría de masas aerosol, la cual se usó para medir la concentración de los HAPs. Las mediciones sugieren que las emisiones de vehículos motorizados, la quema de basura e incendios forestales son las principales fuentes de emisión en la Ciudad de México. Además describen que por la mañana, la concentración de los HAPs muestran un máximo, debido al incremento en el tránsito vehicular y disminuye cuando la actividad automotriz baja; al igual que por dilución al elevarse la capa límite.

También en el transcurso del día, hay una disminución en la concentración de los HAPs; debido a que nuevas partículas de combustión son emitidas y son cubiertas rápidamente por aerosoles secundarios (material emitido a la atmósfera de la Ciudad de México), pudiendo reaccionar con los HAPs y transformarse por reacciones heterogéneas.

En otro estudio se cuantificaron 32 hidrocarburos aromáticos policíclicos (en muestras de aire), entre los que destacan: benzo[a]antraceno, benzo[a]pireno, 1-metilpireno, benzofluorantenos y ciclopenta[cd]pireno, identificados en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México. Además determinaron que la concentración más alta fue para el benzo[ghi]perileno (12.9 ng/m^3) y el 1-metilpireno (0.1 ng/m^3) con la concentración más baja (Dzepina *et al.*, 2007).

Al revisar la literatura, solamente se encontraron dos referencias sobre los HAPs en el agua de lluvia para la ZMCM (Maravilla-Galván 1998; Maravilla-Galván *et al.*, 2001). El objetivo principal de estos trabajos, fue estudiar el efecto citogénico en *Vicia faba* en el agua de lluvia de la Ciudad de México.

2.0 Procesos de transferencia de contaminantes en el agua de lluvia

Los contaminantes son removidos de la atmósfera mediante mecanismos dinámicos, esenciales para su depositación o degradación. El viento puede transportar estos compuestos a distintas localidades. El desplazamiento de las masas de aire contaminadas y la incorporación de estas masas a las nubes, causan problemas de contaminación en lugares lejanos a las fuentes de emisión. Por ejemplo, el conjunto de contaminantes como metales traza Pb, Cd, Hg (Báez-Pedrajo *et al.*, 2007) o compuestos orgánicos pueden transferirse a ecosistemas acuáticos y terrestres (Capel *et al.*, 1991), mediante los mecanismos de depositación seca y depositación húmeda.

2.1 Depositación seca

La *depositación seca*, se puede definir como un proceso de sedimentación gravitacional y de transferencia turbulenta que remueve partículas y gases de la atmósfera. Aunque la depositación seca ocurre con mayor frecuencia que la depositación húmeda, es menos eficiente para la remoción de aeropartículas en la atmósfera (Bridgman 1990). La depositación por gravedad también contribuye a la remoción de partículas con un diámetro mayor a 10 μm principalmente (Amador-Muñoz 2003). Las aeropartículas pueden ser removidas de la atmósfera y ser depositadas en aguas superficiales, lagos, ríos, suelo o nieve como en las regiones polares (Jaffrezo *et al.*, 1994). La velocidad de depositación seca dependerá del tamaño de las partículas sobre las cuales los HAPs son adsorbidos (Bridgman 1990; Kiss *et al.*, 1998) y las condiciones atmosféricas como: la temperatura, velocidad del viento, estabilidad y humedad relativa (Bodnár y Hlavay 2005).

2.2 *Deposición húmeda*

La *deposición húmeda* implica la transferencia de un gas o una partícula hacia las gotas de lluvia, nube o neblina. Este tipo de deposición es relativamente compleja en comparación con el proceso de deposición seca, principalmente porque involucra mecanismos de transferencia de masa en múltiples fases (fase gaseosa, aerosoles y fase acuosa). Además, la posibilidad de encontrar la fase acuosa en diferentes formas físicas como: agua de lluvia, nieve, neblina, cristales de hielo y granizo complican estos procesos de transferencia (Raja 2003).

Los procesos de incorporación de contaminantes en la precipitación pluvial o “*rainfall*”, involucran dos procesos 1) incorporación dentro de las nubes o “*rainout*” (Padilla-Gordon 1985) y 2) transferencia de las nubes al suelo por la lluvia, proceso conocido como “*washout* ” o *precipitación “scavenging”* (Offenberg y Baker 2002).

- 1) *Incorporación dentro de la nube.*- Los contaminantes se transfieren durante los procesos de condensación del vapor de agua en las nubes. En este mecanismo, los contaminantes forman parte de los núcleos de condensación. Las corrientes convectivas de aire originan la formación de nubes. Si este aire atrapa contaminantes en su trayecto ascendente y el punto de saturación se alcanza, el vapor de agua condensará sobre los núcleos de condensación naturales y artificiales (en este caso por contaminantes). Por lo que si sucede este procedimiento, los contaminantes quedarán atrapados dentro de las microgotas que conforman la nube. El crecimiento de las microgotas o cristales de hielo, mediante los procesos de coalescencia e impacto rompen el equilibrio con el aire, provocando la caída de las gotas de lluvia (Padilla-Gordon 1985). A este proceso también se le llama nucleación (Maravilla-Galván 1998).

2) *Transferencia de las nubes al suelo.*- En este mecanismo los contaminantes se transfieren a las gotas de lluvia por colisión, absorción o se disuelven en las gotas de lluvia al caer. Cabe mencionar que este mecanismo sólo dura unos minutos; mientras que el primero puede durar varias horas (Padilla-Gordon 1985).

La Figura 4, trata de ilustrar de manera general la remoción atmosférica mediante la deposición seca y húmeda.

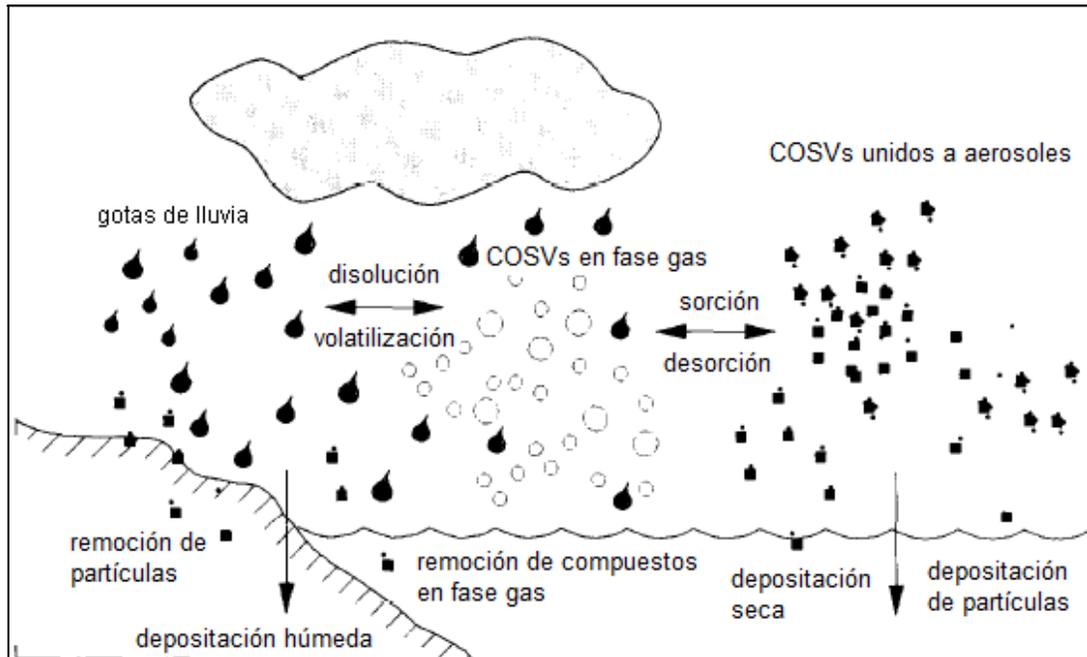


Figura 4. Procesos de remoción de contaminantes: deposición seca y deposición húmeda. (Esquema modificado de Leister y Baker 1994). COSVs, se refiere a la abreviatura empleada para los compuestos orgánicos semivolátiles.

2.3 Superficies orgánicas en la atmósfera

La interface aire-agua y la formación de películas o capas de aerosoles en el agua atmosférica (microgotas de niebla y microgotas de nubes) e hidrometeoros, presentan una importante superficie para la adsorción y reacción de muchos gases orgánicos traza y oxidantes reactivos en fase gas como el radical OH, radical nitrato, ozono y el radical hidropoxi (HO₂). Los productos de oxidación tienden a ser más solubles en agua y precursores de los aerosoles orgánicos secundarios en los hidrometeoros (Donaldson y Valsaraj 2010).

La incorporación de moléculas gaseosas, aporta gran parte del potencial de oxidación a las microgotas del agua en la atmósfera. En 1983 Gill y colaboradores, estudiaron el fenómeno superficial de compuestos orgánicos, determinando que probablemente sea más común la formación de capas en aerosoles que en microgotas de lluvia, niebla y copos de nieve produciéndose bajo ciertas condiciones (Gill *et al.*, 1983).

Las películas orgánicas desempeñan un importante papel en la química de las microgotas de agua, provocando una fuerte inhibición en la oxidación de la solución acuosa; ya que pueden incrementar el tiempo de vida de las partículas en el aerosol, en las microgotas de niebla y de la nube; además de disminuir la evaporación del agua y reducir la eficiencia con la que los compuestos son removidos de la atmósfera (Gill *et al.*, 1983). Aún en la actualidad, el fenómeno de hidrofobicidad para los compuestos orgánicos antes de su transformación y sus productos de oxidación con carácter hidrofílico, ha sido poco estudiado.

2.4 Tamaño de partículas removidas por la deposición húmeda

La precipitación pluvial y la nieve efectúan el proceso de remoción de partículas finas con un tamaño de 0.1 a 1 µm (Schery 2001), al igual que de contaminantes en fase gas (Simcik 2004). La distribución del tamaño de las partículas para los HAPs, se encuentran de 0.5 a 1.5 µm (Van Vaeck y Van Cauwenberghe 1985). Sin embargo otros investigadores han demostrado que la eficiencia de la colisión de las gotas de lluvia con partículas de mayor diámetro (0.1 a 10 µm) es más eficiente (Slinn *et al.*, 1978).

Las partículas menores a 0.05 µm chocan con las gotas de lluvia por el movimiento Browniano; mientras que las partículas mayores a 1 µm, son removidas principalmente por el impacto frontal de las gotas de lluvia. Alternativamente, las partículas pueden ser arrastradas por remolinos dentro del cuerpo de la lluvia ocasionada por el viento (Offenberg y Baker 2002).

Es importante mencionar que en los eventos de lluvia, la intensidad con la que caen las gotas de lluvia cambia. La fuerza de gravedad, la fuerza de fricción y el peso son los factores que afectan la velocidad de caída de las gotas de agua. A esta velocidad se le conoce como *velocidad terminal*. Comúnmente al inicio de un evento de lluvia, predominan las gotas grandes. A este respecto, tanto las gotas grandes como las chicas se encuentran juntas en la base de la nube; pero las gotas de lluvia más grandes tienen velocidades terminales mayores por lo que alcanzan la superficie. Por su parte, las gotas de menor tamaño son arrastradas por el viento y probablemente las más pequeñas sean evaporadas antes de llegar la superficie (Aguado y Burt 2004).

2.5 Distribución de equilibrio aire – agua: Aplicación de la ley de Henry

Un número importante de transformaciones y transporte de compuestos químicos en el ambiente, ocurren entre dos interfaces. Ejemplos de esto son: las interfaces aire – agua, suelo (sedimento) – agua y la interface suelo – aire (Valsaraj 2004).

Por lo general, la distribución de una especie química entre la fase gaseosa y la fase condensada (agua) se calcula aplicando la *ley de Henry* (Schwartz 1983). Esto se debe a que el equilibrio descrito por Henry (considerando el equilibrio entre ambas fases), es válida para soluciones diluidas (Chang 2008).

A concentraciones altas, la ley es menos exacta y las constantes de proporcionalidad presentan una variación considerable. Si el gas disuelto reacciona con la fase acuosa o bien se ioniza completamente, la constante de la ley de Henry no se cumple (Maron y Prutton 2006). Las desviaciones en el caso de la reacción química y de la disociación, se corrigen considerando una interacción parcial y no como la concentración total en solución.

La constante de la *ley de Henry* se define como:

$$H = \frac{P}{C_w} = \left[\frac{\text{atm} \cdot L}{\text{mol}} \right] \quad \text{o} \quad C_w = \frac{P}{H} = \left[\frac{\text{mol}}{L} \right]$$

donde P es la presión parcial del compuesto en el aire y C_w es la correspondiente concentración en agua. Esta ecuación, cuantifica la relación entre el contaminante en el cuerpo de agua y la atmósfera en el equilibrio (Connell 2005).

La Tabla 1 antes presentada, incluye valores de la constante de Henry para numerosos HAPs. En general, mientras más grande sea el valor de H , mayor es la solubilidad en agua. La constante de la ley de Henry, depende de la naturaleza del gas, la temperatura y el líquido.

2.6 Equilibrio octanol – agua

El coeficiente de distribución octanol – agua, es un cociente que representa la solubilidad relativa de un compuesto entre el octanol y el agua, representado por K_{ow} . Cuanto mayor es este valor, menos soluble es el compuesto en agua. Este coeficiente ejemplifica el carácter hidrofóbico de una sustancia. El K_{ow} es característico para una sustancia determinada y dos líquidos específicos, bajo condiciones constantes de presión y temperatura. El coeficiente de distribución básicamente depende de:

- a) Polaridad de la sustancia
- b) Peso molecular
- c) Relación de polaridad con el disolvente a emplear

El coeficiente de distribución K_{ow} es importante porque simula el proceso de distribución entre la biota lipofílica – agua (Schwarzenbach *et al.*, 1993). El octanol ($\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7 - \text{OH}$) es muy parecido a las propiedades fisicoquímicas de la biota lipofílica y sólidos naturales (suelo, sedimento y partículas suspendidas). El coeficiente de distribución n -octanol – agua, se define como:

$$K_{ow} = \frac{C_o}{C_w} \left[\frac{\text{mol} \cdot L_o^{-1}}{\text{mol} \cdot L_w^{-1}} \right]$$

donde C_o es la concentración de la sustancia en octanol y C_w es la concentración de la sustancia en el agua al equilibrio (a temperatura constante).

Los valores de K_{ow} son adimensionales, una vez que las unidades para C_o y C_w sean las mismas por unidad de volumen. Valores de K_{ow} han sido medidos para una amplia variedad de compuestos y el intervalo de esos valores varía entre los 0.001 y más de 10 000 000. Es por ello, que conviene manejar los valores en escala logarítmica (Connell 2005).

A manera de ejemplo un valor elevado de K_{ow} (como en el caso de los HAPs), indica que el compuesto es poco soluble en agua. Si $K_{ow} = 0.49$, significa que es más soluble en agua que en octanol y por lo tanto es un compuesto no lipofílico (Connell 2005). También la Tabla 1 presenta valores de K_{ow} para diferentes HAPs.

2.7 Efecto de dilución en la concentración de HAPs

Estudios hechos en Holanda (Van Noort y Wondergem 1985), hacen referencia a la variación de la concentración para algunos hidrocarburos aromáticos policíclicos con respecto al tiempo en un evento de lluvia. El estudio muestra que las concentraciones para el fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno e indeno[1,2,3-cd]pireno; disminuyen conforme transcurren los eventos de lluvia. Estos mismos autores secuenciaron la recolección de las muestras de precipitación pluvial y encontraron que los 7 HAPs mencionados, son removidos (hasta un 90%), durante los primeros minutos de cada evento de lluvia.

Otros trabajos, también indican la importancia de estudiar la variación de la concentración a través del tiempo en un evento de lluvia. A este respecto Leister y Baker en 1994, proporcionan información trascendental. Establecen que para algunos compuestos orgánicos hidrofóbicos (COHs), la variación de la concentración en la precipitación pluvial resulta en un *efecto de dilución* (Leister y Baker 1994), observando que en las primeras fases de cada evento de lluvia, los compuestos son removidos de la atmósfera. Si la lluvia continúa, el agua diluirá los analitos ya recolectados. A esto se le llama el *efecto de dilución*. El estudio del efecto de dilución, hace referencia a la siguiente ecuación:

$$[C_{COH}] = a \exp(bV)$$

Si en una gráfica se traza el logaritmo natural de la concentración del compuesto orgánico hidrofóbico vs el volumen de agua, se asume que la concentración de algunos COHs $[C_{COH}]$, disminuye exponencialmente con el volumen colectado de lluvia (V). Tal es el caso de las dibenzo-p-dioxinas y dibenzofuranos (Koester y Hites, 1992). Sin embargo hay compuestos que son removidos en eventos de precipitación pluvial pequeños como en el caso del fenantreno. Para los compuestos orgánicos que se encuentran principalmente en fase sólida como el benzo[ghi]perileno y t-bifenilos policlorados (t-BPC), no se encontró relación con el volumen de lluvia (Leister y Baker 1994).

En otro trabajo se encontró una aparente relación inversa entre la concentración de los HAPs y el volumen de lluvia, reflejando un efecto similar al esperado por el efecto de dilución antes mencionado. En el estudio se establece que un coeficiente de determinación de $R^2 = 0.34$, indica un *efecto de dilución* significativo. Donde numerosos HAPs son removidos en las primeras fases de los eventos de lluvia y la subsecuente cantidad de agua provoca una dilución en la concentración inicial de estos compuestos (Park *et al.*, 2001).

El estudio del *efecto de dilución*, es una de las razones por la cual en el presente trabajo se expresan algunos resultados en masa (para cada hidrocarburo aromático policíclico). Esto también permite comparar los sitios de muestreo sin introducir la variable “volumen de lluvia recolectado”, es decir, al no considerar el volumen se evita la incertidumbre en su medición. La discusión de emplear resultados en masa, se apoya también de un análisis estadístico que se verá más adelante.

3.0 Fundamentos de los métodos de extracción y tipos de extracción

Para la extracción y desorción de analitos, se debe considerar el fenómeno de superficie de adsorción. La adsorción es el proceso por el cual moléculas o partículas presentes en una fase, tienden a concentrarse sobre la superficie de otra (Henry y Heinke 1999). La sustancia que se adsorbe se le llama adsorbato; mientras que el material sobre el cual se deposita (mediante fuerzas de atracción de van der Waals), se le denomina adsorbente o sustrato. El proceso inverso a la adsorción es la desorción. Los factores que afectan la magnitud de la adsorción son la temperatura, la naturaleza de la sustancia adsorbida, el área superficial del adsorbente por gramo de adsorbente y la concentración del adsorbato o la presión del gas (Atkins 1985). Por naturaleza de la sustancia adsorbida, debe entenderse como el carácter hidrofóbico; ya que se trata de compuestos orgánicos. La característica de dichos compuestos, dependerá de sus propiedades fisicoquímicas como la presión de vapor, la solubilidad y la constante de Henry.

Cuando se emplean disolventes para la extracción de analitos, se dice que una sustancia es polar cuando se disuelve en el líquido de mayor polaridad (el agua) y no polar, cuando el o los analitos se disuelven en hexano, iso-octano, tolueno, cloroformo o diclorometano.

3.1 Extracción líquido – líquido

En los años 70's Misure y Dietrich, estudiaron los métodos de extracción en fase líquida y extracción térmica de contaminantes orgánicos en agua (Misure y Dietrich 1973). Seleccionaron como disolvente al cloruro de metileno para las extracciones líquidas, mencionando las siguientes ventajas: (1) es químicamente inerte, (2) disuelve muchos compuestos y (3) es inmiscible en agua. Como un requisito indispensable, el disolvente debe estar disponible en alta pureza.

La característica principal de una extracción líquido – líquido, es que la muestra a analizar se distribuye entre dos líquidos inmiscibles, en la cual el analito y la matriz tienen diferentes solubilidades (Dean 1998).

3.2 Extracción en fase sólida

En los últimos 30 años países como Alemania, Holanda, Italia, España, Estados Unidos etc., han analizado los HAPs en el agua de lluvia. La extracción líquido – líquido y en fase sólida han sido las técnicas comúnmente usadas para la determinación de HAPs en este tipo de muestras (Lunde *et al.*, 1977; Van Noort y Wondergem 1985; Olivella 2006) y para su separación e identificación se han utilizado equipos de cromatografía de gases acoplados a espectrometría de masas principalmente (Ligocki *et al.*, 1985; Dzepina *et al.*, 2007).

Tenax®. Es un polímero poroso basado en óxido de 2,6-difenileno, como se observa en la Figura 5 (Harris 2001). Se le ha utilizado como material empacado en columnas cromatográficas y empleado para la determinación de HAPs en muestras de aire y agua (Futoma *et al.*, 1981). Este material presenta las siguientes ventajas: a) la adsorción y recuperación de compuestos orgánicos es muy favorable, b) el polímero es casi impermeable al agua y c) tiene una excelente estabilidad térmica (límite de temperatura: 350°C, tomado de Scientific Instrument Services, Inc.). De los experimentos que se han hecho, las recuperaciones máximas reportadas son del 95% (Futoma *et al.*, 1981). Sin embargo, se debe tener cuidado de controlar el pH para extraer los HAPs en muestras de agua, ya que el valor del pH debe ajustarse en un intervalo de 6.7 a 7.3 para obtener el mayor porcentaje de recuperación. Es por ello que se recomienda este ajuste para muestras de aire (Bjørseth *et al.*, 1983).

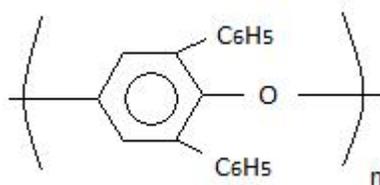


Figura 5. Estructura química del Tenax

Resina **Amberlita®**. Es una resina, que recibe gran atención como adsorbente de especies orgánicas en medios acuosos. Las resinas **XAD-1** a la **XAD-5**, están hechas de copolímero de poliestireno-divinilbenceno, las cuales son no polares; mientras que las **XAD-7** y **XAD-8**, son resinas polares hechas de polimetacrilato. Quizá su principal desventaja es que la resina antes de su uso, debe ser limpiada para remover las impurezas o material no polimerizado (Futoma *et al.*, 1981). El pH de las muestras de agua, es muy importante para la extracción en estas resinas. Las resinas no polares tienden a ser más eficientes en la extracción de compuestos neutros (Bjørseth *et al.*, 1983).

Fase sólida **C₁₈ (octadecil)**, consta de cadenas de hidrocarburos con dieciocho átomos de carbono; los cuales están enlazados a partículas de silica. Una de las ventajas principales, es que se pueden pasar grandes volúmenes de agua a través de esta fase. Generalmente los porcentajes de recuperación se incrementan con el aumento en el número de anillos aromáticos de los HAPs. En cuanto a la recuperación para el naftaleno, por lo regular son menores al 50% y los porcentajes de recuperación para los HAPs con cuatro o más anillos, rebasan el 80%. Otra ventaja de este adsorbente, es que logra adaptarse en una precolumna para la extracción de HAPs en agua y colocarse directamente en el sistema analítico de CLAR (cromatografía de líquidos de alta resolución). La fase sólida C₁₈, existe tanto en forma de polímero y monómero, su selectividad hacia compuestos orgánicos se ha estudiado (Sander *et al.*, 1987). En general la selectividad del monómero de C₁₈ hacia los HAPs es baja, si se trata de la resolución de isómeros por ejemplo: criseno y benzo[a]antraceno, benzo[c]criseno y dibenzo[a,c]antraceno.

El uso de otras fases sólidas como el poliuretano (Afghan *et al.*, 1984) y carbón activado (Waiters y Luthy 1984), también se emplean en la determinación de compuestos orgánicos en muestras de agua.

4.0 Cromatografía de gases

4.1 Principios de cromatografía de gases

La cromatografía es un método para separar las moléculas presentes en una mezcla de analitos. Esta técnica se ha desarrollado en las últimas décadas para convertirse en un método de separación muy eficiente. Las columnas capilares que se fabrican, son el punto de partida para la separación de los analitos, junto con el programa o rampa de temperaturas. Esto brinda una herramienta fundamental; ya que una sola corrida (inyección de una muestra), pueden separar decenas hasta cientos de compuestos. La separación depende del carácter hidrofóbico o hidrofílico de los analitos a determinar. Es por ello que es muy importante la selección del tipo de columna.

La mezcla de analitos por separar, pasa a través de una fase estacionaria (material interno en la columna capilar). Aquí los compuestos interactúan con esta fase (equilibrios de absorción y desorción), migrando a lo largo de la columna a diferentes velocidades. Los analitos separados saldrán del sistema en orden creciente, de acuerdo a las interacciones con la fase estacionaria y a su presión de vapor. El compuesto que interactúe menos con la fase estacionaria y sea más volátil, eluirá primero. Toda esta dinámica se logra con la ayuda de la fase móvil; ya que es el gas que transporta los analitos desde el puerto de inyección hasta el detector. La cromatografía de gases permite la separación de compuestos orgánicos e inorgánicos térmicamente estables y volátiles (Willard *et al.*, 1991).

4.2 Fundamentos de la espectrometría de masas

La espectrometría de masas, es una herramienta analítica indispensable para la química, bioquímica, farmacia, medicina y ambiental. Una vez que las moléculas eluyen de la columna capilar, son ionizadas y separadas de acuerdo a sus masas para finalmente su detección. El espectrómetro de masas está constituido por una fuente de ionización, el analizador y un detector; los cuales operan bajo condiciones de alto vacío (Gross 2004). El sistema de vacío es muy importante, pues esto evita que existan interferencias en las mediciones. Así, el alto vacío asegura que el detector identificará sólo los compuestos que están presentes en la muestra.

Existen dos tipos de fuentes de ionización; ionización por impacto de electrones e ionización química. En la primera, la ionización de las moléculas se realiza mediante un haz de electrones de alta energía. Las moléculas absorben esta energía, formando iones moleculares M^+ y fragmentos de diferente masa. Una fragmentación muy intensa, puede ocasionar que el ion molecular M^+ sea poco abundante e incluso no estar presente. Lo anterior crea dificultades para interpretar el espectro de masas. Para este caso, es más conveniente la ionización química; ya que produce menos fragmentos. Aquí la fuente de ionización se llena con metano, a una presión de 100Pa. Los electrones convierten al gas de reacción (CH_4 , argón, butano, etcétera) en productos reactivos, que al reaccionar con la muestra producen aductos y MH^+ .

El propósito del analizador, es limitar a los iones que llegan al detector a un determinado intervalo de masa. Los analizadores más comunes en cromatografía de gases con espectrometría de masas CG/EM son del tipo cuadrupolo y trampa de iones. Cuando se desea una resolución alta, se emplea el analizador de doble enfoque, resonancia de iones ciclotrón o el de tiempo de vuelo.

En el detector, los iones se identifican tras su colisión con la superficie detectora. Esto produce la emisión de fotones para que el fotomultiplicador aumente la señal antes de ser enviada a la computadora. Existen 4 tipos de detectores: el multiplicador de electrones, copa de Faraday, placas fotográficas y de destello. El fotomultiplicador de electrones es el más común para CG/EM. La detección de los iones se realiza de dos formas: 1) se suma la abundancia de los iones en cada espectro y 2) se selecciona un valor de masa – carga (m/z), el cual se monitorea durante el experimento. Esto incrementa la sensibilidad del equipo, porque tanto el analizador y el detector están restringidos a los valores de m/z .

Un espectro de masa es la representación gráfica de la abundancia relativa de un compuesto (eje de las ordenadas) vs la relación m/z (abscisas). La intensidad de la señal, refleja directamente la abundancia de la especie iónica respectiva de la relación m/z . El ion molecular es acompañado por varias señales de menor relación m/z . La señal más abundante en un espectro de masa se le denomina pico base (Budde 2001) y la intensidad del pico base es normalizada al 100% de intensidad relativa. La Figura 6 muestra un ejemplo de un espectro de masa para el acenafteno.

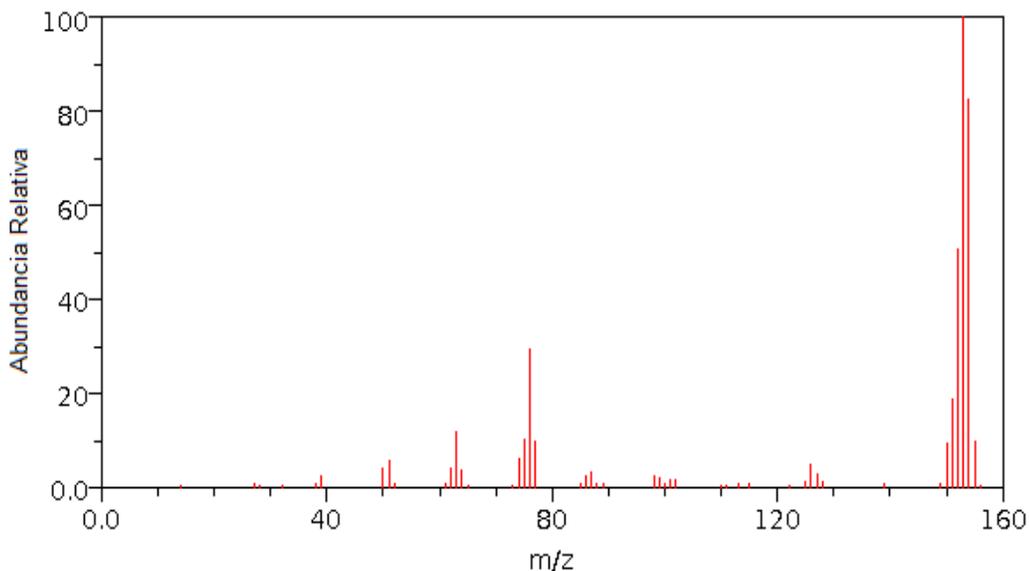


Figura 6. Espectro de masa del acenafteno. Cortesía de NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

4.3 *Análisis cualitativo y cuantitativo*

El análisis cualitativo en química analítica es de suma importancia; ya que con ella se corrobora la ausencia o la presencia de los analitos de interés. Por ejemplo, si en una muestra tenemos 100 compuestos (sin considerar compuestos contaminantes; también llamados interferencia en el análisis), los 100 compuestos aparecerán en un cromatograma (representación gráfica en función del tiempo también llamado cromatograma iónico total) siempre y cuando la sensibilidad del equipo sea la adecuada (dependerá del límite de detección). Dado que el cromatograma sólo proporciona información del tiempo de retención de cada molécula y una respuesta eléctrica proporcional a la concentración de los analitos presentes, la aplicación de la técnica al análisis cualitativo es limitado (Skoog *et al.*, 2001). Por esta razón, en la práctica es común acoplar las columnas cromatográficas directamente a algún equipo que proporcione información estructural.

El análisis cuantitativo se basa en la comparación de una señal eléctrica (altura o área de los picos), para determinar la concentración o la masa de una muestra desconocida. Para esto se debe elaborar una curva de calibración. Primero, se tiene que realizar una serie de diluciones con estándares certificados. Los valores certificados van acompañados de su incertidumbre, además su calidad debe estar reconocida a nivel mundial (Roper *et al.*, 2001).

4.4 Estándar interno y estándar externo

Estándar interno. Un estándar interno es una cantidad conocida de un compuesto diferente al analito, el cual se añade a una o varias muestras a analizar. La señal del analito se compara con la obtenida por el estándar y de este modo se determina su cantidad presente en la muestra desconocida. Los estándares internos son especialmente útiles cuando la cantidad de muestra analizada es pequeña o la respuesta del instrumento varía, provocando que algunos experimentos no fueran reproducibles.

También se emplea este tipo de estándar, cuando hay pérdidas en la muestra durante los pasos de preparación antes de su análisis. Si se agrega una cantidad conocida de estándar interno a la muestra desconocida antes de cualquier tratamiento, la relación de éste con el analito se mantiene constante (Harris 2001). Cabe resaltar que para que un estándar interno funcione, es necesario que su pico esté bien separado de los picos de los compuestos presentes en la muestra y aparecer muy cerca al pico del analito (Skoog *et al.* 2001).

4.5 Calibración con un estándar externo

Estándar externo. Un estándar externo se prepara por separado de la muestra a analizar. Este tipo de estándar se usa para calibrar instrumentos y procedimientos cuando no hay efectos de interferencia de los compuestos matriz en la disolución del analito. El método de calibración consiste en preparar una serie de disoluciones que contienen concentraciones conocidas de analito (Harvey 2002). Idealmente se utilizan tres o más disoluciones en el proceso de calibración. Las normas internacionales (Miller y Miller 2002), sugieren utilizar seis niveles (a diferentes concentraciones) más el blanco. Una vez obtenidos los cromatogramas, se obtiene información de la señal de respuesta (área del pico) como función de la concentración. La curva de calibración es una representación gráfica de los datos, los cuales se ajustan a una ecuación matemática adecuada, como la relación lineal que se utiliza en el método de mínimos cuadrados (Skoog *et al.*, 2005).

Cuando se emplea el método de mínimos cuadrados, se deben considerar las siguientes suposiciones. La primera de ellas establece que existe relación lineal entre la respuesta medida (y) y la concentración del analito en el estándar (x). La ecuación de la línea recta o modelo de regresión, describe esta suposición:

$$y = mx + b$$

donde b es la ordenada al origen y m es la pendiente de la línea recta (Figura 7). La segunda supone que cualquier desviación estándar de cada uno de los puntos con respecto a la recta es consecuencia del error en la medida, es decir, no hay error en los valores de las abscisas (valores de concentración).

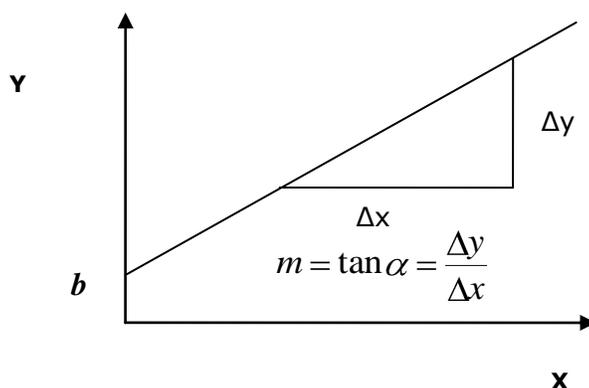


Figura 7. Curva de calibración

Ambas suposiciones son aplicables a los métodos analíticos, sin embargo siempre existe una incertidumbre importante en los datos del eje x . Es posible que el análisis por mínimos cuadrados no haga la mejor recta y si este es el caso, debe realizarse un análisis de correlación más complejo. Además el análisis por mínimos cuadrados podría no ser apropiado cuando las incertidumbres en los valores de y varíen de manera significativa con los valores de x (Skoog *et al.*, 2005). Si se considera que los errores en los valores de y son constantes, se dice que tales datos son **homocedásticos** (esto significa que todos los puntos tienen igual ponderación al calcular la pendiente) y **heterocedásticos** cuando la desviación estándar de los valores de y aumenten con la concentración (Miller y Miller 2002).

El estándar externo permite analizar un conjunto de muestras relacionadas; utilizando una sola curva de calibración. Cabe resaltar que se debe realizar una curva de calibración cada vez que se desee analizar las muestras. Desafortunadamente, el método del estándar externo tiene serias limitaciones; pues es sensible a variaciones del volumen inyectado de muestra.

5.0 Sitios de muestreo

5.1 Ubicación geográfica

La Ciudad de México (CM) se localiza a una altitud aproximada de 2240 m sobre el nivel del mar. Su orografía comprende la Sierra de Pachuca al norte con una altitud media de 3200 m, la Sierra Ajusco-Chichinautzin al sur con una altitud media de 3850 m, la Sierra Nevada al este; cuyas dos principales formaciones son los volcanes Iztaccíhuatl y Popocatepetl con alturas de 5286 y 5747 m respectivamente, la Sierra de Las Cruces y Tepetzotlán al oeste con una altura media superior a los 4000 m (Rodríguez-Velázquez 1999).

5.2 El clima y la circulación del viento en el Valle de México

El clima en Cuenca de México es semiárido (BS) de acuerdo a la clasificación climática universal (Köppen). Este tipo de clima predomina en gran parte del noreste y centro de la planicie, mientras que en las áreas del oeste y sureste de la cuenca, prevalece el clima subhúmedo (Cw) Figura 8.

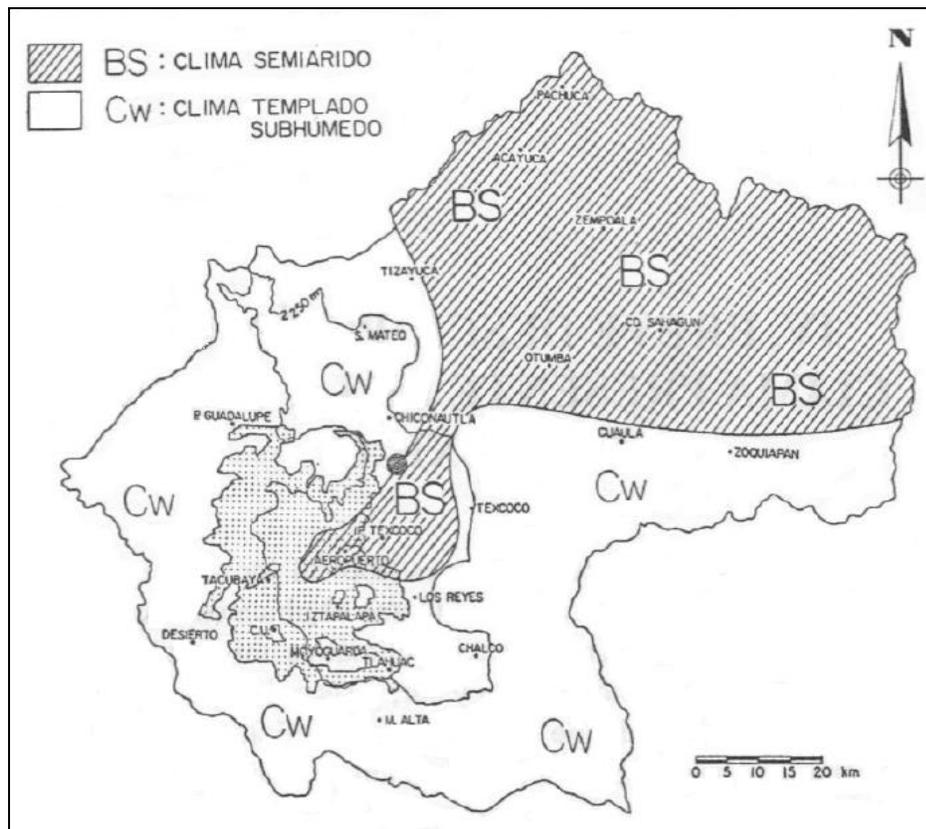


Figura 8. Climas en la Cuenca de México, de acuerdo a la clasificación Köppen.

El clima en la Ciudad de México lo rigen dos corrientes regionales a gran escala: los vientos predominantemente secos del oeste, los cuales llegan a México durante el invierno y primavera y la corriente húmeda de los vientos alisios del noreste; los cuales traen la lluvia en los meses de mayo a octubre (Fenn *et al.*, 2002).

La circulación de los vientos de montaña, descienden hacia la planicie del valle (vientos *catabáticos*) como se ilustra en la Figura 9. Esto ocurre porque al anochecer, la radiación por convección de calor en la superficie es del suelo a la atmósfera. En consecuencia, se enfría la capa de aire cercana a la superficie del suelo, las parcelas de aire sobre las montañas descienden a la superficie del valle; provocando que el aire cálido se desplace. Durante el día las parcelas de aire que cruzan la ZMCM (Torres-Jardón 2009) y se dirigen hacia las laderas de las montañas (vientos *anabáticos*).

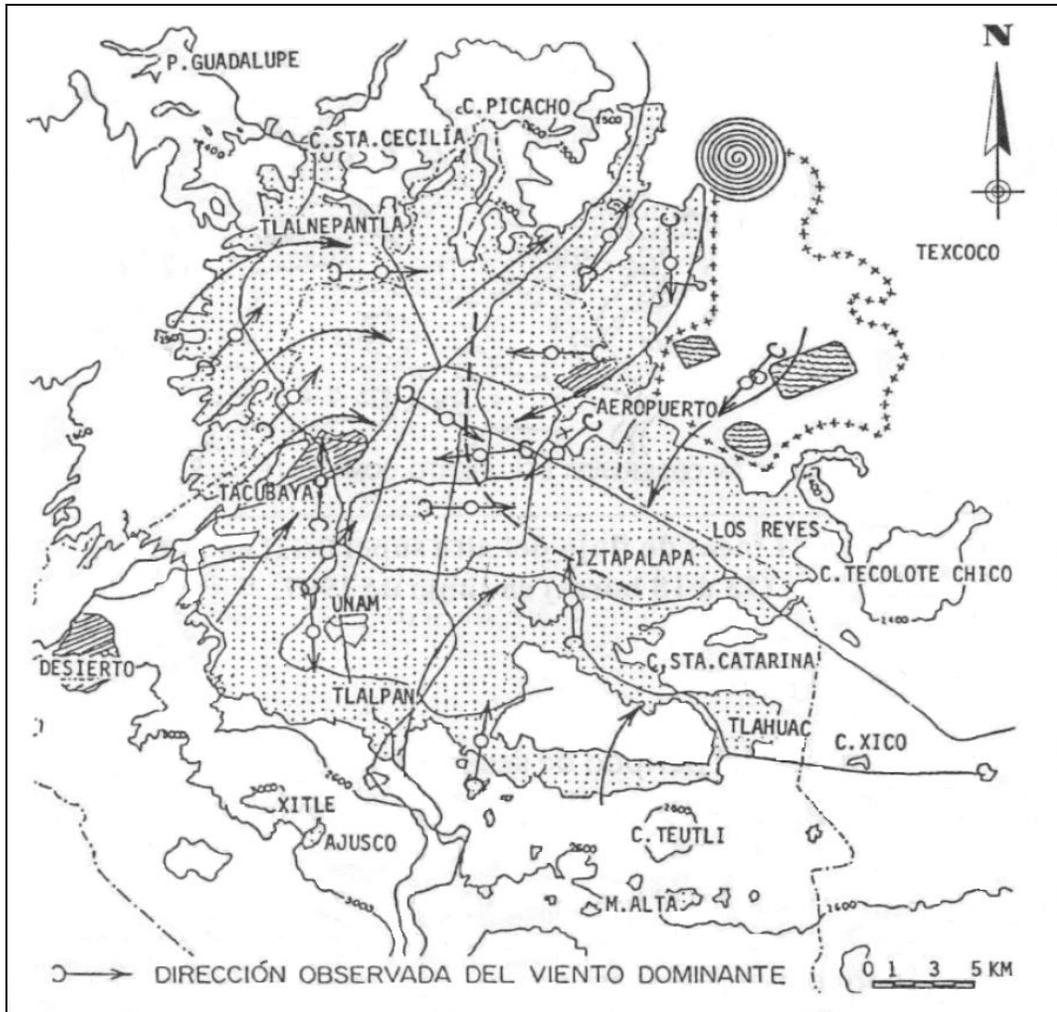


Figura 9. Líneas de flujo del aire superficial. Enero de 1997, de 0:00 a 8:00horas
Mapa tomado de Jáuregui 2000

Durante la época de lluvias, el recorrido de los vientos de la tarde cercanos a la superficie sobre la Ciudad de México es marcadamente del norte o noreste hacia el centro y suroeste (Figura 10). Esto tiene implicaciones para el transporte de contaminantes de norte a sur, acumulándose en el suroeste de la ciudad y más allá de la zona urbana hacia las faldas del Ajusco (Jáuregui-Ostos 2000).

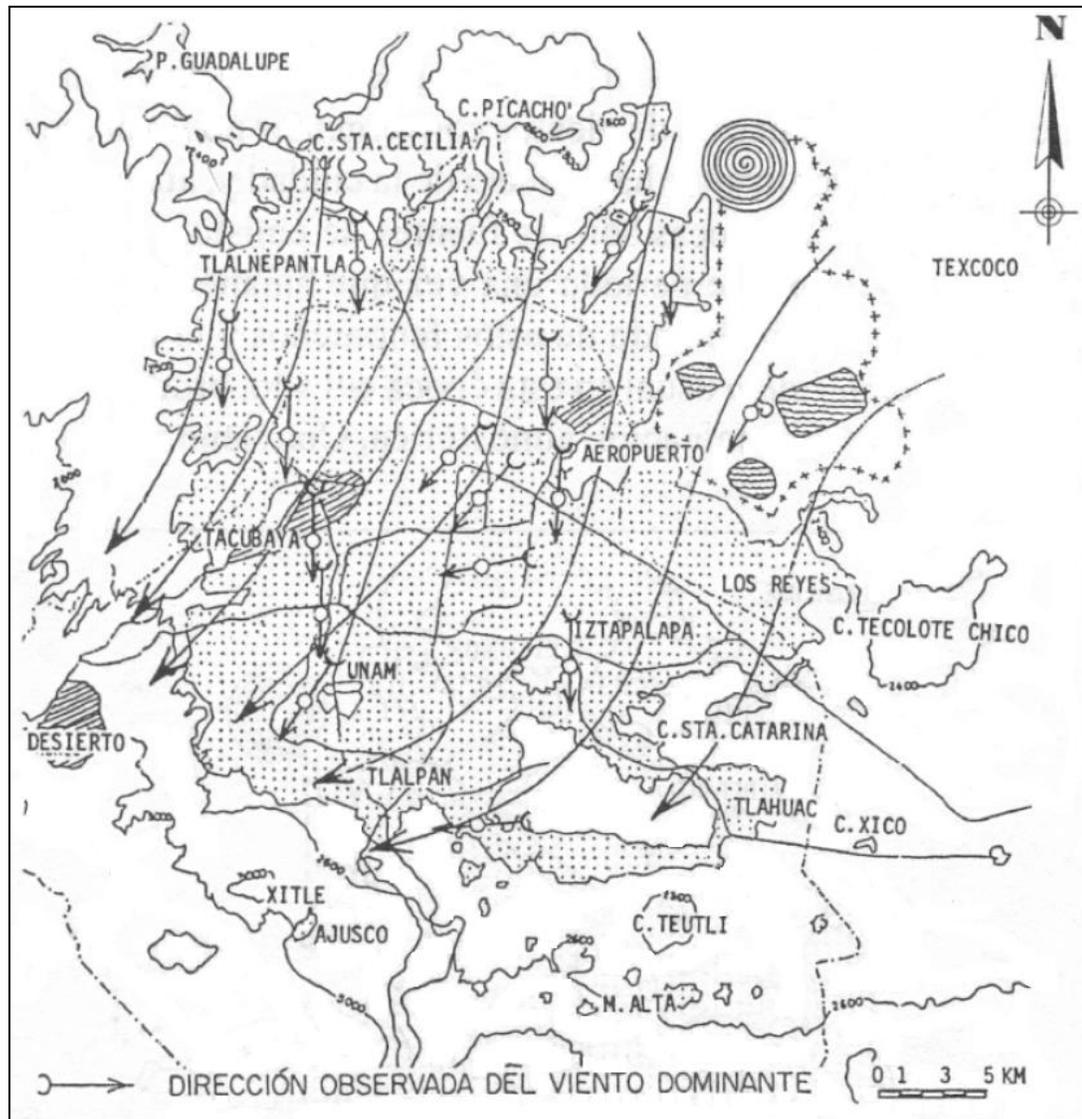


Figura 10. Líneas de flujo del aire superficial en la tarde (13 a 18 horas) en junio de 1997.
Mapa obtenido de Jáuregui 2000

5.3 Rosa de los vientos 2009

En lo que respecta a los sitios de estudio que más adelante se describen, durante los meses de muestreo se consideraron los datos de dirección y velocidad del viento de Ciudad Universitaria y Naucalpan. El sitio ubicado al noroeste de la Ciudad de México, Colegio de Ciencias y Humanidades plantel Naucalpan (CCH Naucalpan), se tomó como alternativo debido a que el CCH plantel Azcapotzalco no contaba con la información completa para generar las rosas de los vientos. Aunque el CCH Naucalpan es el sitio meteorológico más cercano a Azcapotzalco (la distancia entre ambos sitios es menor a 5 km), sólo aparecen las rosas de los vientos para dos meses; debido a la disponibilidad de los datos (Figuras 11 a la 14)

En Ciudad Universitaria durante julio y agosto, predominaron vientos con brisas muy débiles (0.5 – 2.1 m/s) del noreste, norte y sureste principalmente. Agosto también presenta vientos del noroeste y sureste. La velocidad promedio del viento durante julio fue de 0.51 m/s y el 56.39 % del total de las lecturas registradas para este mes, representaron vientos con un velocidad entre los 0 a 0.2 m/s. Para agosto la velocidad promedio del viento fue 0.41 m/s y el 61.44 % del total de los datos, caracterizó vientos menores o iguales a 0.2 m/s (Figuras 11 y 12).

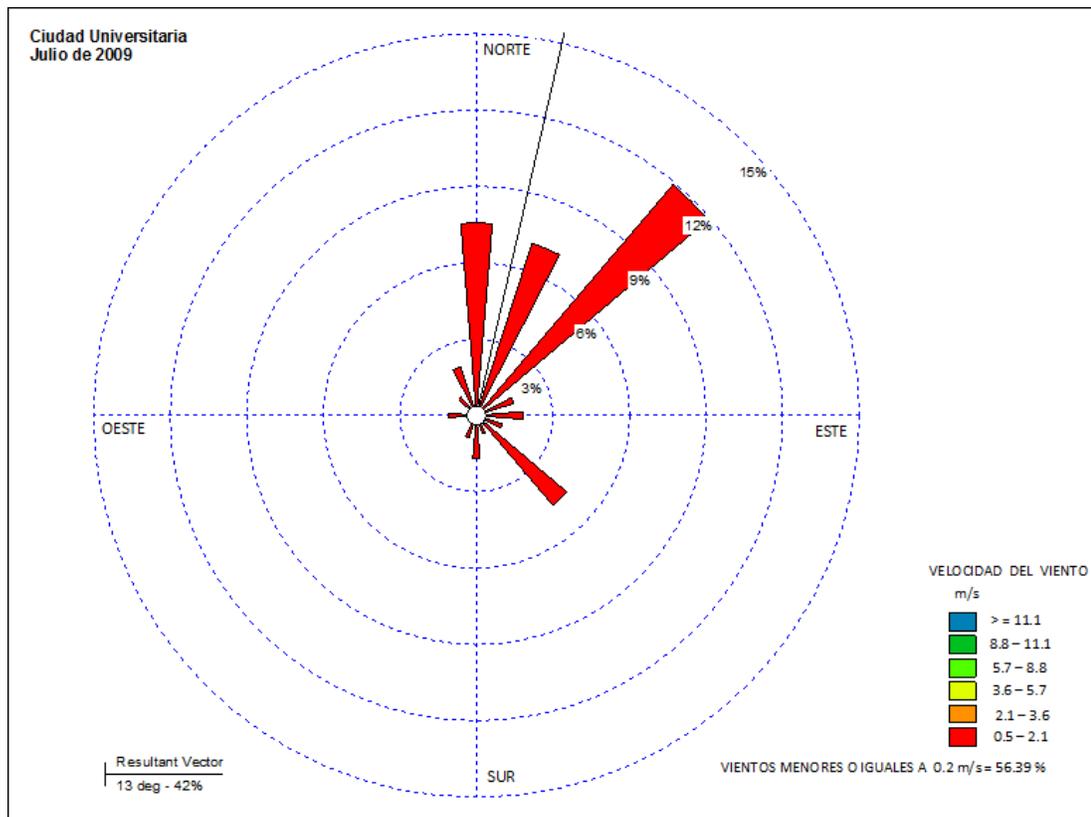


Figura 11. Rosa de los vientos para Ciudad Universitaria en julio (datos de 24 horas).

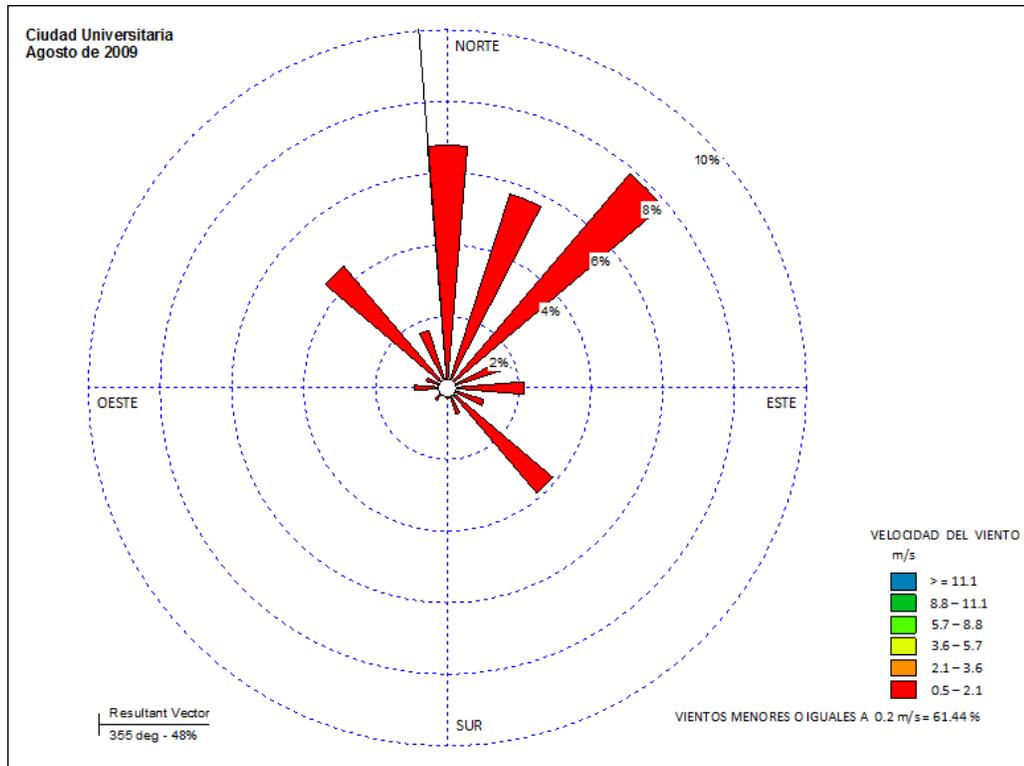


Figura 12. Rosa de los vientos para Ciudad Universitaria en agosto (datos de 24 horas).

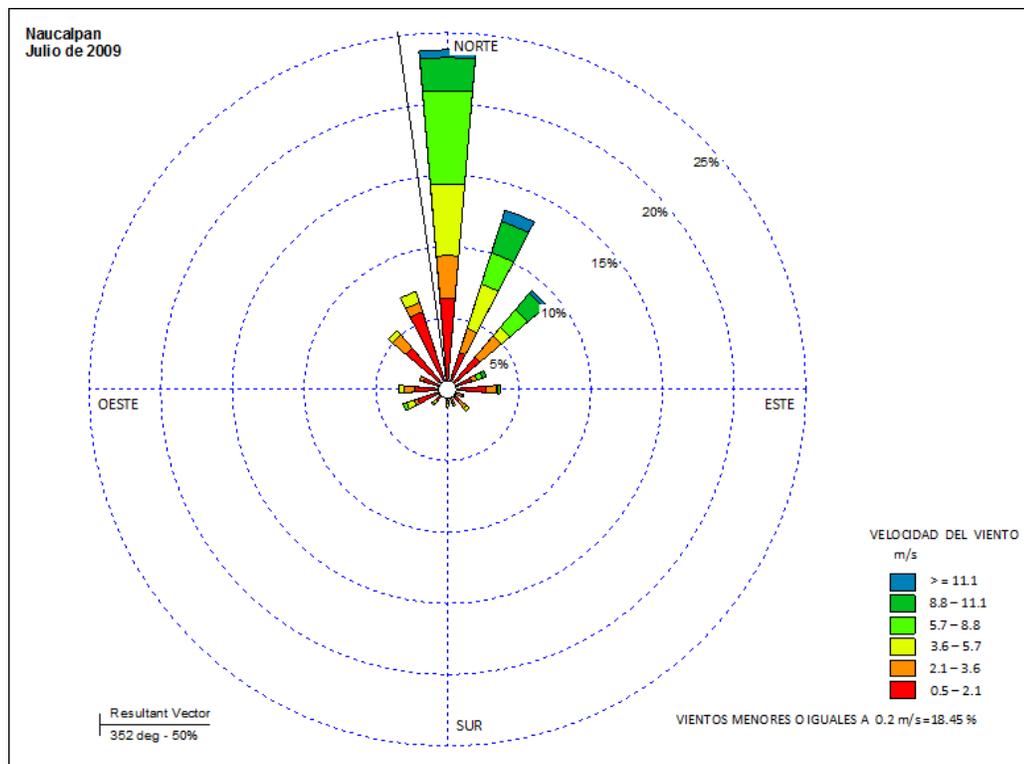


Figura 13. Rosa de los vientos para Naucalpan en julio (datos de 24 horas).

A diferencia de Ciudad Universitaria, en el sitio ubicado en Naucalpan predominan vientos mayores o iguales a 11.1 m/s en julio y en agosto brisas fuertes (8.8 – 11.1 m/s) del noreste, noroeste y principalmente del norte (Figuras 13 y 14). En julio, se registró una velocidad promedio del viento de 3.06 m/s y en agosto de 2.97 m/s. De acuerdo a los datos presentados en la rosa de los vientos para este sitio durante dos meses, los datos de velocidad del viento menores o iguales a 0.2 m/s fueron menores al 20%; por lo que al noroeste de la Ciudad de México se tienen vientos más fuertes.

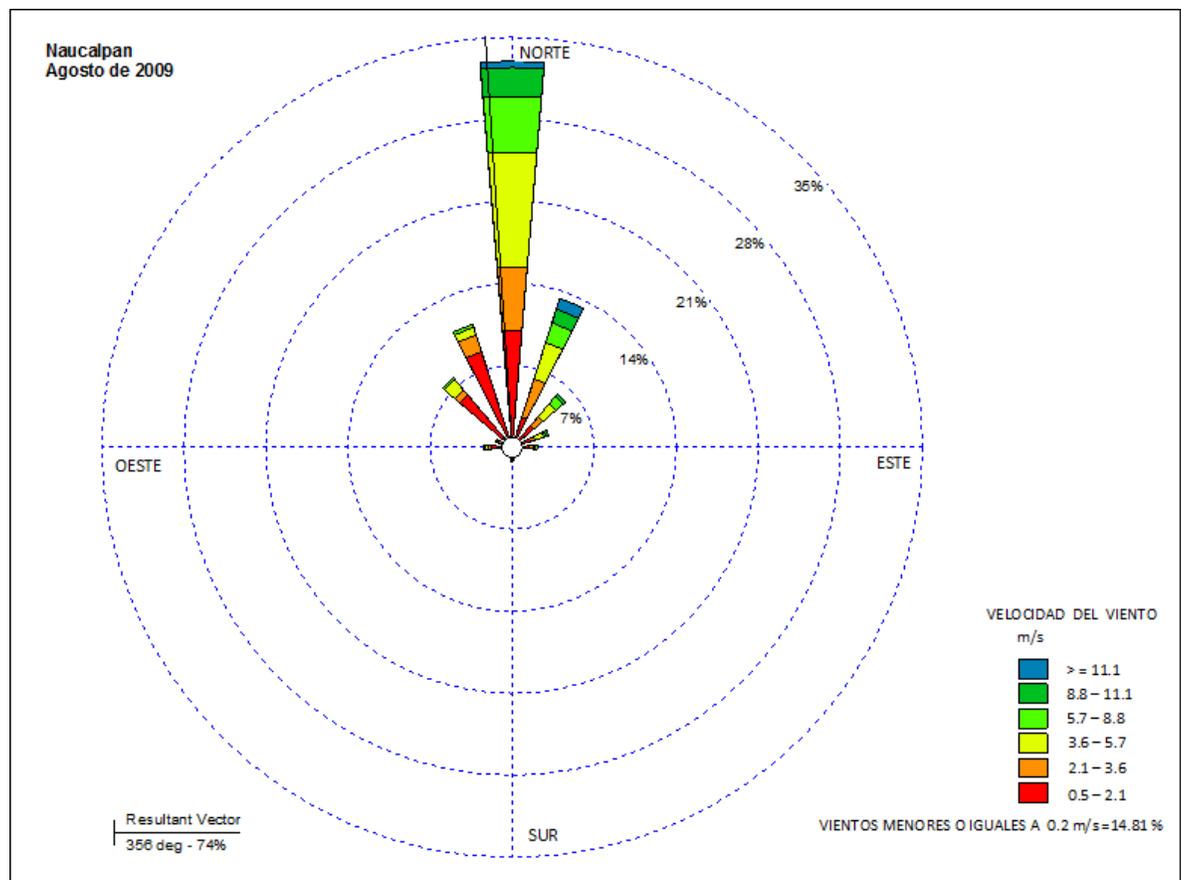


Figura 14. Rosa de los vientos para Naucalpan en agosto (datos de 24 horas).
Gráficos realizados en el programa WRPLOT View.

5.4 Reseña de fenómenos meteorológicos en México

Este apartado muestra una recopilación del número de depresiones tropicales, tormentas y huracanes que ocurrieron en el transcurso del muestreo en el presente trabajo (julio, agosto y septiembre 2009). La Tabla 3 muestra las fechas, el nombre y el lugar donde se desarrolló el fenómeno meteorológico.

Tabla 3. Temporada de huracanes

Fenómeno meteorológico	Nombre	Lugar	Fecha
Depresión tropical	Blanca	Pacífico	6 de julio
	No. 6e	Pacífico	30 de julio
	No. 9e	Pacífico	9 de agosto
	No. 8	Atlántico	25 de septiembre
Tormenta tropical	Dolores	Pacífico	14 de julio
	Ana	Atlántico	9 de agosto
	Bill	Atlántico	15 de agosto
	Claudette	Atlántico	16 de agosto
	Hilda	Pacífico	22 de agosto
	Ignacio	Pacífico	24 de agosto
	Danny	Atlántico	26 de agosto
	Kevin	Pacífico	29 de agosto
	Erika	Atlántico	1 de septiembre
	Marty	Pacífico	16 de septiembre
Nora	Pacífico	22 de septiembre	
Huracanes	Carlos	Pacífico	10 de julio
	Felicia	Pacífico	3 de agosto
	Guillermo	Pacífico	12 de agosto
	Jimena	Pacífico	28 de agosto
	Linda	Pacífico	7 de septiembre
	Fred	Atlántico	7 de septiembre

Fuente: Servicio Meteorológico Nacional, CONAGUA 2009.

Las fechas que están en (color azul), son los fenómenos meteorológicos que coinciden con las fechas de recolección de lluvia. Los datos de las fechas, volumen de precipitación pluvial recolectado, pH y su masa se encuentran en el anexo número 1.

5.5 Descripción de los sitios de muestreo

Se eligieron dos sitios de muestreo para el desarrollo de este estudio. Al noroeste de la Ciudad de México, se localiza la delegación Azcapotzalco (primer sitio de muestreo), ubicado en una unidad habitacional cerca del Colegio de Ciencias y Humanidades (plantel Azcapotzalco), donde se hizo la primera recolección de agua de lluvia. Este lugar se caracteriza por la actividad industrial que existe a sus alrededores (en la zona industrial Vallejo, Tlalnepantla y Naucalpan principalmente). El segundo lugar se localiza al suroeste de la Ciudad de México, en Ciudad Universitaria (dentro del edificio 1 del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM). Para la elección de éste, se consideró la actividad vehicular y el dominio de los vientos. La recolección de las muestras de lluvia en ambos lugares, se hizo en los respectivos techos de cada edificio. En la Figura 15, se muestra el mapa del Distrito Federal con los dos sitios de muestreo. La distancia entre ambos sitios es de 19.4 km aproximadamente (INEGI, 1999). El mapa también muestra la precipitación promedio anual en toda la ciudad.

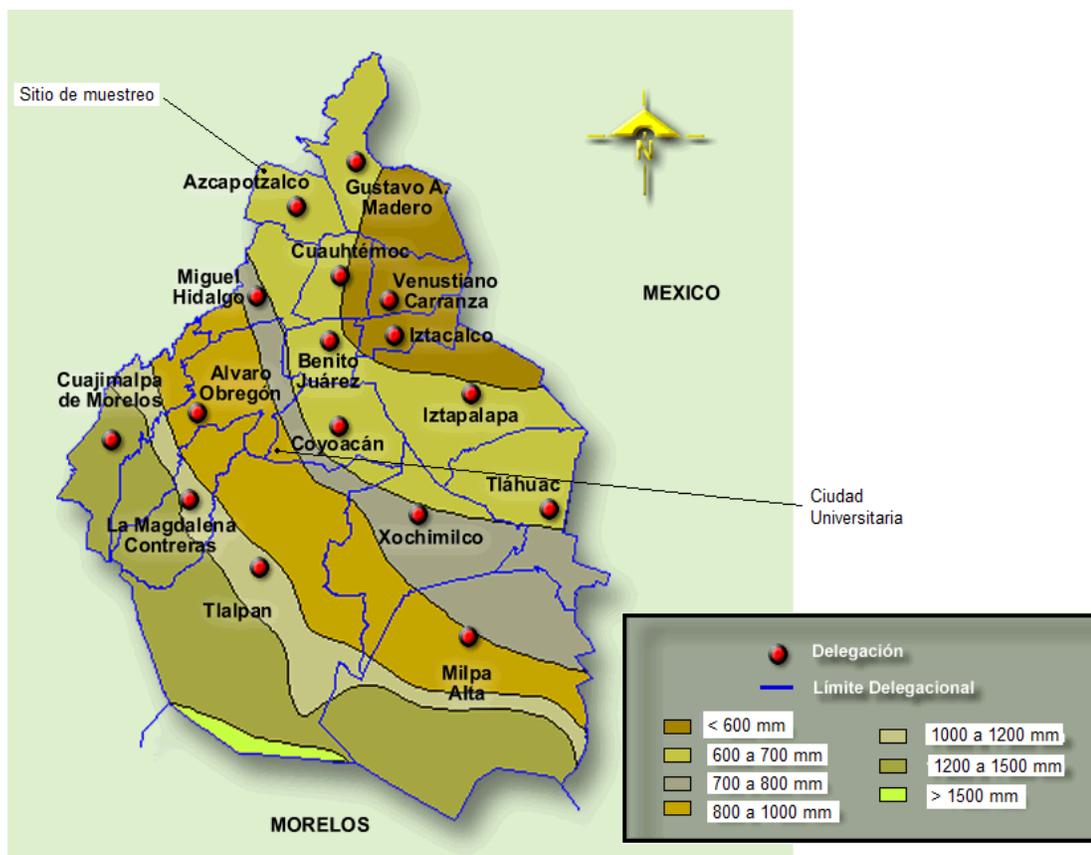


Figura 15. Mapa de precipitación promedio anual y ubicación de los respectivos sitios de estudio. Fuente: INEGI, 2010

Azcapotzalco tiene una precipitación promedio anual de 758 mm, (Boletín electrónico, 2000) y una altitud de 2240 m sobre el nivel del mar (INEGI 2010). La precipitación promedio anual para Ciudad Universitaria es de 860 mm (Báez-Pedrajo *et al.*, 1997) y una altitud de 2250 m. La temperatura promedio anual en ambos sitios es de 16 °C.

6.0 Metodología

6.1 Descripción del muestreo

En la recolección de agua de lluvia para el análisis de compuestos inorgánicos, se emplean automuestreadores (Stedman *et al.*, 1990; Báez-Pedrajo *et al.*, 2006). Para el caso de compuestos orgánicos, también se utilizan automuestreadores (Pankow *et al.*, 1982; Cereceda-Balic *et al.*, 2002); sin embargo este estudio no se realizó así; debido a que no se contaba con tales equipos, por lo que el muestreo se llevó a cabo en forma manual. Además los contenedores de los automuestreadores convencionales son de plástico, lo cual impide el análisis de compuestos orgánicos dado que el material puede adsorber este tipo de compuestos (Futoma *et al.*, 1981). Para este trabajo, la recolección del agua de lluvia para la determinación de los HAPs se hizo en botellas de vidrio color ámbar (para evitar degradación por fotólisis), con una capacidad de 4 L, embudos de lámina (con un diámetro de 23.6 cm aprox.), cilindros de plástico para sostener el embudo con la botella y papel aluminio (Figura 16). Todo el material fue previamente lavado para evitar contaminación cruzada (ver anexo 2).



Figura 16. Fotografía que ilustra la colocación del material.
Azotea del Centro de Ciencias de la Atmósfera.

Como un estudio preliminar, se colectaron muestras de lluvia de agosto a septiembre del 2008 y algunas de enero y abril del 2009. Estas muestras se caracterizaron por recolectar el agua de acuerdo a la duración del evento de lluvia. Sin embargo el inconveniente que existe al plantear este tipo de muestreo (muestreo manual), es la pérdida de agua si se coloca el material minutos después de iniciar el evento de lluvia. Considerando lo anterior para julio, agosto y septiembre del 2009, se decidió tomar las muestras por periodos de 24 y 48 h (muestras de los fines de semana). De esta manera se trató de recolectar la mayor cantidad de agua durante la temporada de lluvias.

Las muestras de agua se llevan al laboratorio junto con bolsas de gel frío (para conservar la muestra) para su traslado. Ya en el laboratorio se pesa el volumen recolectado, se mide el pH y se refrigeran para su conservación (a 4°C) hasta su tratamiento.

6.2 Tratamiento de las muestras de agua de lluvia

El periodo de recolección para la mayoría de las muestras de agua de lluvia fue de 24 h. Por lo que el agua contenida en la botella de 4 L, también tiene partículas acumuladas durante ese tiempo. A este tipo de muestra se le llama “*bulk sampling*” (Motelay *et al.*, 2003); ya que colecta tanto deposición seca y húmeda. Las muestras de agua de lluvia se filtraron, para eliminar las partículas suspendidas (Figura 17) y así poder determinar sólo los HAPs disueltos en la precipitación pluvial.

Los filtros que se ocuparon para la filtración, fueron de fibra de vidrio con un tamaño de poro de 1.5µm (Millipore®).



Figura 17. Fotografía de un ejemplo de partículas removidas de una muestra de lluvia

La filtración de las muestras de agua de lluvia, se realiza conectando el matraz kitazato a una bomba de vacío. El procedimiento de filtración, se ilustra en la Figura 18.

El tamaño de las partículas retenidas por los filtros, fueron mayores o iguales a $1.5 \mu\text{m}$; por lo que las muestras de lluvia contienen compuestos en el agua con un tamaño menor a $1.5 \mu\text{m}$.

Durante las pruebas que se hicieron en el 2008 (en las cuales se ocuparon botellas con una capacidad de 2.36 L), el volumen recolectado de agua fue menor a la capacidad del recipiente (aunque sólo se recolectaron 16 muestras en total).

Para la temporada de lluvias 2009, se emplearon botellas de 4 L. Con este volumen de recipiente se aseguró la completa recolección de las muestras de agua (para un total de 59 muestras), evitando las pérdidas por derrames.



Figura 18. Filtración de una muestra de lluvia

6.3 Desarrollo del método de extracción

6.3.1 Extracción de los HAPs en el agua de lluvia

Se realizaron pruebas con cartuchos de C₁₈ (utilizando diferentes marcas), extracción líquido – líquido y utilizando como adsorbente Tenax TA. Los experimentos con cartuchos de C₁₈, se diseñaron gracias a la disponibilidad del material y porque es un método común de extracción (Kiss *et al.*, 1996). Los resultados preliminares se muestran en el anexo 3; debido a que no se obtuvieron los resultados esperados. Los otros dos métodos, se explican en esta sección. Cada prueba se elaboró con su respectiva *muestra de HAPs en agua*, para optimizar el método.

6.3.2 Muestras de HAPs en agua

Una muestra de HAPs en agua, puede ser equivalente a una solución control (Cereceda-Balic *et al.*, 2002). Se prepara con la finalidad de simular las concentraciones que se pueden encontrar de HAPs en muestras de precipitación pluvial.

Una de las características más importantes para este tipo de muestras, es que todas las pruebas que se efectúen a la muestra de interés, deben hacerse primero a la solución control. Esto se hace con la finalidad de evaluar los puntos críticos en el método, tales como las pérdidas en el proceso de extracción (Acheson 1976).

Las muestras de HAPs en agua, contiene agua E-pure^C y una concentración conocida de la mezcla de los 16 HAPs. La concentración que se eligió fue 300 ppt, ya que es la concentración encontrada de HAPs en otros países (Tabla 4).

Tabla 4. Recopilación de intervalos de concentración para HAPs en muestras de lluvia

Región, # de eventos, el tiempo en que se analizaron y otras características	Concentración [ng/L]	Método de detección	Referencia
3 sitios de muestreo en Italia. En diferentes estaciones del año. Análisis con 100 mL de agua. 48 h después se analizaron	10 a 1000 (para su curva de calibración con 3 réplicas)	CG-EM	Guidotti <i>et al.</i> , 2000
1 sitio de Hungría. 3 análisis sólo con 655 mL recolectados	3 a 1000 (en lluvia)*	CLAR	Kiss <i>et al.</i> , 1996
Volumen de las muestras de lluvia de 5 a 27 L, muestreo de 1 a 5 días por varios meses	0.18 a 140 (en lluvia)**	CG-EM	Ligocki <i>et al.</i> , 1985
Recolección en 2 sitios, durante una semana. Análisis con 50 mL de muestra	1.6 a 968.1 (en lluvia)*	CLAR	Delhomme <i>et al.</i> , 2007

Los asteriscos, se refieren al adsorbente que emplearon para la extracción.

* Extracción con C18 y ** Extracción con Tenax GC con malla 60/80.

Los cálculos para determinar la concentración conocida de una mezcla de HAPs, se hicieron considerando un volumen de 750mL, más el 15% en volumen de 2-propanol (grado cromatográfico). Las cantidades calculadas se muestran a continuación:

$$750\text{mL agua E-pure} + 112.5\text{mL (15\% en volumen de 750mL)} = 862.5\text{mL}$$

C.- Sistema de purificación con el que cuenta la Unidad de Análisis Ambiental, Facultad de Ciencias UNAM

Al agregar 15 % en volumen de 2-propanol a la muestra, hay que realizar la corrección de la concentración para la mezcla de HAPs (debida a la dilución). La importancia de agregar 2-propanol al agua, es para bajar la polaridad de la misma y así estabilizar estos compuestos en el agua (Van Noort y Wondergem 1985), por lo que este disolvente se utiliza para conservar la muestra hasta su análisis.

$$C = \frac{0.3ppb \times 750mL}{8625 mL} = 0.26ppb = 260ppt$$

Por lo tanto la concentración de la mezcla de HAPs es de 260 ppt.

Como se discute más adelante (sección referente a la optimización del método de extracción), a las muestras de HAPs en agua ya no se les agregó disolvente 2-propanol.

6.3.3 Extracción de HAPs líquido – líquido

Este tipo de extracción se decidió utilizar como alternativa a los cartuchos con C₁₈. Se vertieron 100 mL de una muestra de lluvia (de la temporada de lluvia 2008) en un matraz de bola con fondo plano de 125 mL. Se añadieron 20 gramos de NaCl (tratado previamente), para conseguir una fase homogénea al romper la emulsión entre el disolvente no polar y el agua. Al matraz se le agregó una barra magnética pequeña de teflón (limpia con disolventes) y se agregaron 4mL de iso-octano (Guidotti *et al.*, 2000) grado CLAR (cromatografía de líquidos de alta resolución) para la extracción de los compuestos orgánicos. La agitación se mantuvo por 40 minutos aproximadamente. Al término de esto, se vació el contenido del matraz a un embudo de separación de 125 mL. Inmediatamente después se desechó el agua con sal y el disolvente restante se recolectó en un vial de 15 mL. Para asegurar que el disolvente no contuviera agua, se agregaron 0.5g de Na₂SO₄ anhidro (previamente tratado).

Los resultados por medio de este tipo de extracción fueron favorables, ya que para al menos 3 de los HAPs extraídos, se encontró una buena recuperación. Sin embargo la desventaja de este procedimiento, es la pérdida de disolvente (con analitos) al efectuar la separación líquido – líquido.

El procedimiento planteado para este tipo de extracción, no fue el adecuado porque el número de HAPs recuperados es muy bajo. Considerando las desventajas mencionadas, se decidió trabajar con Tenax.

6.3.4 Extracción de HAPs con Tenax TA®

La técnica por la que se optó para la determinación de estos compuestos es por extracción en fase sólida, utilizando como material adsorbente Tenax TA 60/80 Supelco®. Se decidió seguir este tipo de extracción, porque ha demostrado ser muy eficiente para la recuperación de HAPs en muestras de lluvia, de acuerdo a la literatura consultada (Pankow *et al.*, 1982; Ligocki *et al.*, 1985). A diferencia de los cartuchos de C₁₈ (en donde el adsorbente ya viene empacado en el cartucho), para el desarrollo de esta tesis sólo se contaba con Tenax TA 60/80 (fabricado en granos muy finos), por lo que fue necesario adaptar la técnica; ya que la desorción se debía realizar con disolventes para su posterior análisis en CG/EM.

Para optimizar la metodología, se estudiaron las siguientes variables: **(1)** cantidad adecuada de Tenax TA, **(2)** tiempo de agitación (para la adsorción de los analitos), **(3)** tiempo de extracción (para la recuperación) y **(4)** cambio de mezcla de disolventes para la extracción de los 16 HAPs.

i) Optimización de la cantidad de Tenax TA®

Cantidad adecuada de Tenax. Estas pruebas se realizaron con la finalidad de saber la cantidad ideal de adsorbente. De acuerdo a la literatura, se empleaba este adsorbente en columnas ya empacadas. Al no contar con este material, puesto que el Tenax se tenía en malla 60/80; había que emplear este adsorbente directamente en las muestras de lluvia. La cantidad a determinar, debía considerar el área superficial del Tenax para no saturar el adsorbente (considerando que la lluvia remueve una gran variedad de compuestos). Por lo que el problema se planteó de la siguiente manera:

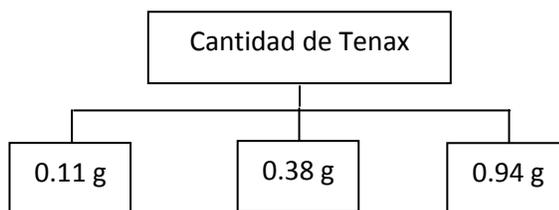


Figura 19. Determinando la cantidad adecuada de Tenax TA

Se hicieron pruebas (Figura 19) con 0.11 gramos (Pankow *et al.*, 1988), 0.38g (Pankow *et al.*, 1982) y 0.94g (Ligocki *et al.*, 1985). Al comparar las muestras analizadas por duplicado, no se observaron cambios significativos en el número de HAPs recuperados hasta ese momento. Las tres diferentes cantidades de adsorbente, mantienen una abundancia similar. Por lo tanto, se decidió trabajar con 0.3g de Tenax; para facilitar su manejo. La recuperación del adsorbente se realizó a través del sistema de vacío con vasos receptores de vidrio, sujetos a un matraz kitazato de 1L y espátula metálica, como lo establece la tesis de Hernández-Soto, 2009. Todo el material empleado fue limpiado y tratado como lo indica el anexo 2.

ii) Tiempo de agitación
(agua de lluvia + Tenax TA)

Al tener una cantidad fija de adsorbente (tomando como referencia un litro de muestra), el siguiente paso fue determinar ¿qué tiempo es el indicado para que los analitos sean adsorbidos por el Tenax? Esto es de suma importancia, ya que si el tiempo es prolongado los compuestos se pueden degradar y si es por falta del mismo, no se establecerá el equilibrio (adsorbente – analitos) y por consiguiente se tendrían pérdidas.

En base a la descripción anterior, se consideraron 4 diferentes tiempos de agitación (como se indica en la Figura 20).

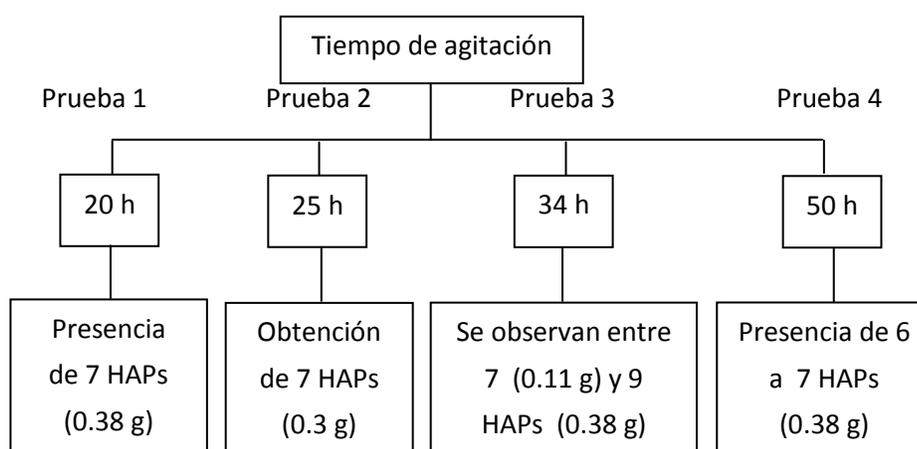


Figura 20. Tiempo de agitación óptimo

Se propusieron 20 horas de agitación, por la siguiente razón (a manera de ejemplo): si se ocuparan cartuchos de C₁₈, se necesitaría un flujo de 1 mL/h para obtener los mayores porcentos de recuperación (Delhomme *et al.*, 2007). Haciendo el cálculo para 1 hora, se tendrían tan solo 60 mL de agua que ha pasado a través del cartucho. Entonces ¿cuánto tiempo se requerirá para un litro de agua? La respuesta sería cerca de 17 horas. Al considerar sólo el área superficial del polímero C₁₈ por gramo (180 m²/g, de la marca Supelco®) y al compararlo con el área de Tenax TA (35 m²/g de la misma marca), se tendría que dejar más tiempo el adsorbente en contacto con el agua.

La prueba 3 (Figura 20), se tomó como referencia de un artículo donde se estudia el equilibrio de adsorción entre los HAPs y el carbón activado (Waiters *et al.*, 1984).

Al no extraer la mayoría de los compuestos (pruebas 1 y 3), sólo había dos razones: que el tiempo de agitación para llegar al equilibrio no se había alcanzado (aumentar más horas) o que los compuestos ya se habían degradado. Por este motivo, se propuso que el tiempo de agitación fuera de 25 horas y de 50 horas (prueba 2 y 4) respectivamente. Se efectuaron más pruebas y se determinó que 25 horas de agitación eran suficientes para la adsorción de los analitos. Aunque al usar 0.38 g de Tenax TA (prueba 3), se obtuvieron 9 HAPs, 34 horas ya es un tiempo prolongado; por lo cual se descartó.

iii) Optimización del tiempo de extracción
(desorción de analitos) del TenaxTA

Se realizaron tres pruebas con su respectivo tiempo, como se muestra en la Figura 21.

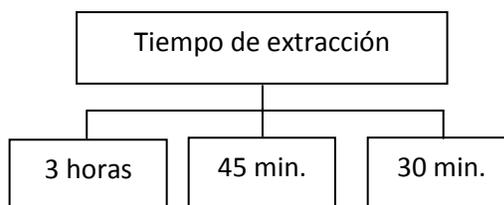


Figura 21. Tiempo de extracción para recuperar los analitos
(tiempo en horas y minutos)

En general para estas tres diferentes pruebas (Figura 21), no se observó variación en el número de analitos. Sin embargo, si se mantiene la agitación durante 3 horas (Ligocki *et al.*, 1985), se pierde disolvente y parte de los HAPs (no se discute el porcentaje de pérdida).

Por otra lado, durante los 30 minutos, la agitación no es uniforme ya que el Tenax se pega en las paredes del frasco de vidrio (frasco color ámbar de 60 mL, lavado previamente). En cambio, a 45 minutos se puede manipular el Tenax dentro del frasco y variar las velocidades del agitador tipo vortex. Por lo que se decidió usar este tiempo para la extracción de los HAPs.

Hasta este punto, el disolvente que se empleó para efectuar todos los cambios mencionados fue la mezcla de disolventes hexano:acetona 60:40 (v/v) (Leuenberger *et al.*, 1988). Al no obtener los 16 HAPs de la mezcla del estándar certificado, se eligió cambiar de disolventes para la recuperación total de estos compuestos (Figura 22).

iv) Selección del disolvente para la extracción de los HAPs en el Tenax TA

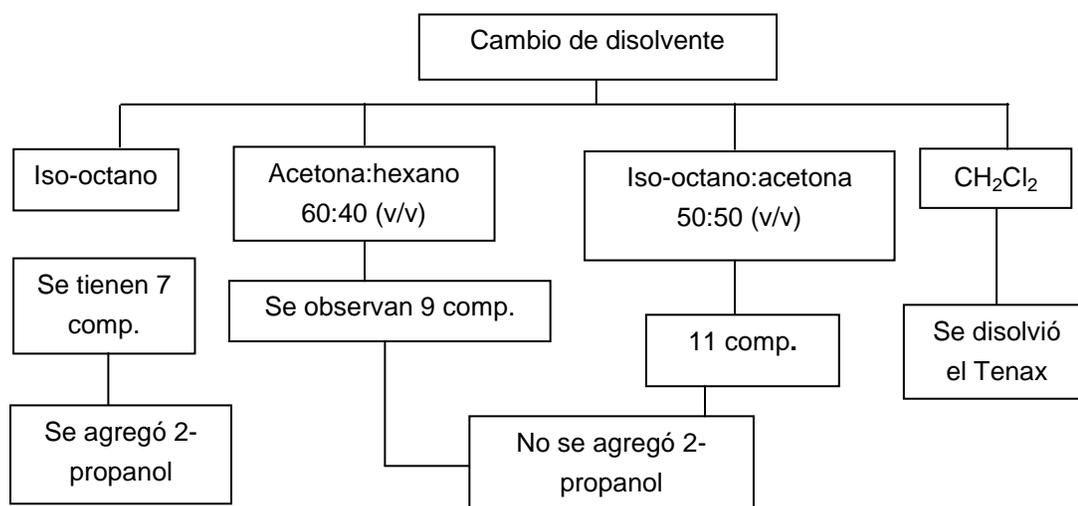


Figura 22. Cambio de disolvente (mezcla de disolventes)

Para esta parte, todas las muestras cumplieron con las siguientes condiciones:

- las muestras se agitaron durante 25 horas
- la cantidad de Tenax fue de 0.3 g
- tiempo de extracción 45 minutos

- se agregaron entre 9 y 10 mL de disolventes para la extracción
- añadió Na_2SO_4
- se evaporaron las muestras con N_2 ultra puro y se concentraron a 1 mL y
- inyectó 1 μL al CG/EM

La evaporación del disolvente para así concentrar los analitos, se realizó en un minievaporador de la marca Supelco®.

Los hallazgos más importantes que se muestran en la Figura 22, son que la mezcla de acetona: hexano mejoró la recuperación de 7 a 9 compuestos. Por su parte la mezcla iso-octano:acetona también mejoró la recuperación al extraer 11 compuestos. Otro aspecto importante observado, fue no agregar 2-propanol a la muestra; ya que sin este disolvente aparecen hasta 11 compuestos. Por lo que se sospecha que el resto de los HAPs permaneció en dicho disolvente.

Al analizar los resultados anteriores, se realizaron otras pruebas para mejorar la eficiencia en la extracción (recuperar los 16 HAPs). Estas pruebas consistieron en variar la proporción (v/v) para las mezclas de disolventes (Figura 23), proponiendo las siguientes: hexano: CH_2Cl_2 :acetona y iso-octano:acetona 75:25 (v/v).

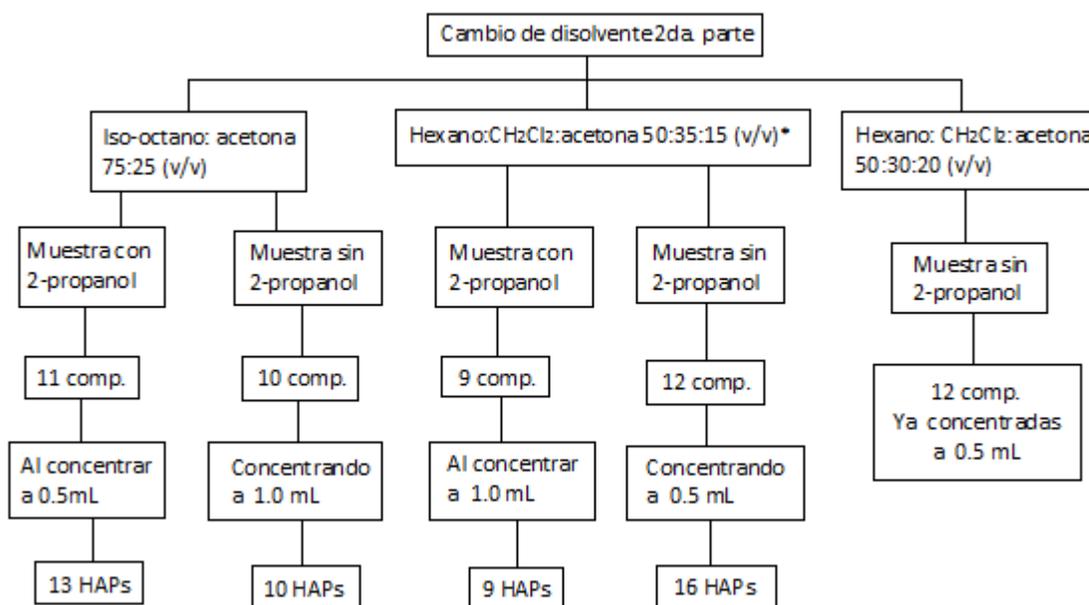


Figura 23. Cambiando la proporción (v/v) de los disolventes

Algunos resultados observados (Figura 23) fueron: el cambio de la proporción de iso-octano y acetona, resultando una mezcla ligeramente más no polar. Hasta el momento no se había utilizado la mezcla de hexano:CH₂Cl₂ (Páez-Bristrain 2007); sin embargo esta mezcla 1:1 (v/v), disuelve el Tenax. Por este motivo se modificó por hexano:CH₂Cl₂:acetona 50:35:15 (v/v). Esta proporción, no presentó tales problemas en pruebas preliminares; sin embargo al realizar el proceso de extracción se produjo la formación de flóculos en el Tenax. Considerando esto, se probó otra proporción de hexano:CH₂Cl₂:acetona 40:20:40; la cual evitó la aglomeración del adsorbente.

Cambio de disolvente 3era parte

Como se observa en la Figura 24, no hubo ninguna mezcla que tuviera mejores resultados como la mezcla de hexano:CH₂Cl₂:acetona 50:35:15 (v/v).

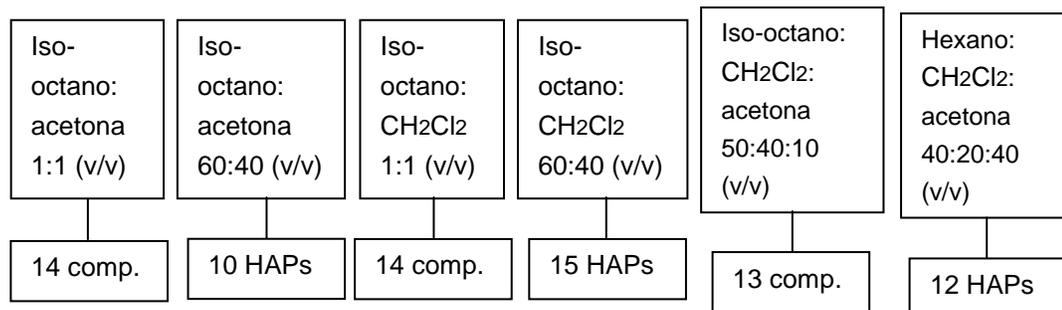


Figura 24. Cambio de disolvente para mejorar la extracción

Después de experimentar las pruebas descritas, la mezcla de disolventes de hexano:CH₂Cl₂:acetona 50:35:15 (v/v) es la que logra recuperar los 16 HAPs. Es por ello que es muy importante variar la velocidad en la agitación (agitador vortex) para la extracción de los 16 HAPs, evitando de esta manera la formación de flóculos.

6.3.5 Resumen para la extracción de HAPs en agua de lluvia

La cantidad ideal de Tenax por cada litro de agua de lluvia, debe ser de 300 mg. En cambio si el volumen de agua es menor, la cantidad mínima de adsorbente será de 110 mg.

El tiempo de agitación para alcanzar el equilibrio entre los HAPs (presentes en el agua) y el adsorbente, fue de 25 horas. La mezcla de disolventes que mejor desorbe estos analitos del Tenax contiene hexano:diclorometano:acetona 50:35:15 (v/v). El tiempo de agitación para la recuperación de los analitos en el Tenax (con esta mezcla de disolventes) fue de 45 minutos. Aquí es donde se varía la velocidad de agitación en el agitador tipo vortex, de la siguiente manera: 30 minutos a velocidad constante, 2 minutos se aumenta, 10 minutos se disminuye y el tiempo restante se aumenta la velocidad de agitación. Al final del procedimiento con la ayuda del disolvente, se desplaza el Tenax que quedó en las paredes del frasco de vidrio color ambar al fondo del mismo. Recuperar el disolvente y agregar Na₂SO₄ anhidro (tratado térmicamente a 560 °C, toda la noche), para que absorba las trazas de agua que le queda al Tenax TA (con esto también se evita dañar el equipo de CG/EM). Posteriormente se evapora la mezcla de disolventes, hasta tener un volumen de 500 µL.

Cabe mencionar que el Tenax TA, debe manejarse en húmedo durante su recuperación en el procedimiento de filtración. En caso contrario como el material es tan fino, una ligera brisa de aire hará que se pierda adsorbente.

Finalmente, no es necesario verter 15% en volumen de disolvente 2-propanol al volumen de agua. Los disolventes empleados deben ser grado cromatográfico.

Al realizar el procedimiento de extracción descrito en el resumen, cada muestra de lluvia pierde en promedio el 4.56% de la masa total de Tenax añadida al agua. Para minimizar y llegar a este porcentaje de pérdida, se ocuparon filtros de fibra de vidrio de la marca Millipore® (con tamaño de poro de 1.5 µm), para recuperar el Tenax. La cantidad perdida de adsorbente (Tenax adherido en las paredes de las botellas de vidrio), se recupera posteriormente a todo el análisis.

6.4 Análisis cromatográfico de los HAPs

Los equipos que se emplearon para el análisis cualitativo y cuantitativo de los 16 HAPs, fueron los cromatógrafos de gases con espectrometría de masas: HP G1800C GCD Serie II (Facultad de Ciencias) y HP 5890 (Facultad de Química).

6.4.1 Optimización de parámetros en cromatografía de gases

1) Rampa de temperaturas

Para la separación de los compuestos en un cromatógrafo, se deben probar varias condiciones de temperatura para el horno (programa de temperaturas), el inyector y la línea de transferencia (estas se especifican en la Tabla 5); hasta obtener los mejores resultados (Páez-Bristrain 2007 y Hernández-Quiroz 2009). La optimización de estas condiciones, se realizó en el laboratorio de Química Analítica, Facultad de Química (Rojo-Callejas 2010). En la Tabla 5, también se muestran las características del gas de arrastre (grado ultrapuro), la columna cromatográfica empleada, el modo de inyección etcétera.

Tabla 5. Condiciones de operación para el CG/EM

Cromatógrafo de gases	HP G1800C GCD Serie II
Detector	Espectrómetro de masas (cuadrupolo)
Columna	DB5 Agilent®, 30 m de longitud y 0.25 mm de diámetro interno
Programa de temperaturas	La temperatura inicial del horno = 70 °C Rampa de temperaturas: 8 °C/min. hasta 180 °C 5 °C/min. hasta 235 °C 2 °C/min. hasta 300 °C y mantener por 5 min.
Temperatura del inyector y línea de transferencia	320 °C
Tiempo de la corrida	63 min.
Gas	Helio (1 mL/min.)
Volumen de inyección	1 µL, splitless
Intervalo de masa	45 – 450 m/z

El espectrómetro de masas, tiene la ventaja de operarse en dos modos (para aumentar su sensibilidad). El primero de ellos es el modo SCAN, el cual escanea todos los compuestos que pudiera contener la muestra inyectada y la segunda es por monitoreo de ion selectivo (MIS o SIM por sus siglas en inglés). Este último, aumenta la sensibilidad del detector; ya que sólo identificará los iones que se especifican al software (ChemStation).

6.4.2 Determinación de los 16 HAPs por CG/EM

La determinación cuantitativa de los hidrocarburos aromáticos policíclicos, en las muestras de agua de lluvia fue la siguiente: se inyectó una dilución con una concentración de 600 ppb la cual contienen los 16 HAPs. Esta dilución fue preparada previamente de una solución madre del estándar certificado (de la marca Chem Service). Con la dilución de 600 ppb, se editaron los 16 HAPs. Una vez editados los compuestos, se seleccionó el modo SIM. Al trabajar ya en este modo con el CG/EM, la sensibilidad que puede alcanzar el equipo se encuentra en el orden de picogramos (esto se logra trabajando con el CG/EM aproximadamente de 1 a 2 semanas de manera ininterrumpida). Posteriormente se inyectan otras diluciones de menor concentración para obtener la curva de calibración. Las diluciones que se prepararon fueron en masa (picogramos) de 300, 100, 50, 10, 5, 1 y 0.6 pg. Después, se procede a inyectar cada una de las muestras de lluvia por triplicado al CG/EM (para inyecciones manuales). En el anexo 4 se discute el estudio de isómeros, debido a que en algunas muestras de agua de lluvia se presentó un décimo séptimo compuesto (posiblemente trifenileno).

Al inyectar masas menores a 100 pg, en el espectro de masa sólo aparece la señal del ion más abundante para cada compuesto. En la Tabla 6, aparece la relación masa-carga del ion más abundante para cada HAPs con su correspondiente tiempo de retención y variación (\pm) entre cada corrida (para cinco muestras).

Tabla 6. Relaciones m/z, para los 16 HAPs

Número	Compuesto	m/z	tr \pm 0.01
1	Naftaleno	128	8.13
2	Acenaftileno	152	12.48
3	Acenafteno	154	12.99
4	Fluoreno	166	14.52
5	Fenantreno	178	17.70
6	Antraceno	178	17.89
7	Fluoranteno	202	22.37
8	Pireno	202	23.28
9	Benzo[a]antraceno	228	29.22
10	Criseno	228	29.41
11	Benzo[b]fluoranteno	252	36.22
12	Benzo[k]fluoranteno	252	36.43
13	Benzo[a]pireno	252	38.41
14	Indeno[1,2,3-cd]pireno	276	46.44
15	Dibenzo[a,h]antraceno	278	46.90
16	Benzo[ghi]perileno	276	48.15

Relaciones m/z, tomadas de Anyakora *et al.* 2005.

tr = tiempo de retención en minutos (cromatógrafo G1800C serie II).

Valores optimizados (Facultad de Ciencias UNAM).

6.4.3 Curvas de calibración

Las curvas de calibración para algunos HAPs, se muestran de la Figura 25 a la 30. En ellas no aparece el valor de la ordenada al origen, debido a que fue la línea recta que mejor se ajustó a los datos (de acuerdo a los coeficientes de determinación). Esto se pudo deber porque la masa de 300pg en el análisis, es mayor a las masas determinadas para las muestras de lluvia.

Cada punto que corresponde a una diferente masa, va acompañado por el valor del área de integración correspondiente y éste por su coeficiente de variación; el cual fue menor al 10% en todos los casos. Por este motivo, se consideró al conjunto de datos como homocedásticos.

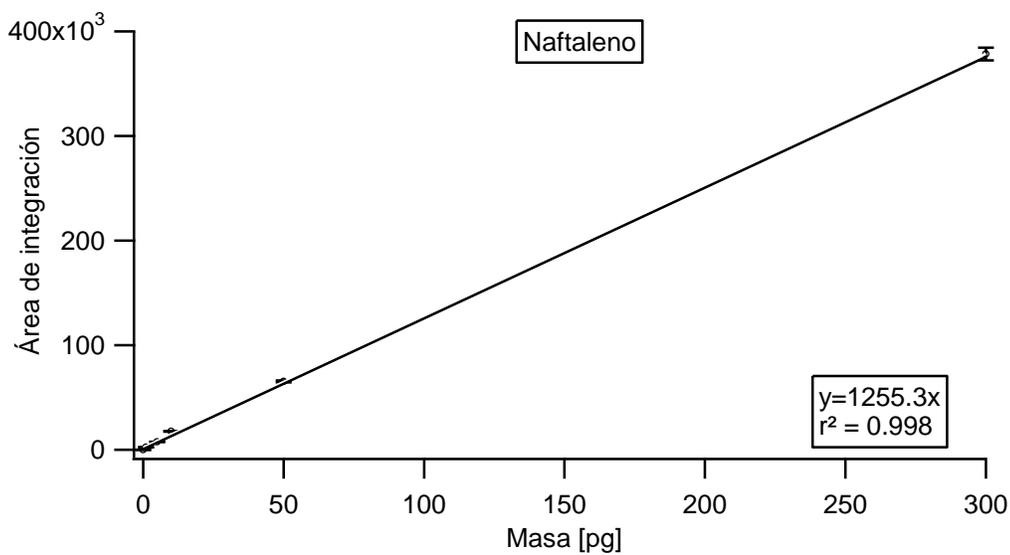


Figura 25. Curva de calibración para el naftaleno

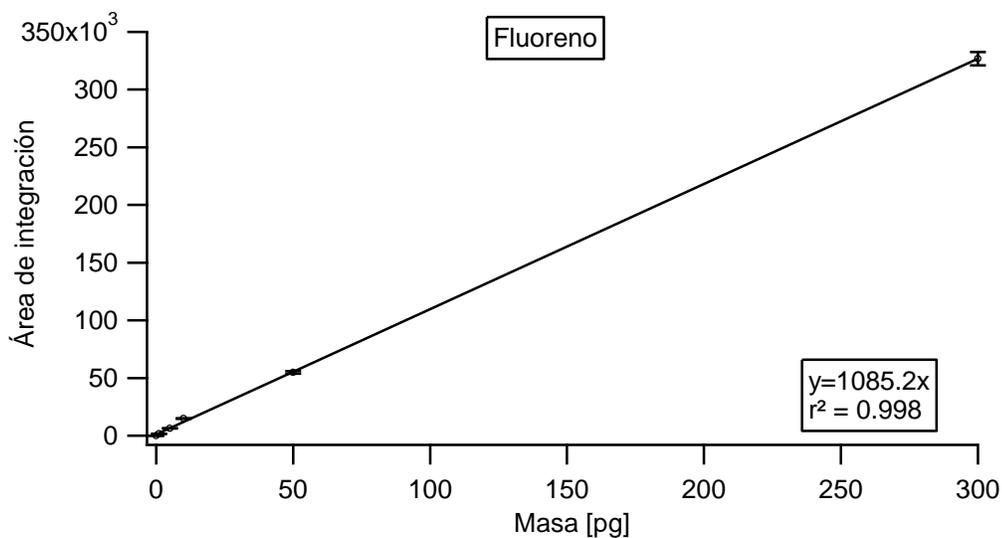


Figura 26. Curva de calibración para el fluoreno

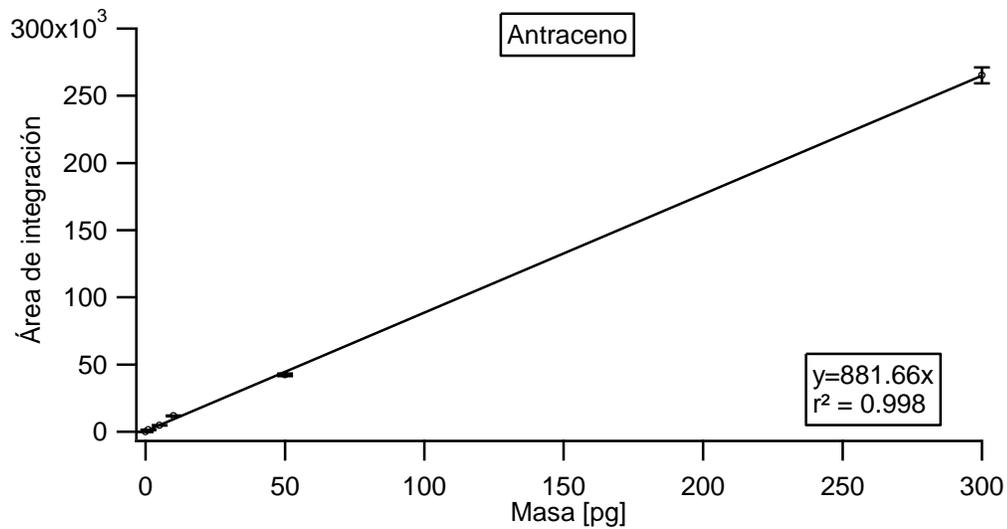


Figura 27. Curva de calibración para el antraceno

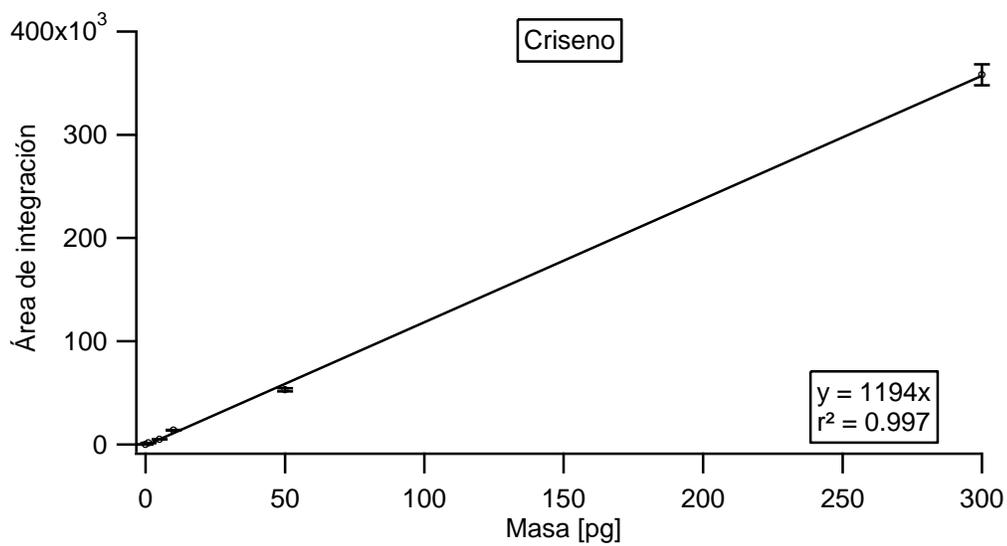


Figura 28. Curva de calibración para el criseno

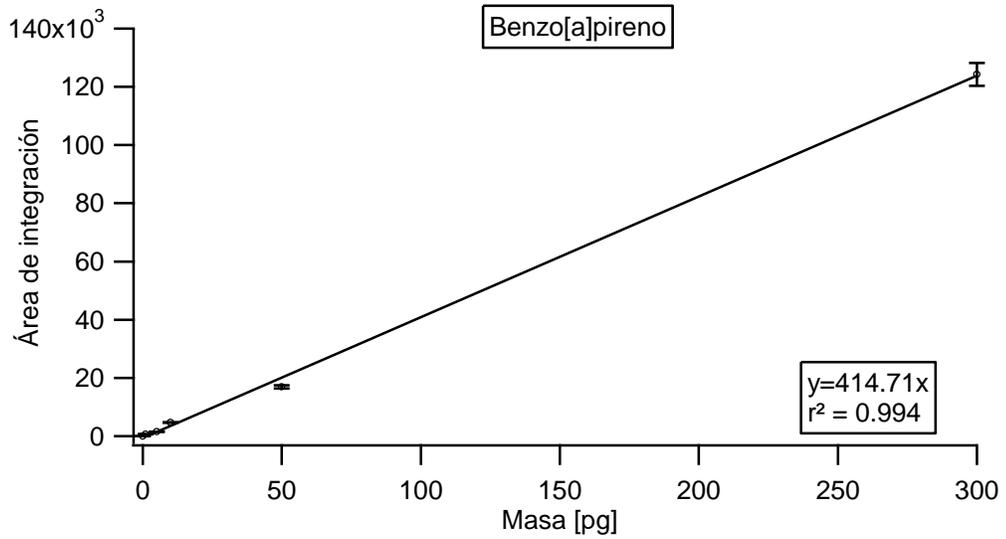


Figura 29. Curva de calibración para el benzo[a]pireno

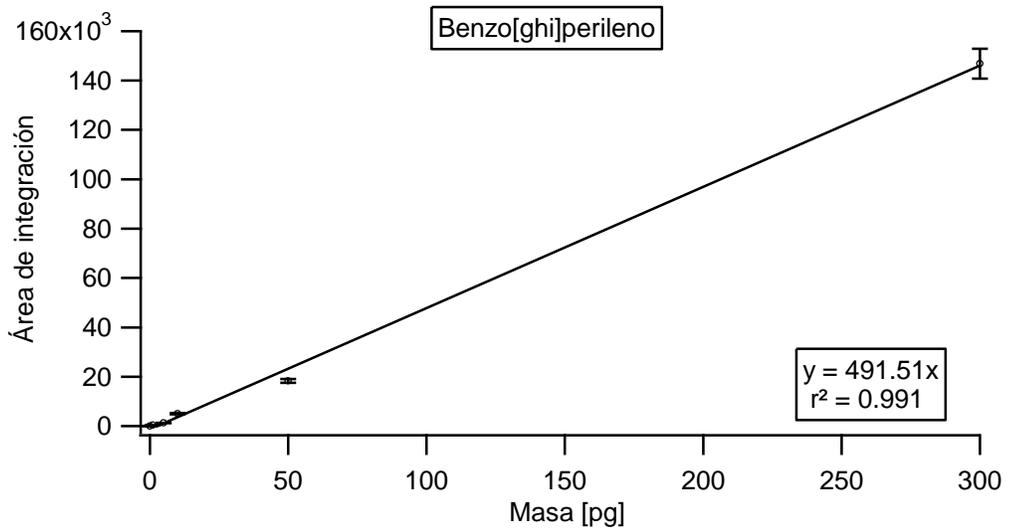


Figura 30. Curva de calibración para el benzo[ghi]perileno

Como se aprecia en cada una de las curvas de calibración (ajustadas a líneas rectas), hay una ligera variación en la masa igual a 50 pg con respecto a la línea recta. Esto hace que el coeficiente de determinación, sea menor a 1. Posiblemente el error se produjo al preparar la dilución o en la incertidumbre de la inyección manual. En cuanto al valor en masa de 100 pg, se eliminó (considerando el análisis residual) debido a que presentaba una mayor variación a la masa anterior.

Los cálculos de concentración a masa, se describen en el anexo 5.

El intervalo en masa (300 a 0.6pg) para la curva de calibración se propuso así porque en experimentos anteriores (muestras de lluvia de la temporada 2008), había muestras de agua de lluvia que rebasaban los 600 pg. Considerando esto, se conservó la masa de 600 pg, debido a que esta también permite identificar y editar los 16 HAPs el CG/EM. Algunos cromatogramas de la curva de calibración, muestras blanco y muestras de agua de lluvia aparecen en el anexo 6, ilustrando también los procedimientos para analizar los compuestos en modo SCAN y SIM.

6.4.4 Límites de detección y cuantificación instrumentales

El límite de detección, es la concentración más pequeña que se puede detectar con cierto nivel de confianza (Ingle *et al.*, 1988). Se calcula con la siguiente ecuación:

$$LD = \frac{ks}{m}$$

En donde k es un número 2 ó 3, si se elige 2 corresponde a un nivel de confianza del 92.1%; mientras que $k = 3$ corresponde a un nivel de confianza = 98.3%, s es la desviación estándar del área de los picos y m es la pendiente de la curva de calibración del compuesto.

El límite de cuantificación, es la concentración mínima que se puede cuantificar con un cierto nivel de confianza. El cálculo del límite de cuantificación se realiza con la siguiente ecuación:

$$LC = 10 \frac{s}{m}$$

s es la desviación estándar del área de los picos y m es la pendiente de la curva de calibración.

En la Tabla 7, se muestran los límites de detección y cuantificación instrumentales para el análisis de este estudio.

Tabla 7. Límites de detección y cuantificación para los 16 HAPs

Compuesto	Límite de detección [pg]	Límite de cuantificación [pg]
Naftaleno	0.34	1.15
Acenaftileno	0.19	0.64
Acenafteno	0.23	0.77
Fluoreno	0.24	0.80
Fenantreno	0.25	0.85
Antraceno	0.22	0.72
Fluoranteno	0.17	0.56
Pireno	0.16	0.53
Benzo[a]antraceno	0.15	0.49
Criseno	0.09	0.32
Benzo[b]fluoranteno	0.13	0.45
Benzo[k]fluoranteno	0.10	0.35
Benzo[a]pireno	0.25	0.82
Indeno[1,2,3-cd]pireno	0.18	0.60
Dibenzo[a,h]antraceno	0.17	0.56
Benzo[ghi]perileno	0.15	0.50

Valores en masa (picogramos) para los 16 HAPs

6.4.5 Linealidad

La *linealidad* es la capacidad del método analítico (en un intervalo de trabajo), para obtener resultados que sean proporcionales a la concentración en la muestra. Una vez calculado el límite de detección y cuantificación, se puede determinar el intervalo de trabajo que se ilustra de la Figura 31.

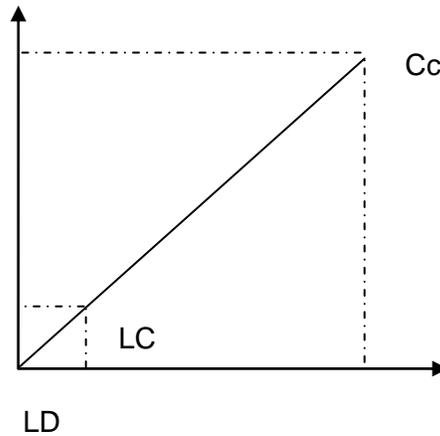


Figura 31. Gráfica que ilustra el intervalo de trabajo

En donde C_c es la concentración máxima de la curva de calibración. A esta concentración también se le llama capacidad de respuesta. El intervalo lineal para el naftaleno por ejemplo, comprendería de 0.34pg hasta 300pg.

6.5 Control de calidad

Los resultados presentados en el siguiente análisis, son valores en masa sin considerar las pérdidas debidas al muestreo y el método. Este tratamiento no altera las tendencias al comparar los datos, ya que al tomar en cuenta los porcentajes de recuperación (para la corrección por pérdidas), la división es entre un número constante (Keith *et al.*, 1983; Swokowski 1989). La corrección debida a las pérdidas como: el procedimiento de extracción, exposición a la intemperie de las muestras durante 24 horas, efecto del pH y tiempo de almacenamiento, solamente se realizaron a los datos en concentración para compararlos a nivel local y con estudios a nivel mundial.

6.5.1 Blanco del método

Este tipo de muestra, se utiliza para determinar la contribución de impurezas en la limpieza del Tenax TA (Páez-Bristrain 2007) y el lavado del material. A este respecto, a pesar de lavar varias veces el Tenax TA con acetona y hexano (grado R.A. y grado cromatográfico), los HAPs que persisten son: naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno y pireno (Tabla 8). Cabe mencionar que la masa más alta hallada fue la del naftaleno, como principal interferencia. La presencia de estos compuestos se pudo deber, a que el Tenax TA se tenía que reutilizar (debido al tipo de muestreo intensivo de 24 y 48 horas).

Tabla 8. Blanco del método, comparando su masa con el límite de detección

Compuesto	Masa [pg]	Límites de detección [pg]
Naftaleno	11.85	0.34
Acenaftileno	0.31	0.19
Acenafteno	0.22	0.23
Fluoreno	0.97	0.24
Fenantreno	1.16	0.25
Pireno	0.21	0.16

Resultados para 6 muestras (blancos del método)

Al identificar las impurezas que aparecen en la Tabla 8, se intensificó el procedimiento de lavado (realizando más repeticiones). Posteriormente se analizó una muestra que sólo tuviera Tenax TA y disolvente. Con este análisis se comprobaría la posible fuente de contaminación. Los resultados de estas pruebas aparecen en la Tabla 9.

Tabla 9. Muestra alternativa (Tenax + disolvente)

Compuesto	Masa [pg]
Naftaleno	1.53
Acenaftileno	0.11
Acenafteno	0.09
Fluoreno	0.55
Fenantreno	0.97
Pireno	0.10

Comparando los resultados obtenidos para el naftaleno, fluoreno y fenantreno, se puede decir, que estos persisten a pesar del procedimiento de lavado. Los tres HAPs restantes, están por debajo de sus respectivos límites de detección.

6.5.2 Blanco de campo

Esta muestra es de suma importancia, ya que se puede determina cuál es la contribución en campo de los HAPs sin lluvia, al dejar el material de muestreo durante 24 y 48 horas en los sitios de estudio (cada muestra por duplicado). La contribución de los HAPs para los dos lugares y tiempos de muestreo, se observan en la Tabla 10. En dicha tabla, sólo aparecen los hidrocarburos aromáticos policíclicos detectados por CG/EM para este tipo de muestra control.

Tabla 10. Comparando los dos sitios de muestreo

Azcapotzalco		
	24 horas	48 horas
pH	5.63 / 6.26	5.63 / 6.15
Compuesto	Masa [pg]	Masa [pg]
Naftaleno	1.87	3.09
Acenaftileno	N.D.	N.D.
Acenafteno	N.D.	N.D.
CU		
	24 horas	48 horas
pH	5.63 / 6.16	5.63 / 6.61
Compuesto	Masa [pg]	Masa [pg]
Naftaleno	2.88	2.36
Fluoreno	N.D.	N.D.
Fenantreno	N.D.	0.40

N.D., corresponde a valores por debajo del límite de detección.

Cabe mencionar que hubo una variación en el pH, para los dos sitios de muestreo (Tabla 10). El pH, se basicifica ligeramente al dejar la muestra de agua expuesta al aire libre. El agua que se analizó para este estudio, fue la misma que se utilizó para preparar las **muestras de HAPs en agua, blancos del método y blancos de campo** (agua E-pure). Las contribuciones del blanco del método y del blanco de campo se suman, para restar estas interferencias a las muestras de agua de lluvia. Con este experimento, se puede aproximar la contribución real de los hidrocarburos aromáticos policíclicos en la precipitación pluvial.

6.5.3 Recuperación y repetibilidad de HAPs

Para esta prueba se analizaron 5 muestras de HAPs en agua, con la misma concentración de la solución control (260ppt). Los resultados de los promedios de recuperación y la desviación estándar relativa, se observan en la Tabla 11.

Tabla 11. Resultados de la extracción, para 5 muestras de agua con los 16 HAPs

Compuesto	% Recuperación promedio	Desviación estándar relativa
Naftaleno	59.65	10.93
Acenaftileno	73.89	13.91
Acenafteno	77.03	14.48
Fluoreno	75.16	14.75
Fenantreno	84.46	16.72
Antraceno	80.88	16.74
Fluoranteno	84.60	18.12
Pireno	84.07	17.98
Benzo[a]antraceno	80.66	18.13
Criseno	82.18	19.92
Benzo[b]fluoranteno	75.14	13.44
Benzo[k]fluoranteno	77.81	20.85
Benzo[a]pireno	71.31	17.16
Indeno[1,2,3-cd]pireno	63.21	11.25
Dibenzo[a,h]antraceno	69.41	25.71
Benzo[ghi]perileno	69.08	26.83

El pH de las muestras en este procedimiento fue 6.71

La ecuación que se ocupó para el cálculo del porcentaje de recuperación o recobro fue la siguiente:

$$\% \text{ Recuperación} = \left(\frac{\text{Masa obtenida}}{\text{Masa de la solución control}} \right) \times 100$$

De acuerdo a los resultados obtenidos (Tabla 11), se puede observar que la desviación estándar relativa para la mayoría de los HAPs (excepto para el benzo[ghi]perileno, dibenzo[a,h]antraceno y benzo[k]fluoranteno), son menores al 20 %. Esto nos habla de un error aceptable para una metodología tan complicada como la que se utilizó. Por su parte las recuperaciones para los distintos HAPs están entre el 70 y 85 % exceptuando al naftaleno, el cual presenta una recuperación cercana al 60 %. Estas recuperaciones son aceptables también para un método analítico de estas características, pues al comparar los porcentajes de recuperación con el método EPA TO-13A para el naftaleno, acenaftileno y acenafteno (aproximadamente del 35 %) fueron mayores al emplear Tenax TA. En dicho método, se utilizó como material adsorbente poliuretano en cartuchos empacados (EPA TO-13A, 1999).

6.5.4 Degradación de HAPs a la intemperie

Esta muestra es muy útil, porque se puede estimar qué tanto se degradan los HAPs (una vez que la lluvia es recolectada). Esta prueba se preparó con una muestra de HAPs en agua y se dejó en los sitios de muestreo por 24 horas (se prepararon muestras por duplicado para cada sitio). Los datos que aparecen en la Tabla 12, representan el porcentaje que se pierde al dejar la muestra de HAPs en agua expuesta todo un día.

Tabla 12. Degradación de los 16 HAPs en los dos sitios de muestreo

Compuesto	Azcapotzalco	CU
	%	%
Naftaleno	31.38	31.70
Acenaftileno	39.62	35.34
Acenafteno	45.36	41.45
Fluoreno	40.40	36.44
Fenantreno	46.20	44.47
Antraceno	48.37	49.95
Fluoranteno	48.15	47.69
Pireno	48.07	47.85
Benzo[a]antraceno	49.81	53.28
Criseno	51.65	55.30
Benzo[b]fluoranteno	45.99	47.42
Benzo[k]fluoranteno	53.79	60.46
Benzo[a]pireno	50.90	60.41
Indeno[1,2,3-cd]pireno	45.36	51.41
Dibenzo[a,h]antraceno	56.73	63.41
Benzo[ghi]perileno	54.75	61.60

El pH de las muestras en este procedimiento fue 6.48

Para calcular los porcentajes de degradación, se calculó primero el porcentaje de recuperación de cada HAP (bajo estas condiciones de 24 horas). Al obtener estos valores, se restaron del porcentaje de recuperación del método.

En base a los resultados anteriores (Tabla 12), se observa que la degradación de los HAPs es considerablemente alta (para ambos sitios de muestreo). También se colocaron muestras durante 48 horas. Sin embargo la degradación de los HAPs, fue mayor durante este tiempo (también en ambos sitios). Por este motivo en la Tabla 12, sólo aparecen datos de 24 horas.

6.5.5 Degradación de HAPs por el efecto del pH

Este experimento se diseñó principalmente, para conocer si las variaciones en el pH del agua de lluvia; afectan la extracción de los HAPs. Durante el periodo de lluvias, se observó que hay muestras que tienen pH más ácido que otras. Para este estudio, se hicieron dos muestras de HAPs en agua por separado (cada una por duplicado). A una muestra de agua se le añadió H_2SO_4 puro, hasta obtener un pH de 4.56. Para este valor de pH, se hicieron varias diluciones hasta obtener el pH indicado. La otra muestra de agua, no se le modificó el pH. El pH del agua E-pure que se empleó, tiene un valor ligeramente ácido (pH = 5.93). Posteriormente se agregó la mezcla con los 16 HAPs. Ambas muestras se analizaron por cromatografía de gases con espectrometría de masas después de 24 horas y los resultados aparecen en la Figura 32.

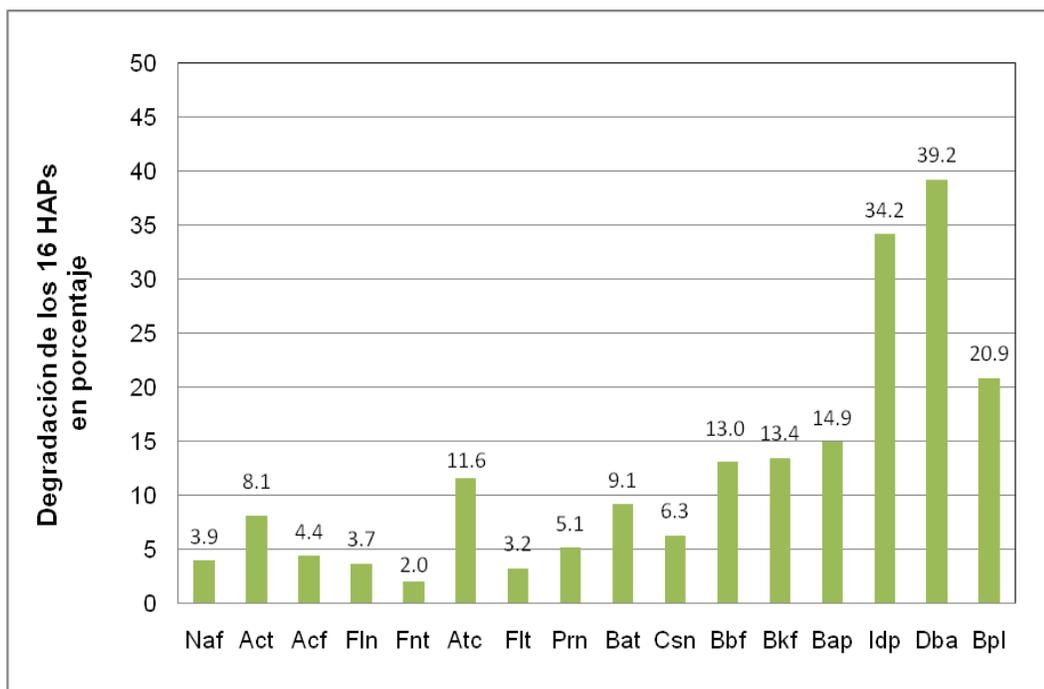


Figura 32. Degradación de los 16 HAPs, a un pH = 4.56

En la Figura 32 se observa que los compuestos más susceptibles a la degradación por el pH son el indeno[1,2,3-cd]pireno (Idp), dibenzo[a,h]antraceno (Dba) y benzo[ghi]perileno (Bpl); puesto que al calcular el porcentaje de recuperación en la extracción, se pierde más del 20% para los compuestos señalados. A las muestras de precipitación pluvial recolectadas (como se revisará más adelante), no se ajustó el pH para no alterar los compuestos removidos por la lluvia. Si bien a un pH de 4.56 se tiene degradación, solamente tres muestras tuvieron un pH menor (una para Azcapotzalco y dos en Ciudad Universitaria).

6.5.6 Degradación de HAPs (tiempo de almacenamiento)

Esta prueba de degradación, considera la influencia del tiempo de almacenamiento para una muestra de HAPs en agua. Los resultados presentados en la Figura 33, muestran que la degradación de los HAPs debida al tiempo de almacenamiento es considerablemente rápida. Por ejemplo con 64 días de almacenamiento, se pierde más del 80 % (para ocho HAPs) de la concentración original de HAPs añadida a una muestra de agua. Para 46 días, la mayoría de los HAPs se degradan más del 60%.

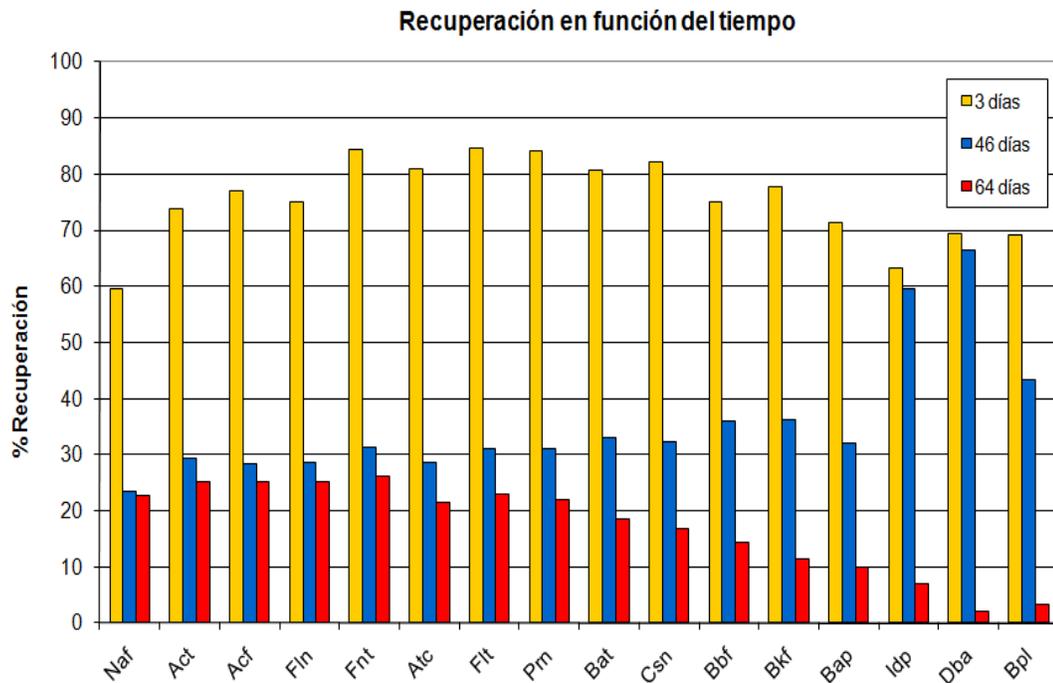


Figura 33. Influencia del tiempo de almacenamiento de las muestras de HAPs en agua, a un pH = 6.71

Aunque las muestras de agua se almacenen a 4 °C, no es la mejor forma de mantener estables estos compuestos. Por ello se recomienda realizar la extracción de los analitos a más tardar una semana después de la recolección de la lluvia (porque las pérdidas son cercanas al 20 %). Una vez en el disolvente, los compuestos son más estables, cuidando que los viales estén bien sellados con papel aluminio y almacenados en el refrigerador a 4 °C. Para esta prueba se analizaron cinco muestras.

6.5.7 Límites de detección y cuantificación del método

El límite de detección del método (LDM) para la mayoría de los hidrocarburos aromáticos policíclicos fue menor a 3.06 ng/L, con excepción del naftaleno el cual fue de 12.22 ng/L. La ecuación empleada para este límite se describe a continuación:

$$LDM = y_B + 3s_B$$

en donde y_B es la concentración de analito que proporciona una señal igual a la señal del blanco, más tres veces la desviación estándar del blanco s_B .

El límite de cuantificación del método (LCM) por su parte, fue menor a 7.72 ng/L para gran parte de los HAPs y de igual manera para el naftaleno fue mayor (LCM = 27.94 ng/L). En seguida se describe la ecuación:

$$LCM = y_B + 10s_B$$

en donde y_B y s_B son las mismas variables que para LDM, pero ahora la desviación estándar del blanco se multiplica por diez (Miller y Miller 2002).

7.0 Resultados y discusión

7.1 Representatividad del muestreo

Como primer punto de análisis de resultados, fue comprobar la representatividad del muestreo para la temporada de lluvias en la Ciudad de México. Para ello, se obtuvieron datos de precipitación pluvial ocurridos en los dos sitios de muestreo.

Para realizar el recuento de los eventos de lluvia para la temporada 2009 (julio, agosto y septiembre), se consultó la base de datos del Servicio Meteorológico Nacional y del Programa de Estaciones Meteorológicas del Bachillerato Universitario (PEMBU, 2009). Para el sitio de estudio en Ciudad Universitaria, al comparar los datos se observó que se recolectó el 68 % del total de los eventos de lluvia para los meses descritos. En cuanto a los datos de Azcapotzalco, desafortunadamente las estaciones meteorológicas más cercanas a este lugar (CCH Azcapotzalco y Naucalpan), no contaban con toda la información para las fechas de interés. En base a lo anterior, los valores se cotejaron con la tercera estación meteorológica (ubicada a 5 km aproximadamente, la Escuela Nacional de Ciencias Biológicas del Instituto Politécnico Nacional, Casco de Sto. Tomás). De acuerdo a estos datos, se recolectó el 62 % del total de los eventos de lluvia.

Cabe mencionar, que para comparar la capacidad de recolección manual y los datos de las estaciones meteorológicas se consideraron las muestras de lluvia de 24 y 48 horas. Sin embargo estas últimas se descartaron, debido a que su porcentaje de degradación va del 31.38% hasta un 63.41% (dependiendo del compuesto y del lugar), durante las primeras 24 horas (Tabla 12). Por este motivo, sólo se consideraron muestras de 24 horas, obteniendo 25 muestras de lluvia en Azcapotzalco (equivalentes al 56 % de todos los eventos de lluvia) y 34 para Ciudad Universitaria (65 % del total de los eventos).

7.2 *Análisis de resultados y estadística no paramétrica*

Para la presentación de los resultados, se realizó un análisis estadístico de dos factores (sitios de estudio y tiempo de muestreo). De acuerdo a los gráficos obtenidos, los histogramas reflejan que los valores de concentración son asimétricos y al considerar el análisis residual, sugiere que los datos deben tratarse de acuerdo a la estadística no paramétrica (ver anexo 7). En cuanto a los valores en masa, aunque también los histogramas muestran una tendencia asimétrica, el análisis residual se aproxima a un comportamiento lineal. Esto puede deberse al hecho de no considerar la variable del volumen recolectado de lluvia para cada muestra. Los resultados se muestran en el anexo 7A.

Tomando en cuenta el análisis estadístico presentado en el anexo 7A, los resultados que se exponen en la tesis se dividen en dos secciones: en concentración (ng/L) y en masa (pg). La ventaja de presentar los datos en concentración, es porque al considerar el volumen de lluvia recolectado, se incluye la variable intensidad de lluvia. De otra manera se tendría que medir esta variable en cada evento de lluvia en los dos sitios de muestreo.

Por otro lado la importancia de manejar los datos en masa, se refleja precisamente en la disminución del error residual, es decir, se elimina la variabilidad en la medición del volumen de lluvia recolectado.

7.3 *Variación de la concentración en el tiempo*

En esta sección se presentan los valores de cada hidrocarburo aromático policíclico (en el agua de lluvia), expresados en concentración. La ecuación que se utilizó para calcular la concentración, fue la siguiente:

$$C \left[\frac{ng}{L} \right] = \frac{(C_{CG/EM})(Vol. Aforo)}{(Vol. Lluvia)(Recobro)}$$

en donde:

$C_{CG/EM}$ = concentración obtenida del análisis por CG/EM [=] ng/L

$Vol. Aforo$ = volumen aforo [=] L

$Vol. Lluvia$ = volumen colectado de lluvia [=] L

$Recobro$ = recobro relativo, adimensional

La finalidad de este análisis es observar la variación de la concentración durante el tiempo de muestreo (julio, agosto y septiembre 2009) y comparar los resultados obtenidos con trabajos a nivel mundial.

La Tabla 13, presenta los intervalos de concentración para cada HAPs, en los dos sitios de muestreo. Estos a su vez se comparan con la Ciudad de Strasbourg, en Francia y en la Universidad de Veszprém, localizada al este de Hungría.

Tabla 13. Intervalos de concentración en [ng/L], para 16 HAPs

Compuesto	Azcapotzalco	CU	SF	Hungría*
Naftaleno	3.2 – 209.5	1.4 – 158.1	62.6 – 125.3	540
Acenaftileno	1.1 – 18.8	1.0 – 12.0	NR	NR
Acenafteno	0.3 – 4.7	0.3 – 7.0	15.6 – 30.1	NR
Fluoreno	0.7 – 13.0	1.3 – 14.3	15.6 – 32.6	18
Fenantreno	2.7 – 69.3	7.6 – 51.8	75.7 – 102.5	84
Antraceno	0.4 – 9.8	0.3 – 5.1	5.2 – 8.5	3.2
Fluoranteno	1.8 – 57.3	5.6 – 99.1	280.3 – 355.2	36
Pireno	1.1 – 64.7	2.7 – 73.7	60.2 – 70.5	120
Benzo[a]antraceno	0.7 – 12.5	0.6 – 19.7	4.6 – 9.4	12
Criseno	2.2 – 31.0	2.3 – 48.2	82.3 – 138.5	4.7
Benzo[b]fluoranteno	1.0 – 31.7	0.8 – 62.7	2.5 – 4.8	5.5
Benzo[k]fluoranteno	0.5 – 22.2	0.3 – 20.3	25.3 – 30.8	2.2
Benzo[a]pireno	0.7 – 29.3	0.8 – 24.0	259.7 – 355.6	14
Indeno[1,2,3-cd]pireno	1.7 – 32.7	0.6 – 34.7	22.5 – 30.2	NR
Dibenzo[a,h]antraceno	0.6 – 4.5	0.3 – 11.6	52.3 – 75.8	NR
Benzo[ghi]perileno	2.3 – 21.1	0.5 – 38.2	55.2 – 66.2	76

NR.- Valor no reportado. SF. Ciudad de Francia (Strasbourg), valores de Otoño (Septiembre – Noviembre, 2002) e Invierno (Diciembre – Febrero, 2002 a 2003). Tomado de Delhomme *et al.*, 2007. * Universidad de Veszprém, Hungría (Kiss *et al.*, 1996).

En la Tabla 13, se observa que para el caso de la Ciudad de México el compuesto analizado de mayor concentración fue el naftaleno y el de menor concentración en muestras de 24 horas fue el dibenzo[a,h]antraceno en Azcapotzalco y antraceno en Ciudad Universitaria. Para la ciudad de Strasbourg, los compuestos que predominan son fluoranteno y benzo[a]pireno. La concentración del benzo[a]pireno en la ciudad francesa, es 10 veces mayor que en Azcapotzalco y Ciudad Universitaria aproximadamente. En términos generales, la concentración de la mayoría de los HAPs es mayor en Strasbourg; con excepción del naftaleno, benzo[a]antraceno, benzo[b]fluoranteno e indeno[1,2,3-cd]pireno.

En cuanto a los datos obtenidos para el sitio de Hungría, los compuestos de mayor concentración son el naftaleno, pireno y benzo[ghi]perileno en todos los casos y el de menor concentración benzo[k]fluoranteno. Para el antraceno y fluoranteno, la concentración fue mayor en Azcapotzalco y CU respectivamente. La concentración para el criseno y benzo[b]fluoranteno, es mayor tanto en Azcapotzalco y Ciudad Universitaria. Al comparar la concentración de los cuatro lugares: el antraceno es mayor en Azcapotzalco, el benzo[a]antraceno benzo[b]fluoranteno e indeno[1,2,3-cd]pireno en CU.

Cabe mencionar que las concentraciones que se muestran en la Tabla 13 para Azcapotzalco y Ciudad Universitaria, corresponden a valores de concentración; después de considerar las pérdidas por el método de extracción, muestreo de 24 horas a la intemperie y tiempo de almacenamiento. La degradación de los HAPs debida al pH, no se consideró puesto que sólo tres muestras tuvieron un pH menor al señalado. Además dichas muestras de agua de lluvia, muestran valores por debajo del límite de detección para el dibenzo[a,h]antraceno (ver Anexo 1). En cuanto al indeno[1,2,3-cd]pireno y benzo[ghi]perileno, aunque su concentración es mayor al límite de detección, la variación de la misma al tomar en cuenta el pH, se mantiene dentro de los intervalos de concentración indicados en la Tabla 13.

7.3.1 Estadística básica para los HAPs (boxplot)

Las gráficas de caja, presentan tres características: una de ellas es obtener información sobre dos medidas de tendencia central (mediana o promedio), mediciones de variabilidad (los percentiles) y una forma de estimar el sesgo. Tanto el promedio, la mediana y la diferencia entre las longitudes de las líneas con valores máximos y mínimos (Figura 34), ayudan a determinar el sesgo en la distribución (Spatz 2008).

Los percentiles, se refieren a la variabilidad de los datos. El percentil 75, indica que el 75% de los valores en la distribución son menores o iguales a este valor. De igual manera para el percentil 25.

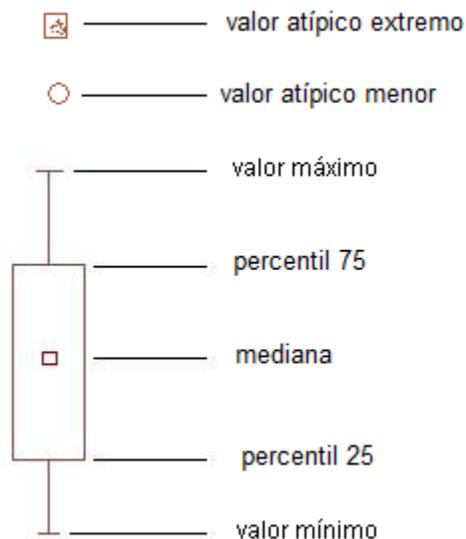


Figura 34. Descripción general de un boxplot en arreglo vertical

Con este tipo de gráficos, se busca identificar posibles diferencias entre la concentración de los HAPs para las muestras de Azcapotzalco y Ciudad Universitaria, mediante la prueba de Mann-Whitney. Por consiguiente, el análisis se presenta con la medida de tendencia central de la mediana.

Las gráficas de caja presentadas, se dividieron en tres: HAPs de bajo peso molecular, medio peso molecular y alto peso molecular.

La Figura 35, muestra 4 HAPs de bajo peso molecular (PM): naftaleno (Naf), acenaftileno (Act), acenafteno (Acf) y fluoreno (Fln).

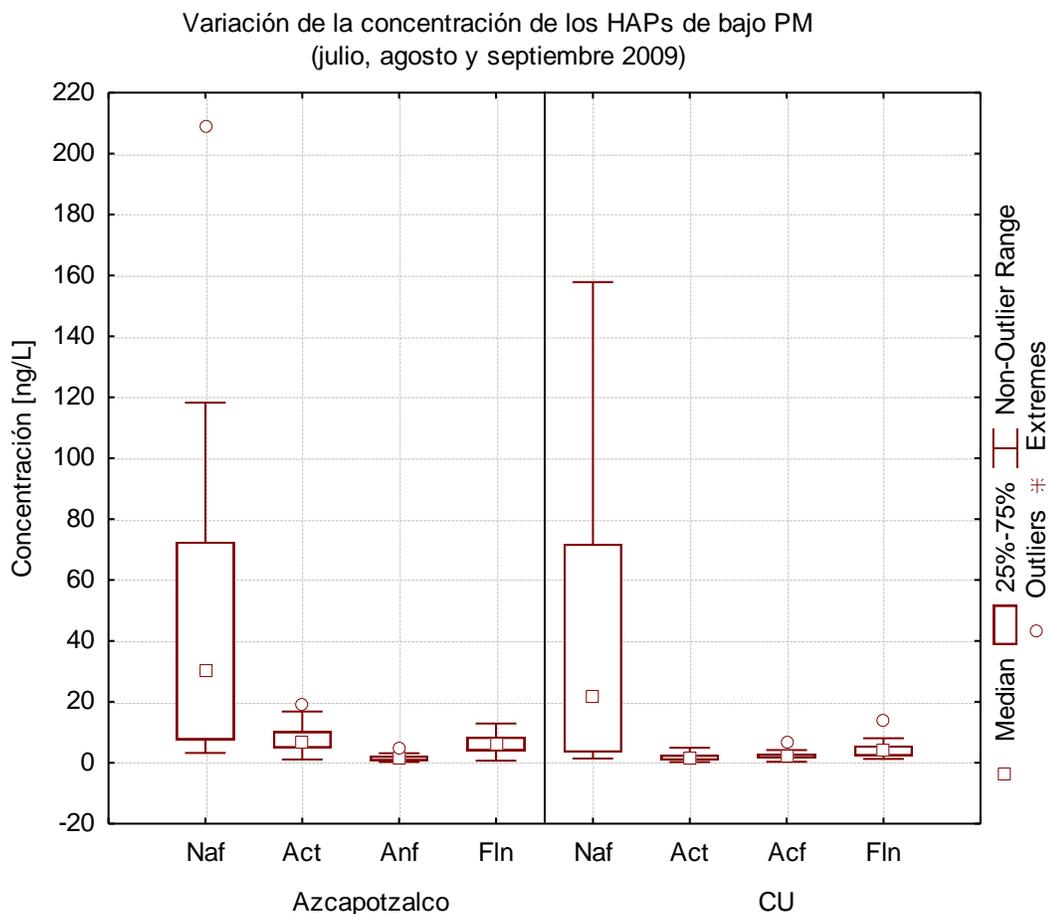


Figura 35. HAPs de bajo peso molecular

En ambos sitios, el compuesto que tiene la mayor variación en los valores de concentración (comparando las medianas, valores máximos y un valor atípico) con respecto al resto de los HAPs es el naftaleno. En base a esto y a la prueba estadística no paramétrica, se observan diferencias significativas ($p=0.038$) en la concentración de este compuesto. Para el Act y Fln también existen diferencias significativas ($p<0.05$) de concentración. Por su parte, para el Acf no se puede concluir que existe una diferencia real ($p=0.215$) en la concentración para los dos sitios de muestreo.

Por su parte en la Figura 36, aparecen los HAPs de medio peso molecular: fenantreno (Fnt), antraceno (Atc), fluoranteno (Flt), pireno (Prn), benzo[a]antraceno (Bat) y criseno (Csn).

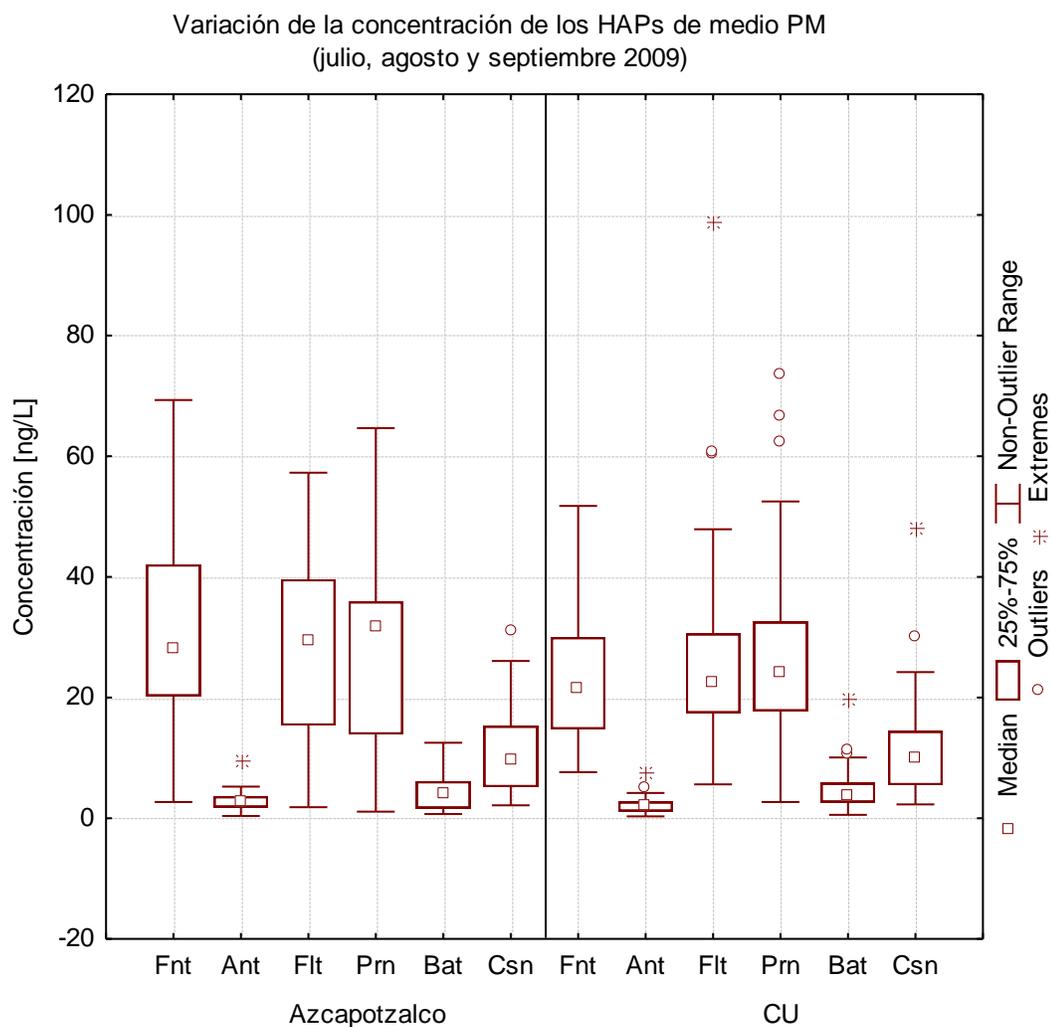


Figura 36. HAPs de medio peso molecular

En esta gráfica de caja para todos los HAPs de medio peso molecular, no se puede concluir que existen diferencias significativas en las concentraciones, al comparar los sitios de Azcapotzalco y Ciudad Universitaria ($p > 0.05$).

En la Figura 37 se observan los HAPs de alto peso molecular benzo[b]fluoranteno (Bbf), benzo[k]fluoranteno (Bkf), benzo[a]pireno (Bap), indeno[1,2,3-cd]pireno (Idp), dibenzo[a,h]antraceno (Dba) y benzo[ghi]perileno (Bpl).

Variación de la concentración de los HAPs de alto PM
(julio, agosto y septiembre 2009)

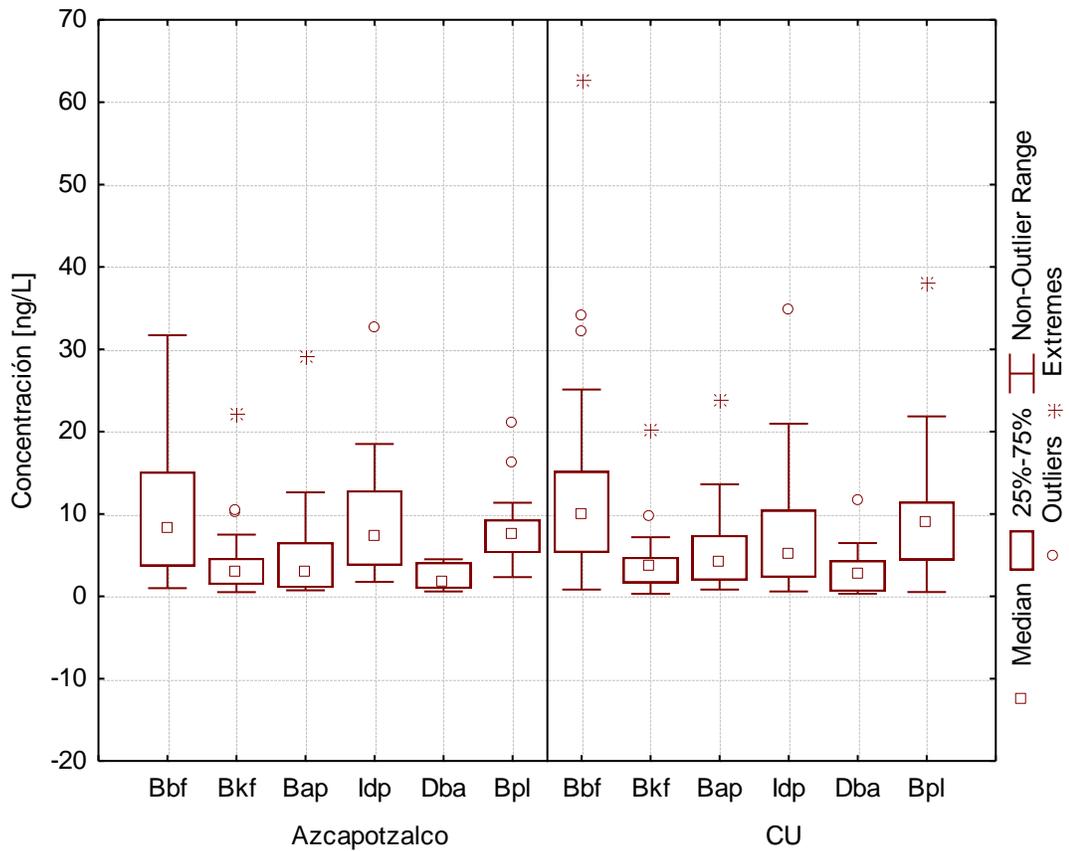


Figura 37. HAPs de alto peso molecular

Al igual que los HAPs de medio peso molecular, los HAPs de alto peso molecular de la Figura 37, no muestran diferencias significativas ($p > 0.05$) en la concentración con respecto a los dos sitios de estudio.

En términos generales, no se puede concluir que existen diferencias significativas en las concentraciones al comparar los sitios, para los HAPs con un peso molecular ≥ 178.2 g/mol.

Este tipo de representación gráfica, brinda un primer acercamiento para establecer si existen diferencias significativas entre los hidrocarburos aromáticos policíclicos identificados en Azcapotzalco y Ciudad Universitaria. Como en el caso anterior, es posible que la variación de los HAPs de bajo peso molecular y la estabilidad de los HAPs de medio y alto peso molecular (en ambos sitios de estudio) se deba a sus propiedades fisicoquímicas o fuentes de emisión que más adelante se analizará.

7.3.2 Series de tiempo de concentraciones

La variación de la concentración para los 16 HAPs determinados en Azcapotzalco y Ciudad Universitaria (CU), son presentados con respecto al tiempo en las Figuras 38 a la 53. Para este análisis se empleó la prueba Kruskal-Wallis, para identificar diferencias significativas. Además en cada gráfica se indican una división para cada mes de muestreo.

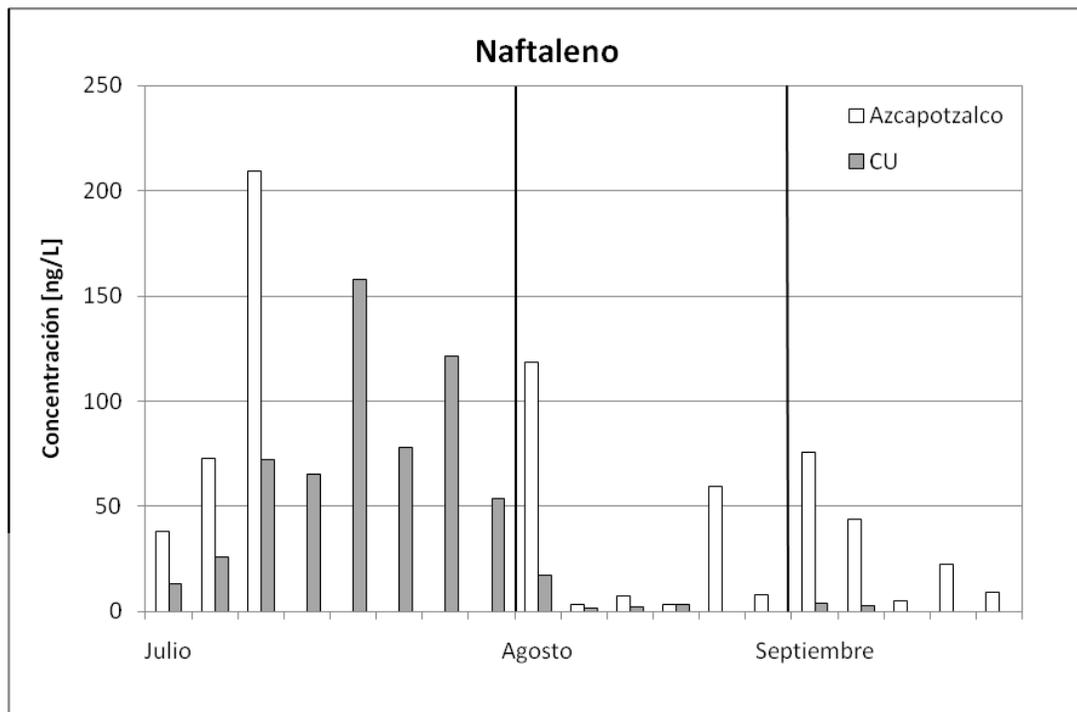


Figura 38. Variación de la concentración en el tiempo

De acuerdo a los resultados estadísticos obtenidos para la Figura 38, en Azcapotzalco no se puede concluir que existe una diferencia real ($p > 0.05$) en la concentración de Naf al final del muestreo. En cambio para Ciudad Universitaria, existen diferencias significativas ($p < 0.05$) en la concentración de este compuesto y se observa una disminución en la concentración en agosto y septiembre. La concentración más alta de naftaleno, se registró en Azcapotzalco en el muestreo de julio. La Tabla 14 muestra una recopilación de los valores de “p”, para cada HAPs en Azcapotzalco y CU.

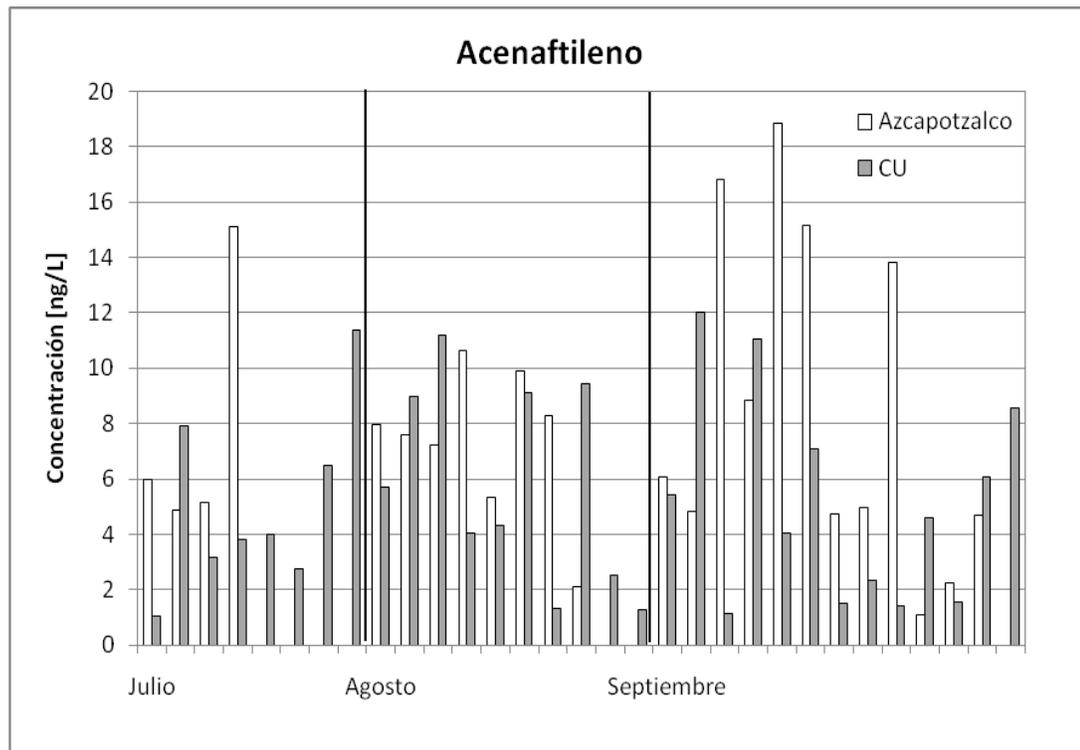


Figura 39. Variación de la concentración en el tiempo

Para el acenaftileno (Figura 39) no hay una clara tendencia como en el compuesto anterior (Figura 38), ya que en ambos sitios de muestreo no se encontraron diferencias significativas en la concentración durante el tiempo de muestreo (el valor de p fue mayor a 0.05 en los dos sitios). Si se analiza sólo septiembre en la Figura 39, se observa que las concentraciones más altas de este compuesto se identificaron en Azcapotzalco.

Al comparar las concentraciones para el acenafteno (Figura 40), no se hallaron diferencias significativas en Azcapotzalco ($p>0.05$) y CU ($p>0.05$) durante los meses de muestreo. La concentración de este compuesto es mayor en CU en el último mes de muestreo.

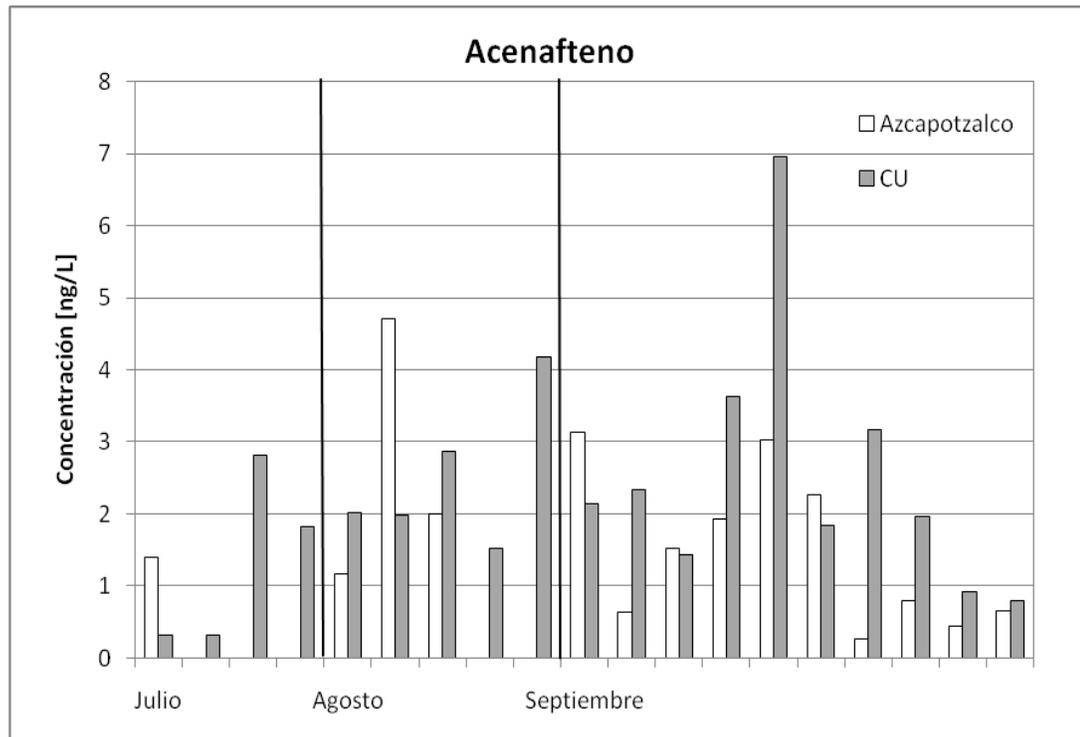


Figura 40. Variación de la concentración en el tiempo

De acuerdo a los resultados estadísticos para los datos de la Figura 41, en Azcapotzalco ($p>0.05$) y Ciudad Universitaria ($p>0.05$) no se encontraron diferencias significativas en la concentración de fluoreno durante julio, agosto y septiembre.

La concentración más alta de fluoreno se reportó en Ciudad Universitaria durante septiembre.

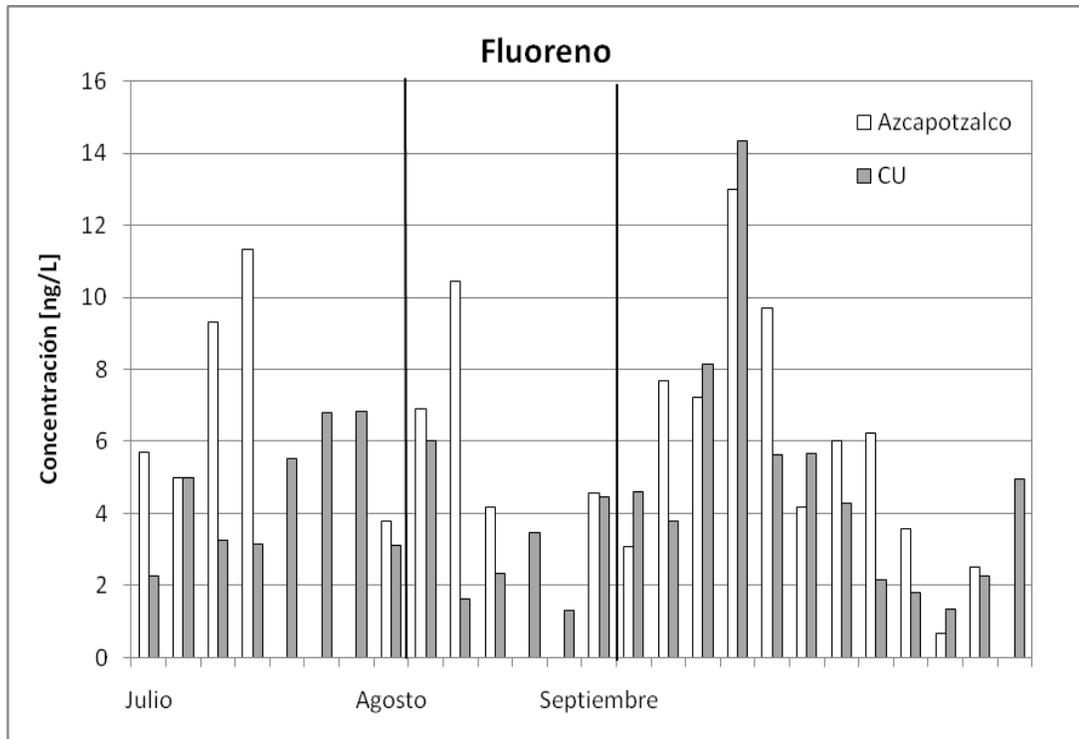


Figura 41. Variación de la concentración en el tiempo

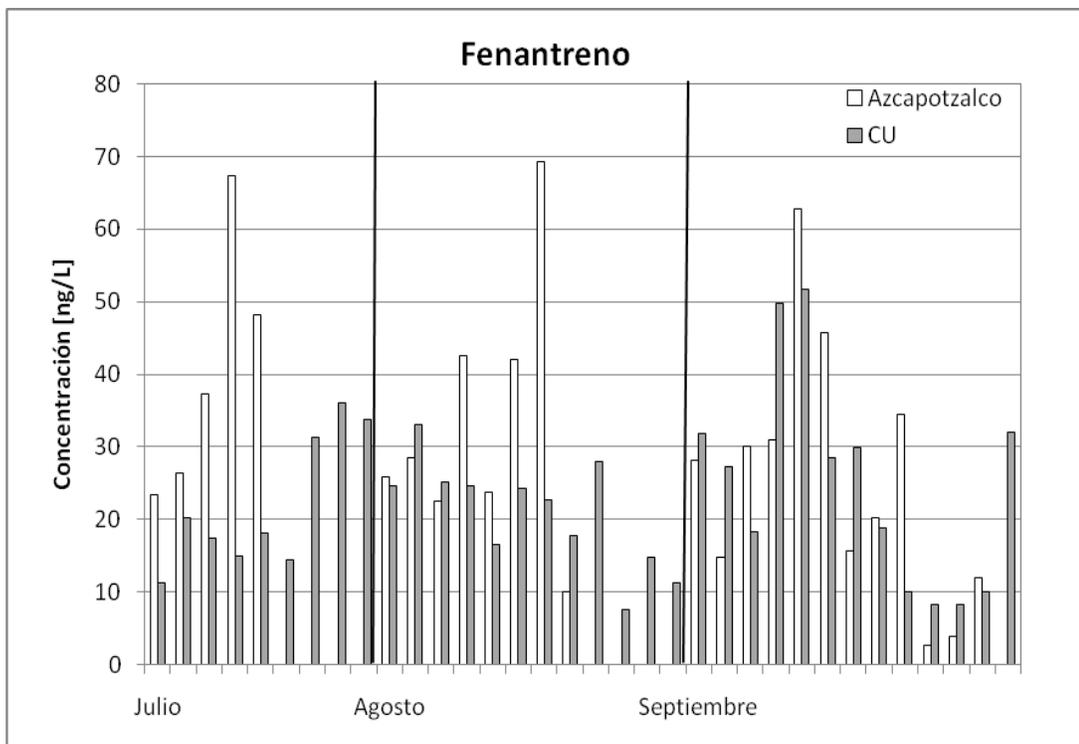


Figura 42. Variación de la concentración en el tiempo

La concentración de fenantreno por su parte, no muestra cambios significativos en Azcapotzalco ($p>0.05$) y CU ($p>0.05$), durante el tiempo de muestreo. En la Figura 42, se observa que la concentración de este compuesto en los tres meses es mayor en la zona noroeste de la Ciudad de México.

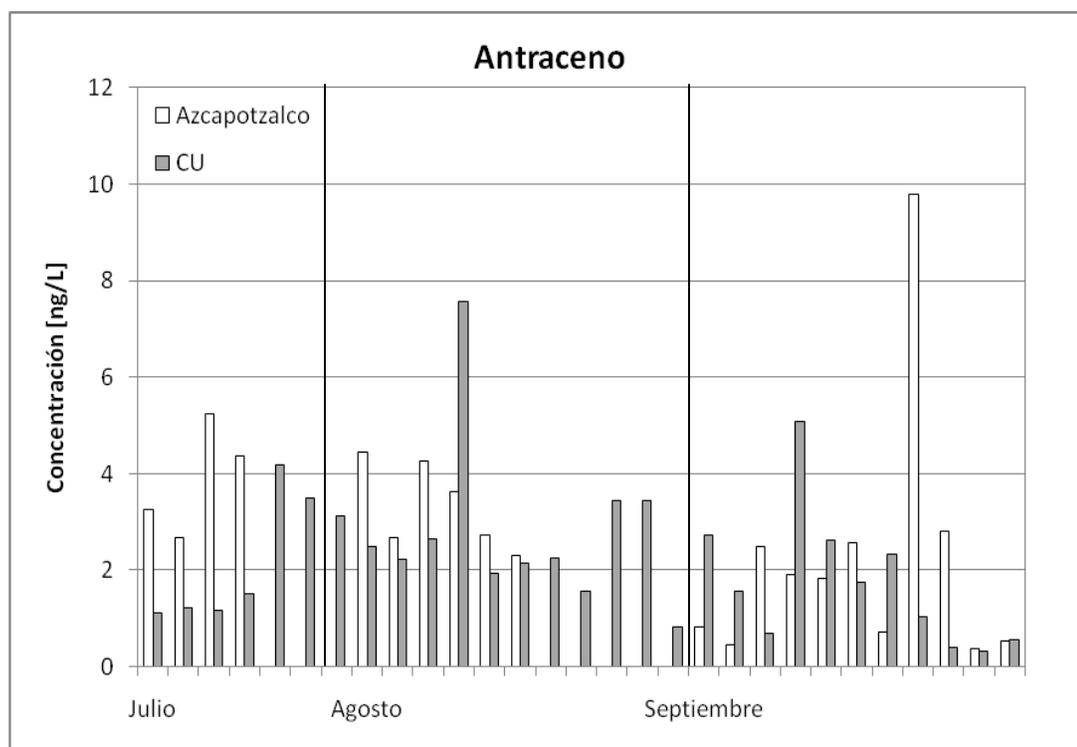


Figura 43. Variación de la concentración en el tiempo

Comparando la concentración de antraceno para los meses de muestreo, se hallaron diferencias significativas ($p<0.05$) para Azcapotzalco (Figura 43); aunque entre julio y agosto la concentración se mantiene en un intervalo de 2 a 5 ng/L aproximadamente, para el tercer mes la concentración es cercana a los 10 ng/L. En cambio para CU, no se identificaron diferencias significativas en la concentración de antraceno ($p>0.05$), de acuerdo a la duración del muestreo.

La concentración más alta de antraceno se determinó en Azcapotzalco.

Como en el caso anterior, también se encontraron diferencias significativas ($p < 0.05$) en la concentración del fluoranteno para el sitio de Azcapotzalco durante el muestreo (Figura 44), a diferencia de Ciudad Universitaria. En este último lugar, se halló la concentración más alta de este HAP.

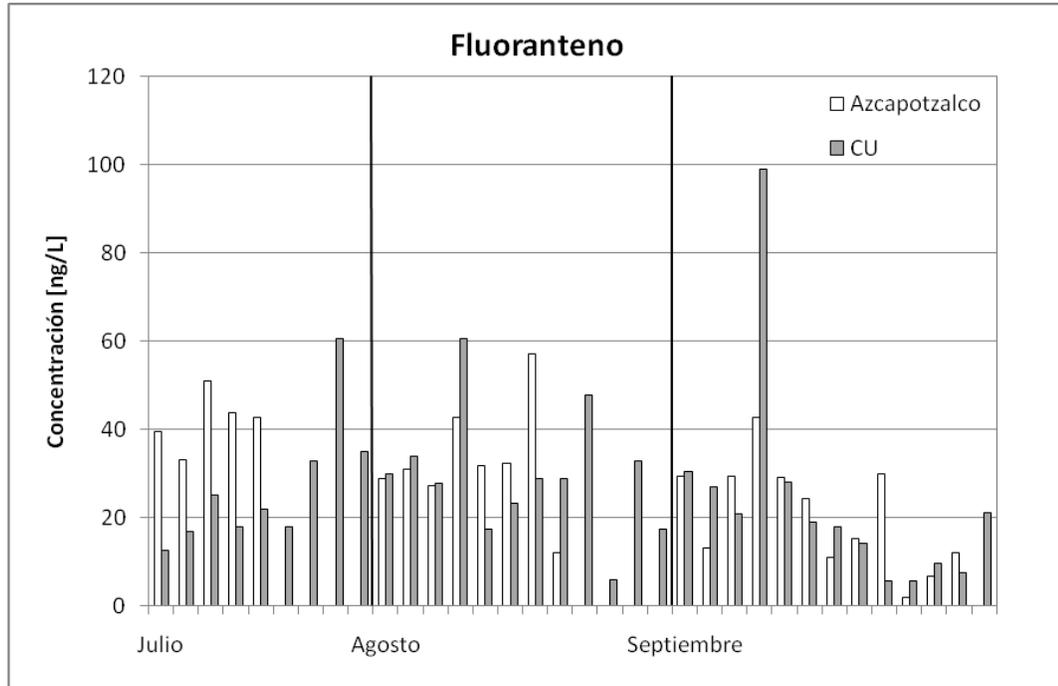


Figura 44. Variación de la concentración en el tiempo

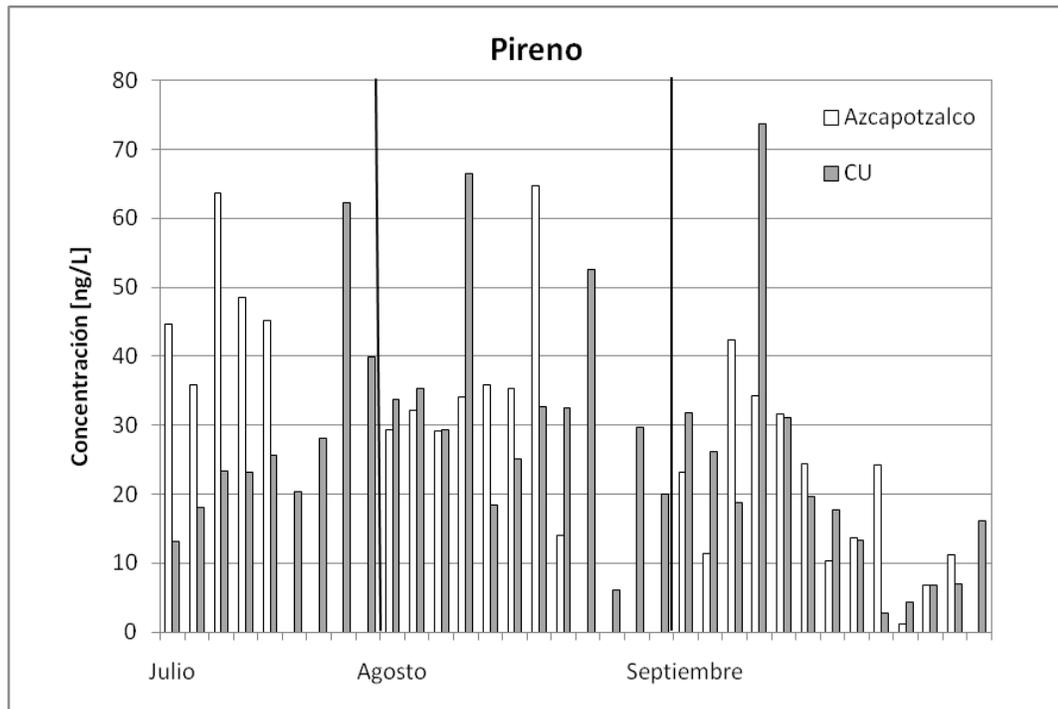


Figura 45. Variación de la concentración en el tiempo

Al igual que la concentración de antraceno, fluoranteno y en este caso de pireno, para Azcapotzalco se determinaron diferencias significativas ($p < 0.05$). En cuanto a CU, no se encontraron diferencias significativas ($p > 0.05$) para la concentración de pireno en los tres meses de muestreo, además en este sitio se registró la concentración más alta de pireno en septiembre (Figura 45).

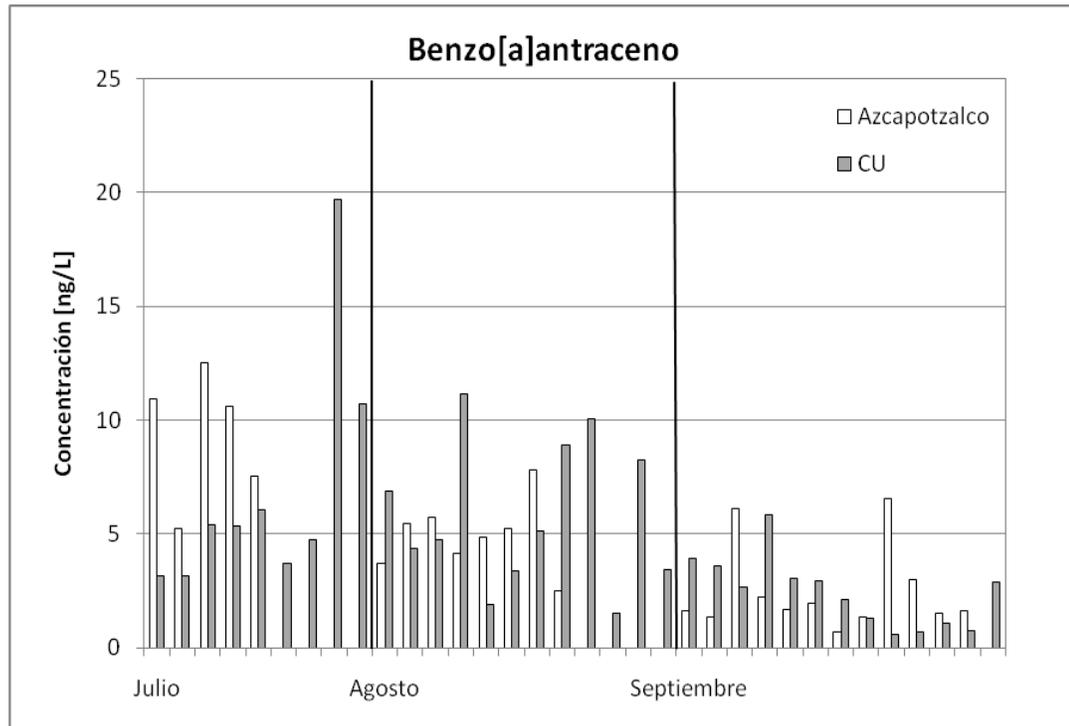


Figura 46. Variación de la concentración en el tiempo

A diferencia de los primeros 8 HAPs analizados en esta sección, la concentración del benzo[a]antraceno en ambos sitios de estudio se concluye que tienen diferencias significativas ($p < 0.05$). En la Figura 46 se observa que las concentraciones más altas se tienen en los dos primeros meses, por lo que al finalizar la temporada de lluvias las concentraciones disminuyen en los respectivos sitios.

Cabe mencionar que en el primer mes, hay una sola muestra con una concentración mayor en CU (el pH de la muestra es 6.59, con un volumen de 814.5mL). Este dato se puso, para saber si había alguna relación con el pH o el volumen de lluvia recolectado; sin embargo existen valores más altos y bajos para ambas variables.

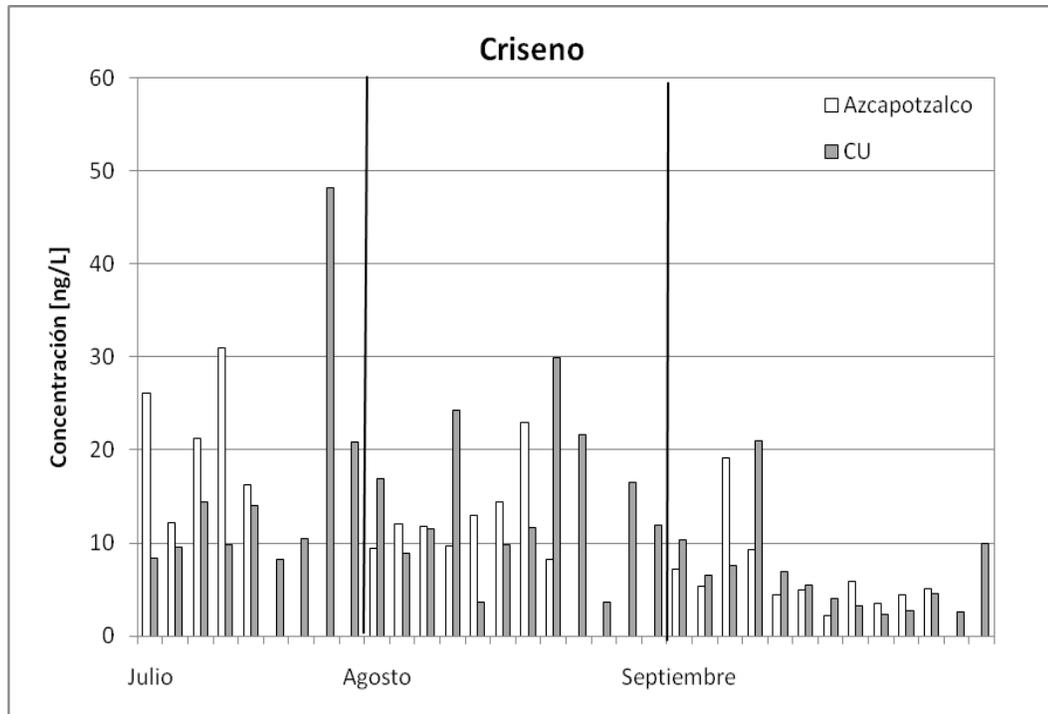


Figura 47. Variación de la concentración en el tiempo

La variación de la concentración para el criseno (Figura 47), presenta un comportamiento similar ($p < 0.05$) al benzo[a]antraceno. La concentración más alta de criseno, también aparece en Ciudad Universitaria.

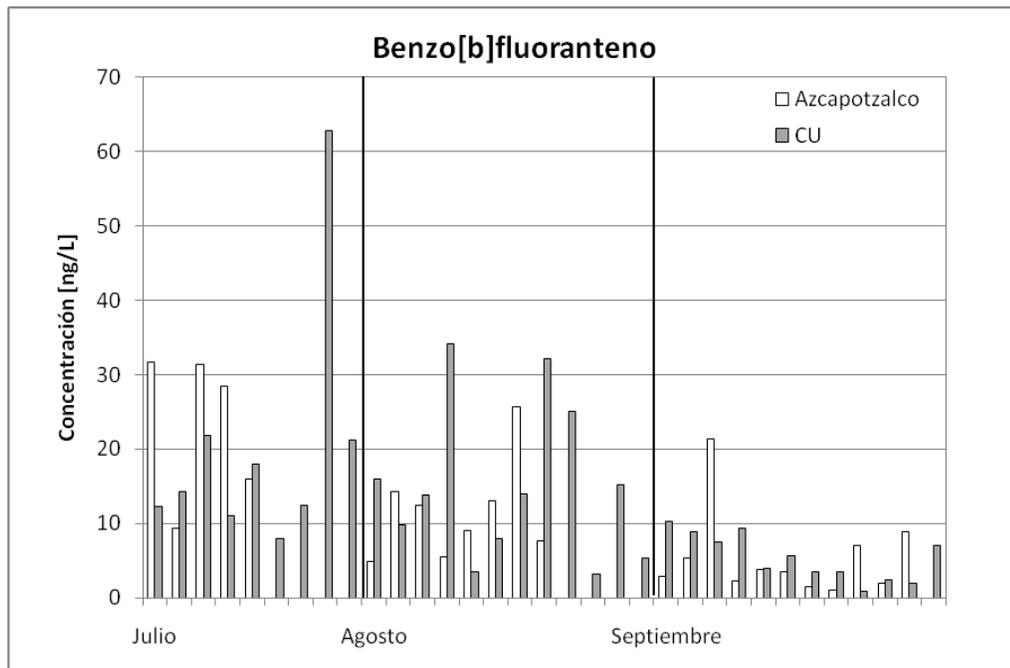


Figura 48. Variación de la concentración en el tiempo

La variación de la concentración para el benzo[a]pireno (Figura 50), presenta un comportamiento similar ($p < 0.05$) al benzo[a]antraceno, criseno, benzo[b]fluoranteno y benzo[k]fluoranteno. La concentración más alta de benzo[a]pireno se determinó en Azcapotzalco.

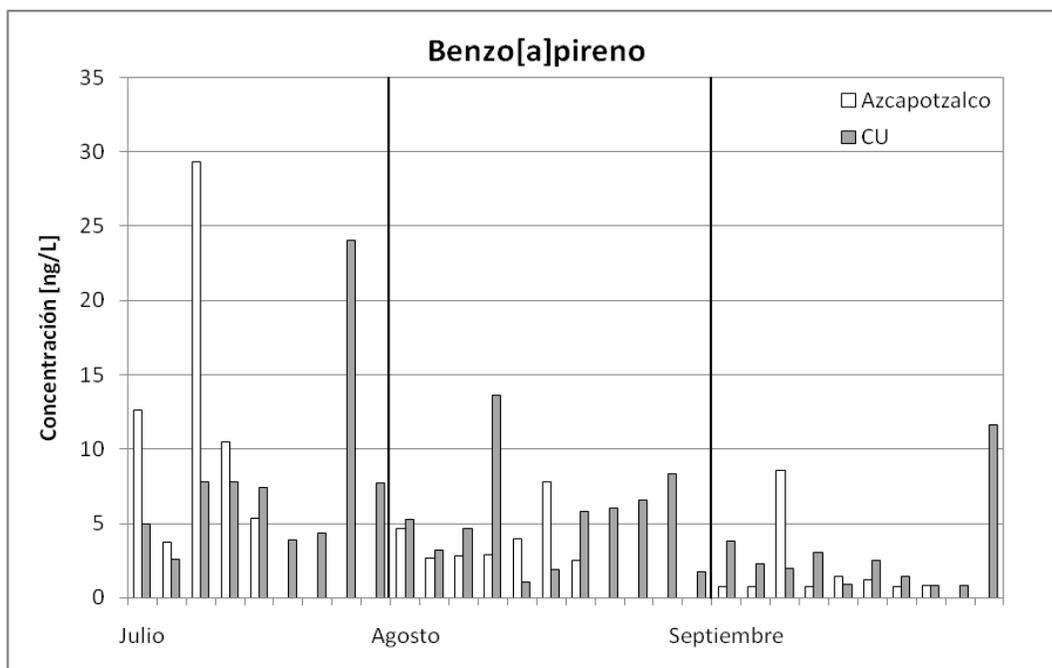


Figura 50. Variación de la concentración en el tiempo

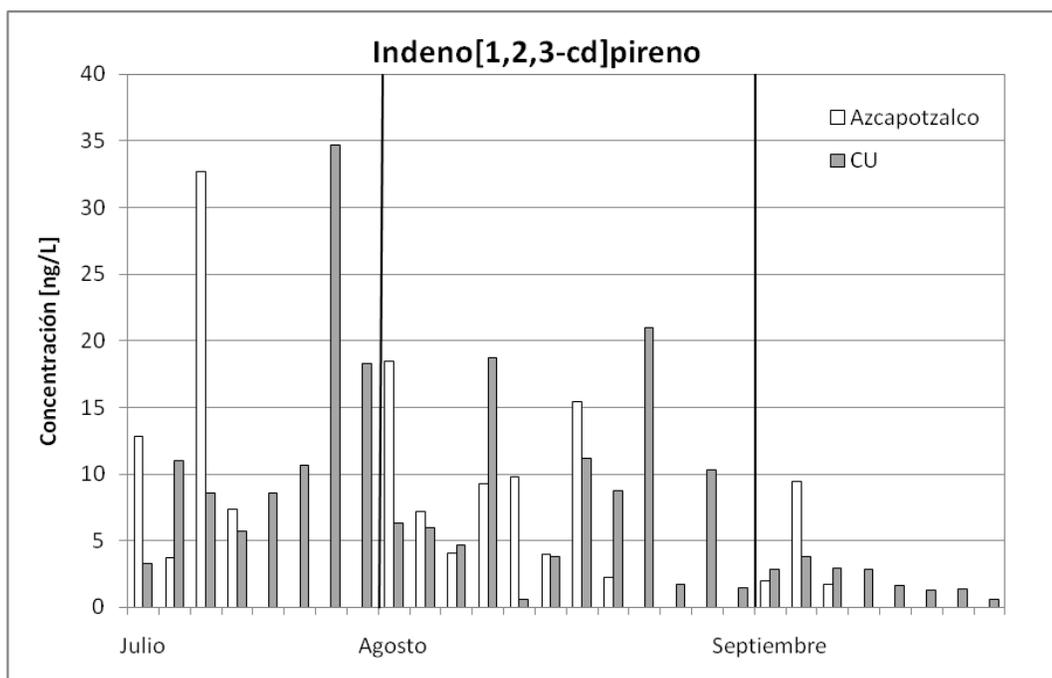


Figura 51. Variación de la concentración en el tiempo

Para el indeno[1,2,3-cd]pireno en Azcapotzalco, no se encontraron diferencias significativas ($p > 0.05$) al comparar la concentración de este compuesto. Sin embargo para el segundo sitio de muestreo, si se determinaron diferencias significativas ($p < 0.05$); ya que en este caso la concentración de indeno[1,2,3-cd]pireno disminuye claramente al final del muestreo (Figura 51). También en este lugar, se detectó la concentración más elevada para este compuesto.

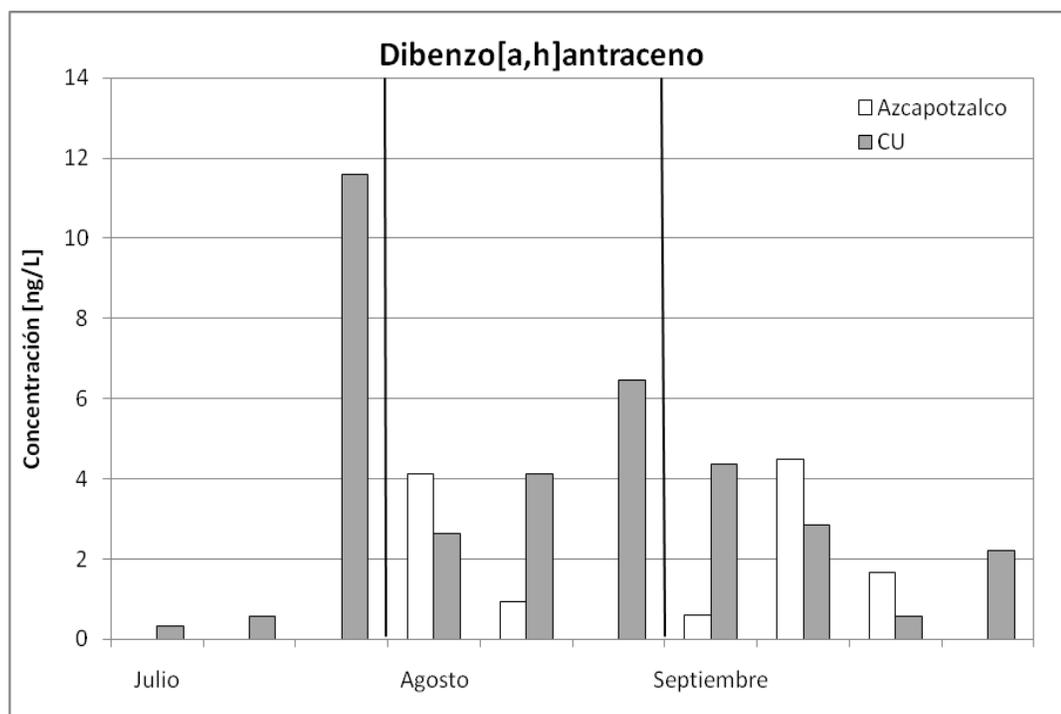


Figura 52. Variación de la concentración en el tiempo

Tanto en Azcapotzalco ($p > 0.05$) y CU ($p > 0.05$), no se encontraron diferencias significativas al comparar las concentraciones de dibenzo[a,h]antraceno para julio, agosto y septiembre. La concentración más alta se halló en Ciudad Universitaria (Figura 52). Como puede observarse, esta figura tiene menor cantidad de datos que los demás HAPs. Esto se debe porque la mayoría de los valores en concentración para este compuesto, están por debajo del límite de detección.

La variación de la concentración para el benzo[ghi]perileno, tiene un comportamiento similar ($p > 0.05$) al dibenzo[a,h]antraceno (Figura 53). La concentración más alta se registró en Ciudad Universitaria también.

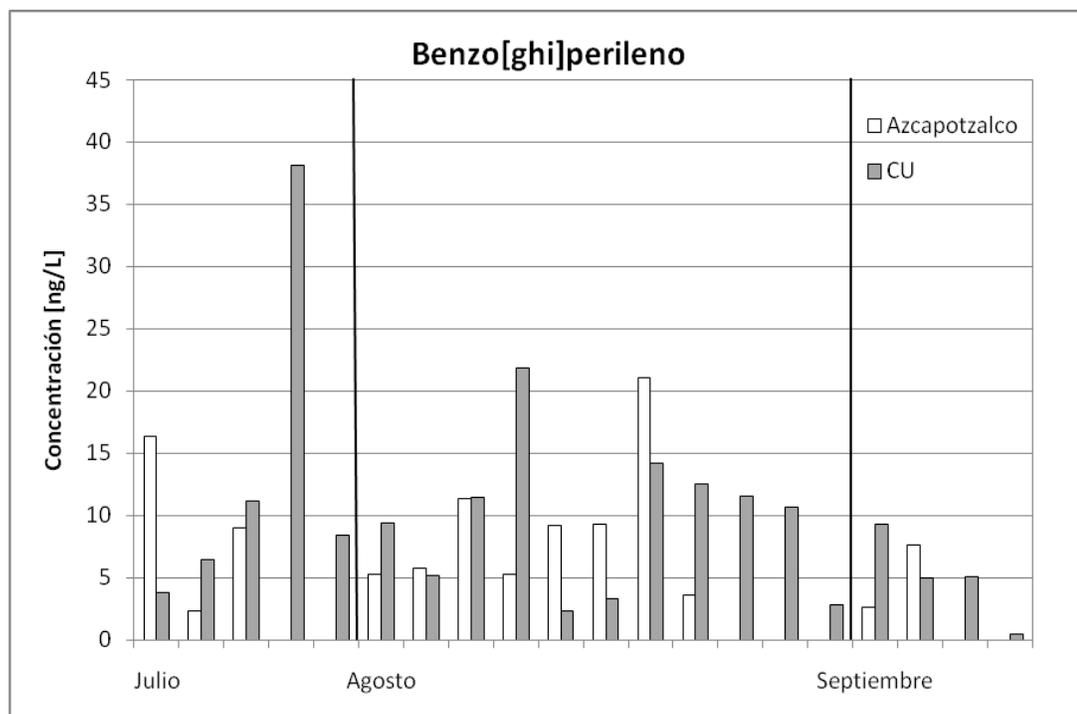


Figura 53. Variación de la concentración en el tiempo

Tabla 14. Valores de p, para el análisis Kruskal-Wallis

Compuesto	Azcapotzalco	CU	Compuesto	Azcapotzalco	CU
Naf	0.217	0.012	Bat	0.001	0.002
Act	0.912	0.873	Csn	0.001	0.005
Acf	0.505	0.251	Bbf	0.001	0.001
Fln	0.504	0.250	Bkf	0.004	0.008
Fnt	0.272	0.829	Bap	0.003	0.013
Ant	0.018	0.218	Idp	0.255	0.004
Flt	0.003	0.176	Dbá	1.000	0.585
Prn	0.002	0.056	Bpl	0.597	0.275

Los números en negrita, corresponden a valores menores a 0.05

En las gráficas (Figura 38 a la 53), se observa que algunos de los compuestos son removidos por los eventos de precipitación pluvial y que tienden a disminuir su concentración al final de la temporada de lluvias como el naftaleno, benzo[a]antraceno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, indeno[1,2,3-cd]pireno y benzo[ghi]perileno. Sin embargo esto no se cumple para todos los compuestos, ya que algunos HAPs analizados persisten dependiendo del sitio y los eventos de lluvia. Tal es el caso del acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo[a]pireno y dibenzo[a,h]antraceno. Como se puede apreciar, es difícil relacionar la variación de la concentración con respecto al tiempo, pues si se trata de ordenar a los HAPs por su peso molecular o solubilidad, no hay una relación que establezca alguna similitud.

7.4 Resultados del efecto de dilución

Como se menciona en el apartado “Efecto de dilución”, existen compuestos que durante los primeros minutos de un evento de lluvia son removidos de manera importante de la atmósfera. Una vez que esto ocurre y si el evento de lluvia continúa, la lluvia colectada diluirá la concentración de HAPs.

Aunque el análisis del efecto dilución se realizó para los 16 HAPs, las Figuras 54, 55 y 56 presentan las gráficas de los tres HAPs en los cuales se observa el efecto de dilución. Además se incluye una evaluación del modelo de regresión para cada hidrocarburo aromático policíclico señalado, el cual consiste de un análisis de varianza y de residuos. Para construir estas gráficas, se emplea el volumen recolectado de lluvia [L] en el eje de las abscisas y el logaritmo natural de la concentración [ng/L] en el eje de las y (Leister y Baker 1994).

El propósito de dividir un evento de lluvia (Van Noort y Wondergem 1985), es determinar que durante los primeros minutos se produce un mayor arrastre de compuestos (cerca de un 90%). En este caso los ejemplos de las Figuras 54, 55 y 56, se basan principalmente en el artículo: Leister y Baker 1994. La razón por la cual se eligió esta opción, fue observar si bajo las condiciones de un muestreo de 24 horas se puede identificar este efecto.

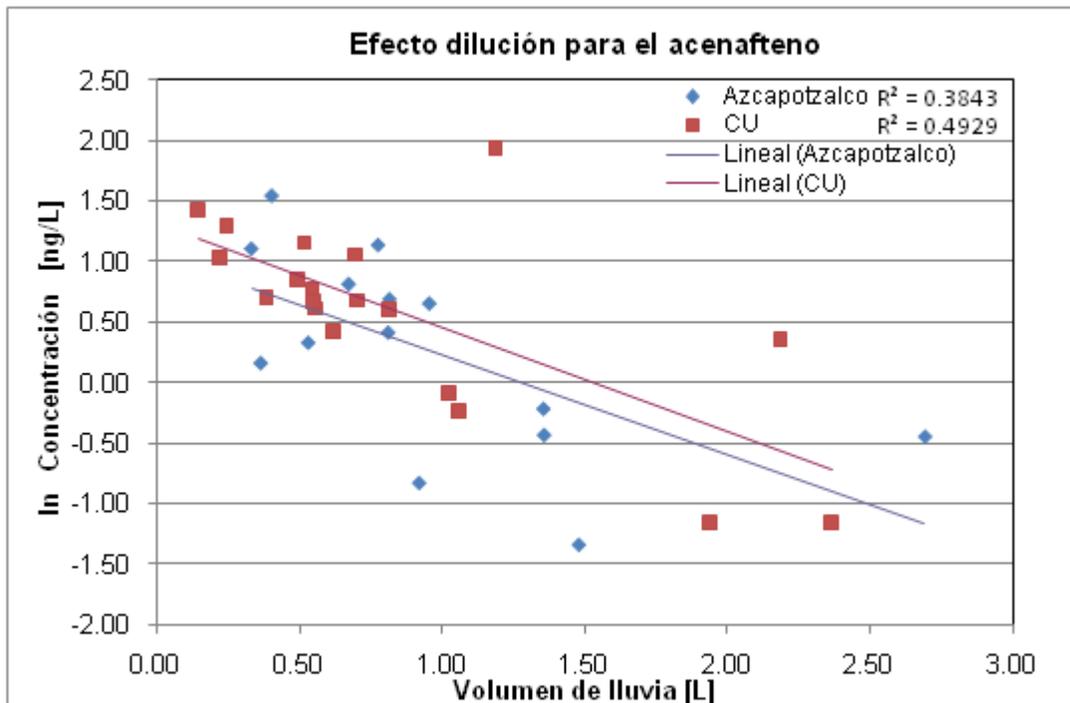


Figura 54. Efecto dilución para el acenafteno

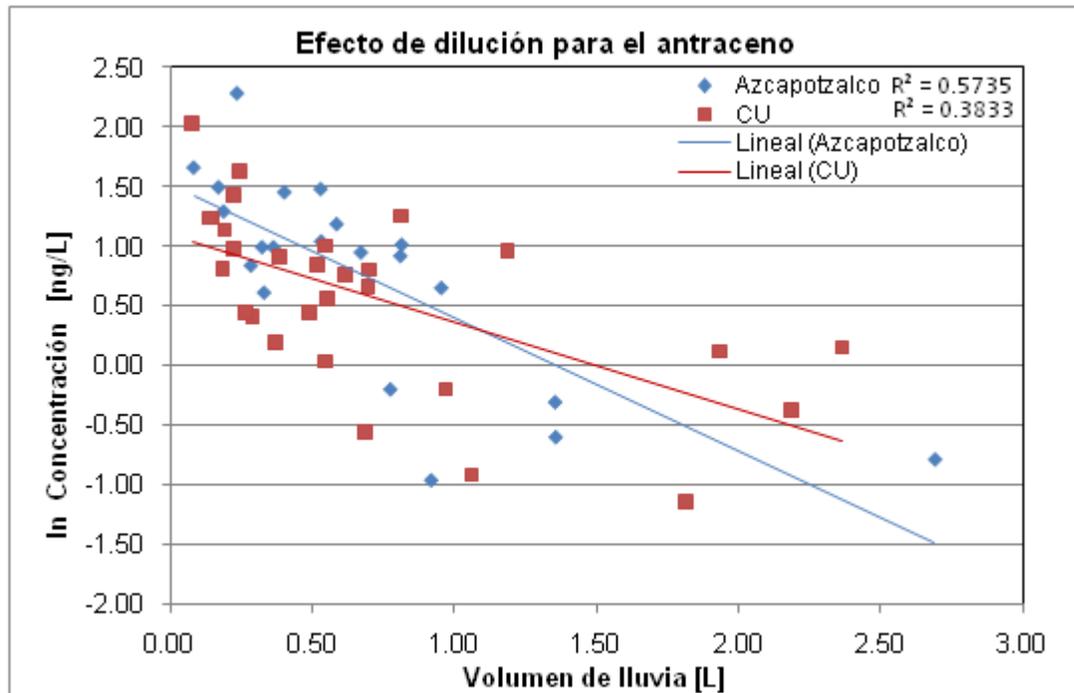


Figura 55. Efecto dilución para el antraceno

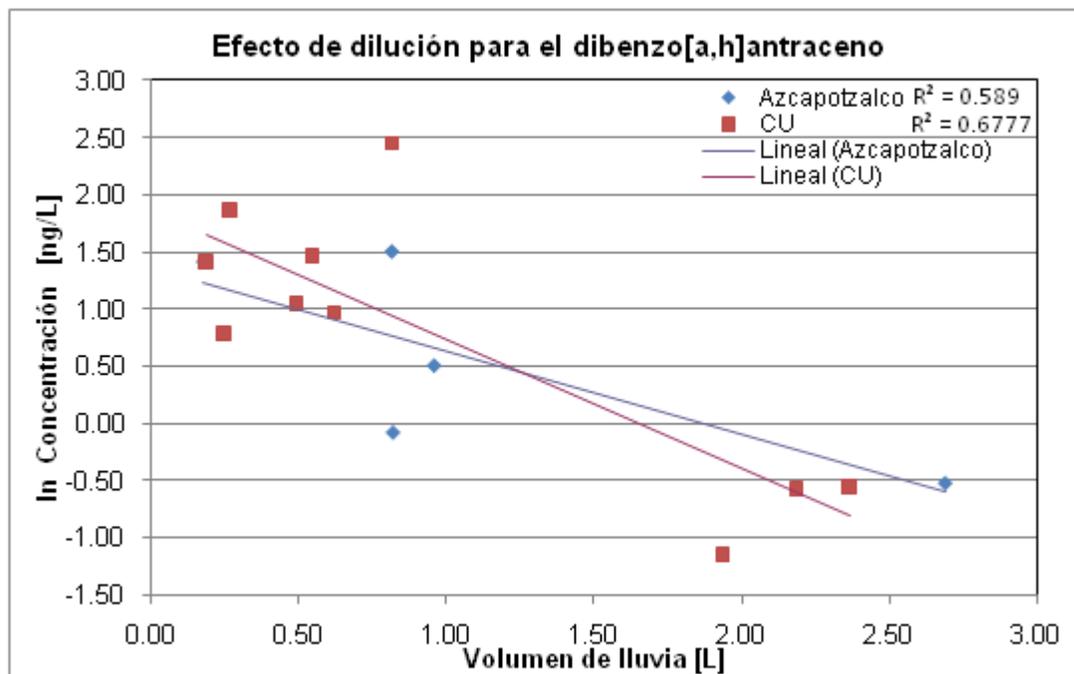


Figura 56. Efecto dilución para el dibenzo[a,h]antraceno

El valor de R^2 que aparecen en las tres figuras para los HAPs, se denomina coeficiente de determinación y se ocupa comúnmente para determinar la eficiencia del modelo de regresión o saber qué tan adecuado es. Es evidente que R^2 está definido en el intervalo de cero a uno ($0 \leq R^2 \leq 1$). Aquellos compuestos que muestran un $R^2 \geq 0.34$, es un indicador del efecto de dilución (Park *et al.*, 2001), como fue el caso del acenafteno, antraceno y el dibenzo[a,h]antraceno.

7.4.1 Evaluación del modelo de regresión

7.4.1.1 Análisis de varianza

El análisis de varianza para los tres HAPs mencionados, se realiza para identificar si existen diferencias significativas en el modelo de regresión. Si se presenta este caso, significaría que el modelo de regresión lineal no es el apropiado para la descripción del efecto de dilución. Si este fuera el resultado, entonces habría que estudiar un modelo no lineal.

Planteamiento

En este análisis se comparan los resultados obtenidos en las Figuras 54, 55 y 56 para el acenafteno, antraceno y dibenzo[a,h]antraceno en los dos sitios de muestreo. Los resultados estadísticos ANOVA, se muestran en la Tabla 15.

➤ Planteamiento de hipótesis

Hipótesis nula: las pendientes de las líneas rectas en los dos sitios de muestreo, son iguales

Hipótesis alternativa: las pendientes de las líneas rectas en Azcapotzalco y CU son distintas

➤ Intervalo de confianza

Considerando un intervalo de confianza del 95%, con los grados de libertad (GL) para el acenafteno por ejemplo, GL error = 26 y GL sitios = 1; obteniendo una $F = 4.225$ (de tablas)

➤ Regla de decisión

Se rechaza la hipótesis nula si la F calculada es $> F$ crítica de tablas o $p < 0.05$

- Resultados obtenidos con el programa STATISTICA 7 (Statsoft, Inc. USA)

Tabla 15. Resultados del análisis de varianza, para el efecto dilución

Compuesto	p ($\alpha = 0.05$)	F ($\alpha = 0.05$)
Acenafteno	0.253	1.366
Antraceno	0.922	0.010
Dibenzo[a,h]antraceno	0.937	0.007

- Conclusión

Como $p > 0.05$ para los tres HAPs, se acepta la hipótesis nula y por lo tanto, no existen diferencias significativas entre las medias de las pendientes de los dos sitios de muestreo. Así el modelo de regresión lineal, se puede aplicar para la descripción del efecto de dilución.

7.4.1.2 *Análisis residual para el efecto dilución*

Los gráficos construidos para ilustrar el análisis residual de los tres HAPs (Figuras 57 a la 62), se presentan en probabilidad normal. En el anexo 8, se muestran los fundamentos del análisis residual para un modelo lineal

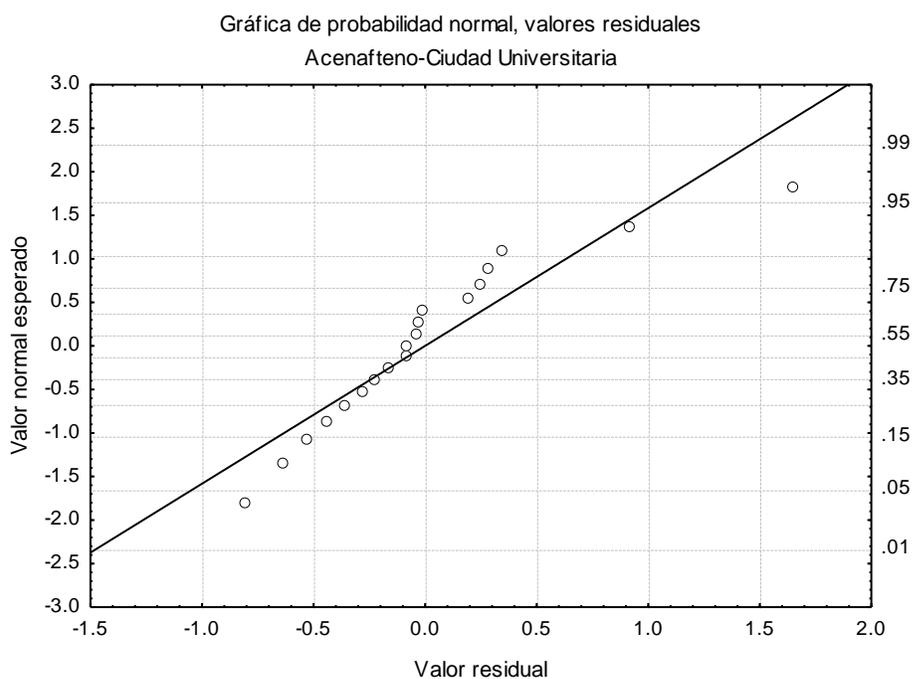


Figura. 57. Análisis residual para el acenafteno en CU

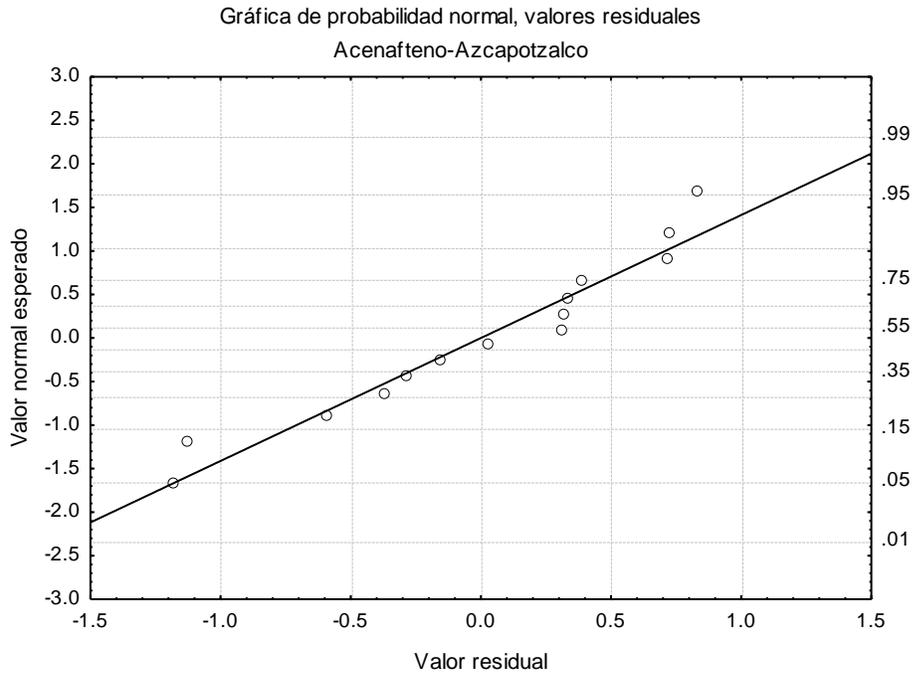


Figura. 58. Análisis residual para el acenafteno en Azcapotzalco

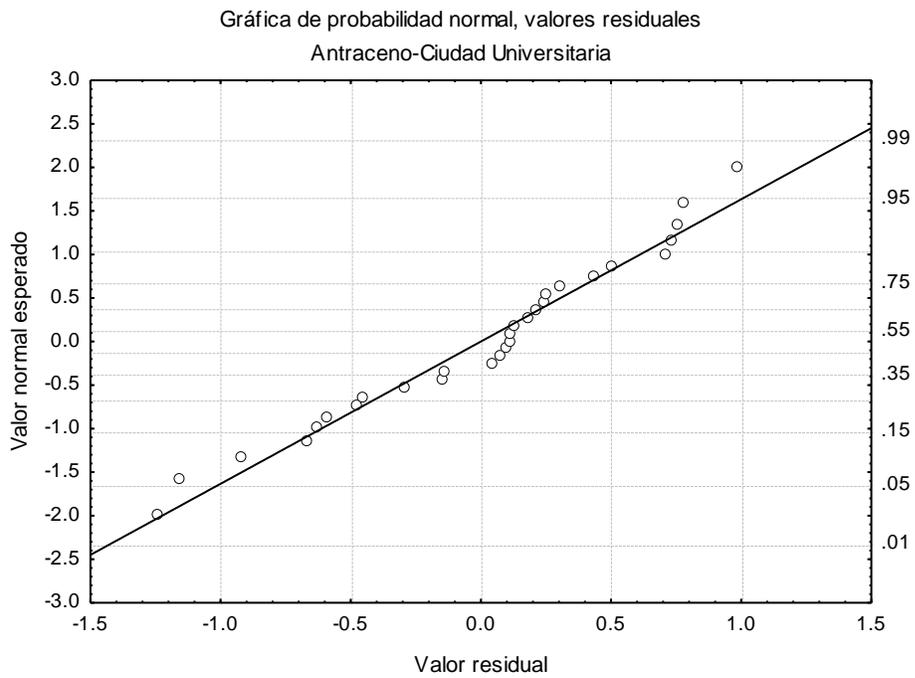


Figura. 59. Análisis residual para el antraceno en CU

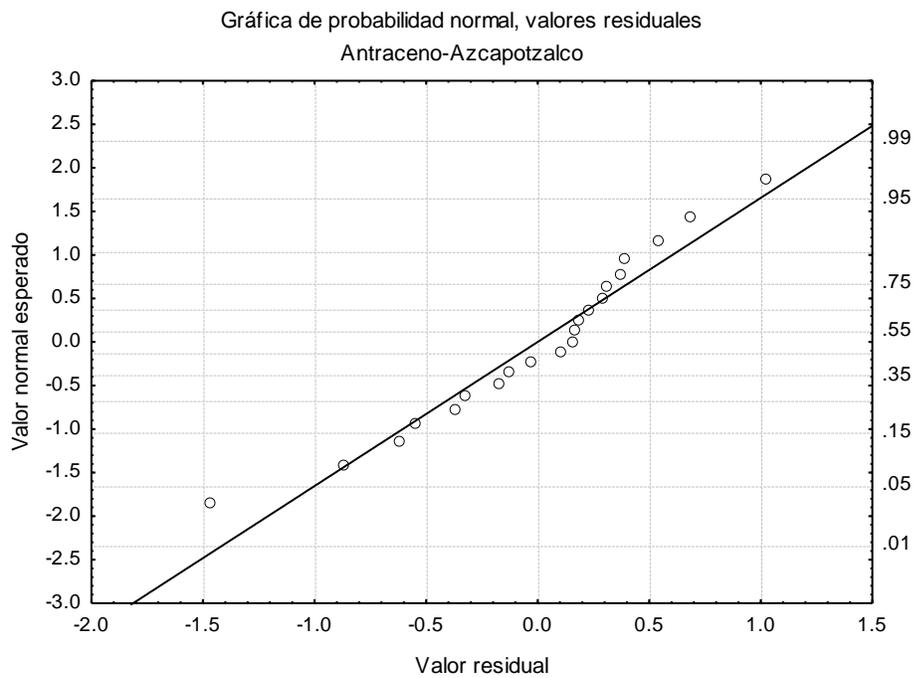


Figura. 60. Análisis residual para el antraceno en Azcapotzalco

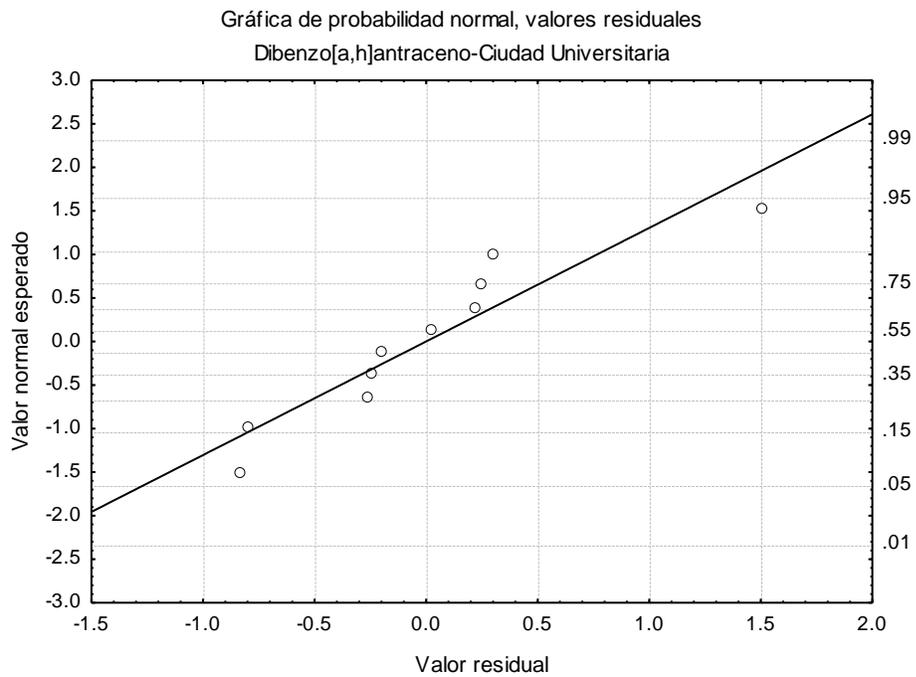


Figura. 61. Análisis residual para el dibenzo[a,h]antraceno en CU

Los puntos de los datos para la mayoría de los gráficos en el análisis residual, muestran una tendencia ascendente y se agrupan en torno a la línea de regresión estimada. En el caso de la Figura 62, los puntos se distribuyen a través de la media.

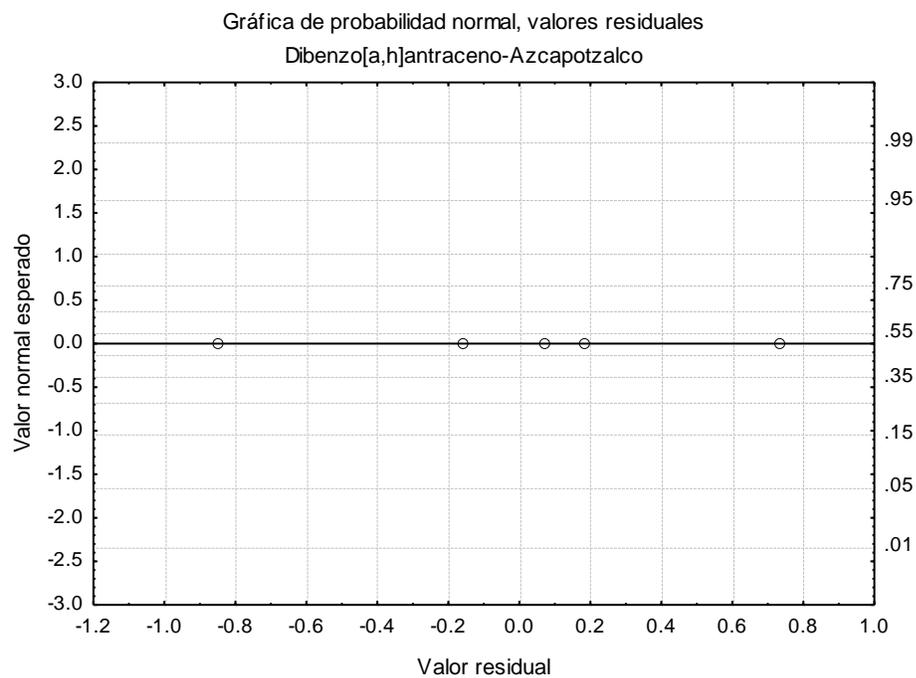


Figura. 62. Análisis residual para el dibenzo[a,h]antraceno en Azcapotzalco

En términos generales el modelo lineal descrito para el efecto de dilución es válido, debido a que los puntos siguen una tendencia lineal.

7.5 Porcientos de abundancia para cada HAPs

Para esta parte del trabajo se presenta en las Figura 63 y 64, el porcentaje de abundancia para los 16 HAPs en cada sitio de muestreo. Los porcentos calculados fueron con respecto a la masa y cada hidrocarburo aromático policíclico, está representado por su respectiva abreviatura.

Azcapotzalco

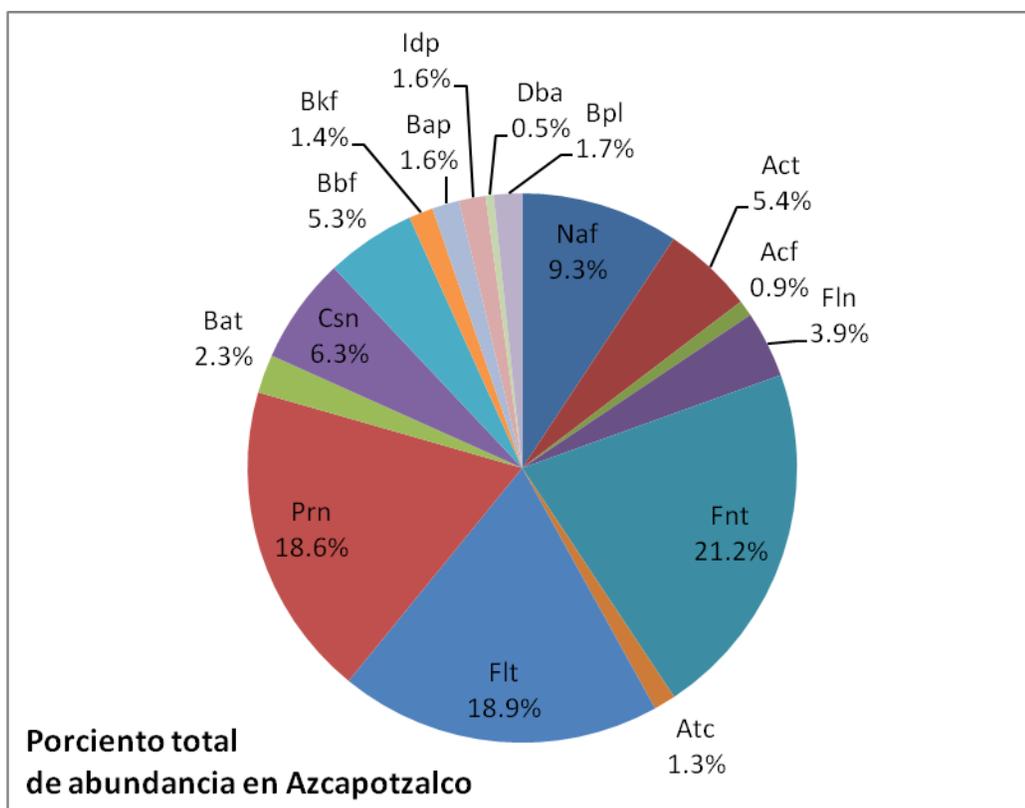


Figura 63. Por ciento de abundancia de los 16 HAPs

Ciudad Universitaria

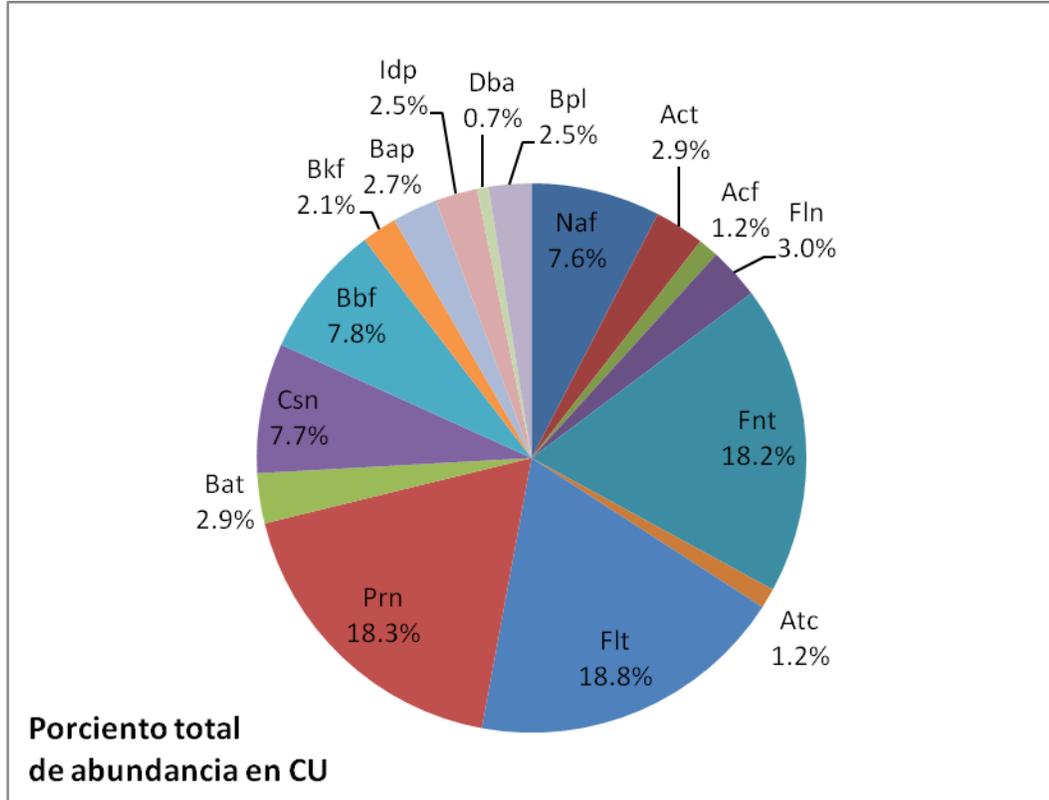


Figura 64. Porcentaje de abundancia de los 16 HAPs

La Tabla 16, muestra la recopilación de los porcentos de abundancia para los 16 HAPs que aparecen en las gráficas de pay. En esta se muestran los compuestos ordenados de mayor a menor con respecto al por ciento de abundancia para cada sitio. Además se anexa su peso molecular, para buscar alguna relación que pueda facilitar su estudio.

En la Tabla 16, se observa que para los dos sitios, el fenantreno, fluoranteno y pireno son los compuestos que se encuentra en mayor proporción. Para Azcapotzalco representan el 58.7%; mientras que para CU un 55.3%. Esto concuerda con la literatura, que señalan que estos 3 HAPs representan el 60% de la concentración total promedio (Motelay-Massei *et al.*, 2003).

Tabla 16. Comparación del % de abundancia y el peso molecular de los HAPs

Compuestos	Azcapotzalco (%)	PM (g/mol)	Compuestos	CU (%)	PM (g/mol)
Fenantreno	21.2	178.2	Fluoranteno	18.8	202.3
Fluoranteno	18.9	202.3	Pireno	18.3	202.3
Pireno	18.6	202.3	Fenantreno	18.2	178.2
Naftaleno	9.3	128.2	Benzo[b]fluoranteno	7.8	252.3
Criseno	6.3	228.3	Criseno	7.7	228.3
Acenaftileno	5.4	152.2	Naftaleno	7.6	128.2
Benzo[b]fluoranteno	5.3	252.3	Fluoreno	3.0	166.2
Fluoreno	3.9	166.2	Acenaftileno	2.9	152.2
Benzo[a]antraceno	2.3	228.3	Benzo[a]antraceno	2.9	228.3
Benzo[ghi]perileno	1.7	276.4	Benzo[a]pireno	2.7	252.3
Benzo[a]pireno	1.6	252.3	Benzo[ghi]perileno	2.5	276.4
Indeno[1,2,3-cd]pireno	1.6	276.4	Indeno[1,2,3-cd]pireno	2.5	276.4
Benzo[k]fluoranteno	1.4	252.3	Benzo[k]fluoranteno	2.1	252.3
Antraceno	1.3	178.2	Antraceno	1.2	178.2
Acenafteno	0.9	154.2	Acenafteno	1.2	154.2
Dibenzo[a,h]antraceno	0.5	278.4	Dibenzo[a,h]antraceno	0.7	278.4

El objetivo de agregar el peso molecular de cada HAPs, fue para estudiar si había alguna relación entre éste y el porcentaje de abundancia en masa. Al observar dichos valores, no se encontró alguna relación. Sin embargo, los últimos tres HAPs de la Tabla 16 coinciden con los HAPs estudiados en el efecto de dilución. Este análisis apoya los resultados observados para estos HAPs.

7.6 Estudio con algoritmos de agrupamiento

7.6.1 Dendogramas (vinculación individual)

El dendograma de la Figura 65, permite visualizar que los siguientes seis HAPs: pireno (Prn), fluoranteno (Flt), fenantreno (Fnt), Bbf con el criseno (Csn) y naftaleno (Naf) sobresalen considerablemente con respecto a sus distancias euclidianas del resto, coincidiendo con los datos de la Tabla 16. Los grupos formados por Dba, Atc, Acf corresponden a los HAPs menos abundantes, también con similares distancias de ligadura. Para el resto de los HAPs, no se observa una clara tendencia.

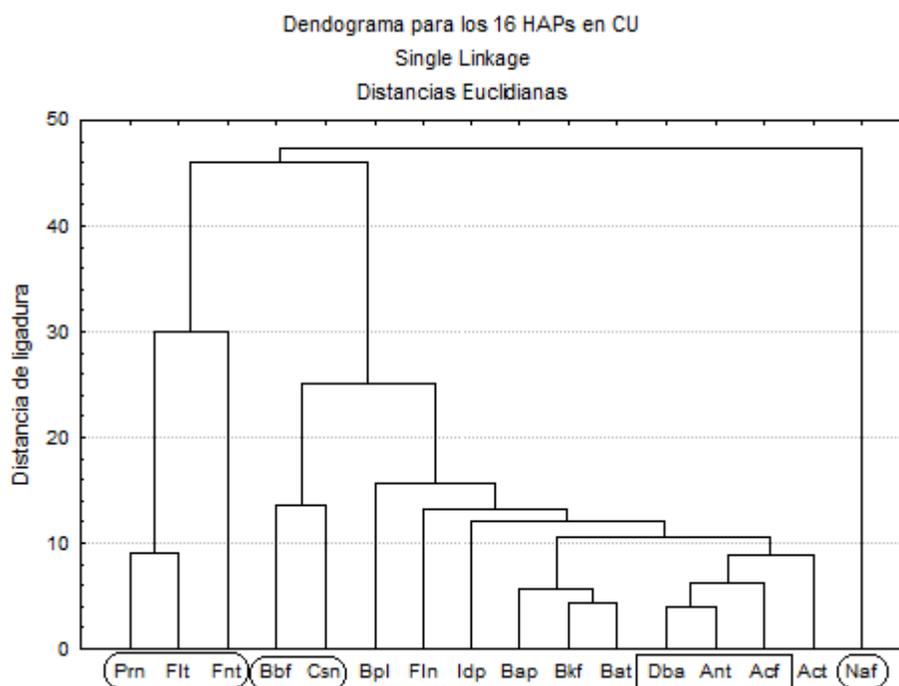


Figura 65. Dendograma para los 16 HAPs en Ciudad Universitaria

Estas variaciones pueden deberse a las propiedades de los 16 HAPs en la atmósfera; ya que se encuentran en fase gas, mezcla (fase gas y particulada) y fase particulada. Así como también, al método de extracción como: la repetibilidad (ver la Tabla 11) o el muestreo de 24 horas por la degradación (Tabla 12).

Azcapotzalco

Para el sitio de Azcapotzalco de acuerdo a la Figura 66, existe un comportamiento muy parecido al de Ciudad Universitaria.

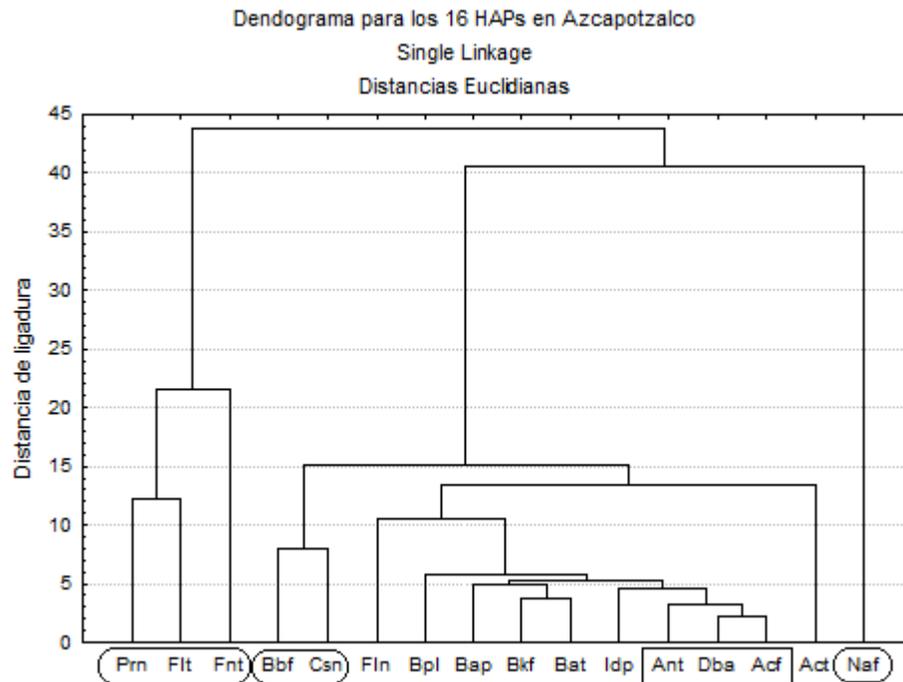


Figura 66. Dendograma para los 16 HAPs en Azcapotzalco

Los resultados obtenidos mediante los dendogramas estudiados con la regla de vinculación individual o Single Linkage (por su nombre en inglés), reflejan su relación con el porcentaje de abundancia principalmente (Tabla 16). Este método la distancia entre dos grupos se determina por la distancia más cercana entre dos objetos.

El siguiente apartado continúa con el análisis de los dendogramas, pero ahora empleando la correlación r de Pearson y el método de Ward (Espinosa Guzmán 2008). Este método difiere del anterior, ya que utiliza un enfoque de análisis de varianza para evaluar las distancias entre los grupos.

7.6.2 Dendogramas método de Ward

Después de analizar los datos, el orden que presenta el dendograma de Azcapotzalco mediante el método de Ward, no muestra alguna relación con los valores de K_{ow} expuestos en la Tabla 1. Lo mismo ocurre al comparar la agrupación de los compuestos con valores de la constante de Henry y su respectivo peso molecular (ver Tabla 1). Se han identificado algunos HAPs como marcadores de fuentes de emisión (este tema se discute más adelante en la sección “Relaciones diagnóstico”). En la Figura 67 se observa que los compuestos aparecen en pares como el pireno (Prn) – fluoranteno (Flt) y benzo[b]fluoranteno (Bbf) – criseno (Csn) los cuales se producen por la emisión de vehículos a diesel (Masclat *et al.*, 1986; Khalili *et al.*, 1995; Kulkarni y Venkataraman 2000) y por la quema de madera (Khalili *et al.*, 1995; Kulkarni y Venkataraman 2000). Si ahora se toma en cuenta la relación entre el fenantreno (Fnt), Prn y Flt, la combustión de carbón de hulla es la principal fuente de emisión (Khalili *et al.*, 1995; Kulkarni y Venkataraman 2000). Para el benzo[k]fluoranteno (Bkf) y benzo[a]antraceno (Bat) sus fuentes de emisión son diversas, por ejemplo para el Bkf se puede producir por la combustión incompleta de la gasolina y diesel (Khalili *et al.*, 1995; Kulkarni y Venkataraman 2000); mientras que el Bat por la combustión de carbón de hulla (Khalili *et al.*, 1995; Kulkarni y Venkataraman 2000) y de gas natural (Simcik *et al.*, 1999).

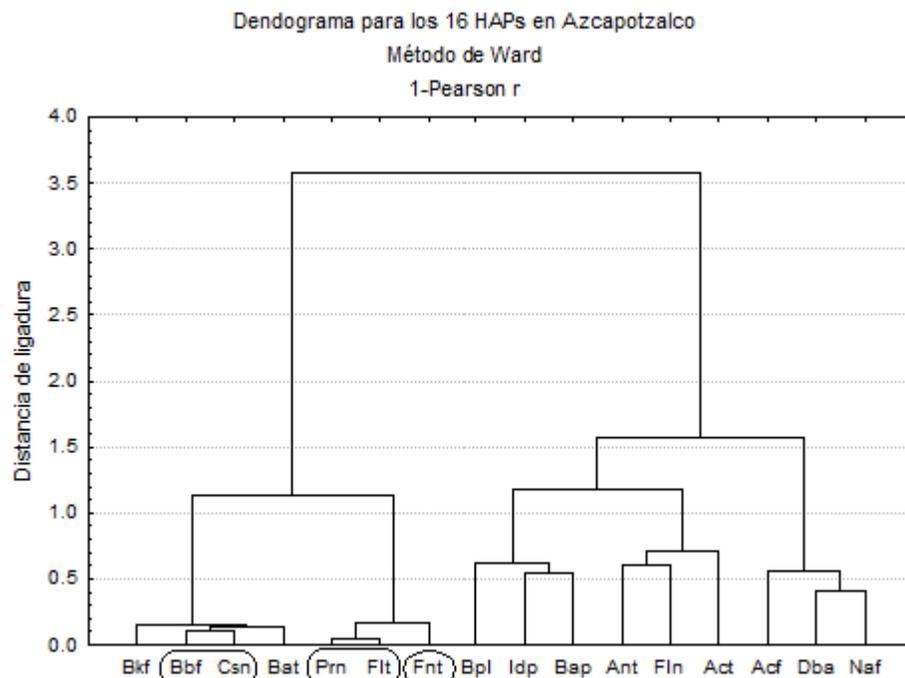


Figura 67. Dendograma con el método de Ward en Azcapotzalco

El dendograma de Ciudad Universitaria (Figura 68) tampoco muestra alguna relación con respecto al peso molecular, la constante de Henry y los valores de K_{ow} . Sin embargo algunos compuestos que aparecen en pares como el Prn – Flt, Csn – Bat y Bkf – Bbf; también coinciden con los HAPs que son considerados como marcadores al igual que el Fnt. Para el caso del naftaleno (Naf), acenaftileno (Act) y acenafteno (Acf) guardan la misma posición en ambos sitios de estudio y para los seis HAP restantes, su posición en los dendogramas es variable.

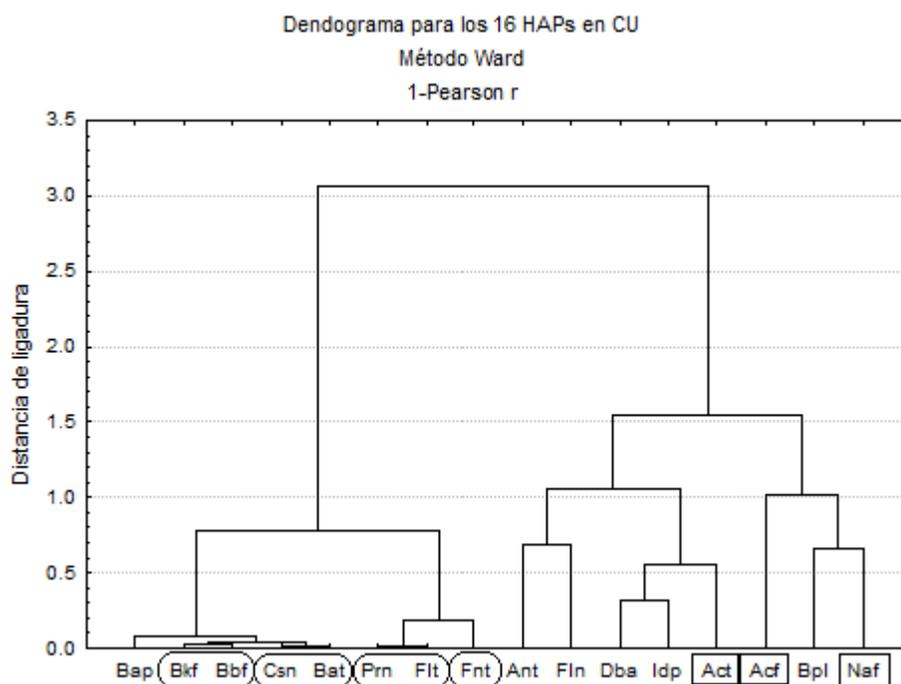


Figura 68. Dendograma con el método de Ward en Ciudad Universitaria.

7.7 Análisis de varianza

El análisis de varianza, se realizó para determinar si estadísticamente hay diferencias significativas entre la cantidad de masa de hidrocarburos aromáticos policíclicos en los dos sitios de muestreo. Si existen diferencias significativas, entonces nos estaría indicando que las fuentes de emisión de HAPs pueden ser diferentes para cada sitio.

Planteamiento

El análisis de varianza se realizó comparando compuesto por compuesto en ambos sitios de muestreo. Los resultados estadísticos ANOVA, aparecen en la Tabla 17.

- Planteamiento de hipótesis
Hipótesis nula: la masa del hidrocarburo aromático policíclico (HAP) se mantiene constante en los dos sitios de muestreo
Hipótesis alterna: la masa del HAP es diferente en cada uno de los sitios
- Intervalo de confianza
Considerando un intervalo de confianza del 95%, con los grados de libertad (GL): GL error = 14 y GL sitios = 1; obteniendo una F = 4.60 (de tablas)
- Resultados obtenidos con el programa STATISTICA 7

Tabla 17. Resultados del análisis de varianza en masa [pg]

Compuesto	F ($\alpha=0.05$)	p ($\alpha=0.05$)
Naftaleno	0.011	0.918
Acenaftileno	5.322	0.025
Acenafteno	0.690	0.414
Fluoreno	0.297	0.589
Fenantreno	1.581	0.215
Antraceno	0.642	0.428
Fluoranteno	0.010	0.921
Pireno	0.018	0.892
Benzo[a]antraceno	1.534	0.254
Criseno	0.867	0.356
Benzo[b]fluoranteno	1.762	0.191
Benzo[k]fluoranteno	0.780	0.383
Benzo[a]pireno	1.382	0.247
Indeno[1,2,3-cd]pireno	1.139	0.295
Dibenzo[a,h]antraceno	0.392	0.549
Benzo[ghi]perileno	0.749	0.395

➤ Solución

El valor de la **F crítica es mayor que las F's calculadas** para 15 HAPs; por lo que solamente se pueden apreciar diferencias significativas para el acenaftileno (cuyo valor calculado de p es menor a 0.05)

Si bien el análisis de varianza entre los dos lugares no muestra diferencias significativas para la mayoría de los HAPs, puede no deberse al hecho de que son distintas las fuentes de emisión (en ambos lugares). Es posible que esta no sea la razón principal, sino a que las diferencias entre los dos sitios no sean lo suficientemente grandes como para poder apreciarse con el método utilizado en este estudio.

7.8 Comparación del pH en las muestras de lluvia

Existen diferencias significativas ($p < 0.05$) en los valores de pH medidos en los tres meses de muestreo. En cuanto a la variación del pH para ambos sitios de estudio, no se encontró una diferencia real ($p > 0.05$).

La línea que aparece en la gráfica antes del pH = 6, corresponde a un valor de pH = 5.6. Este valor se asigna al equilibrio entre el CO₂ y el agua (Bravo-Álvarez *et al.*, 1991). Los valores de pH por debajo de 5.6, corresponden a valores de lluvia ácida. Sin embargo los valores de pH presentados en la Figura 69, sólo señalan una aproximación al pH real de la lluvia, ya que para determinar si los valores de pH corresponden a lluvia ácida, el pH debe ser medido *in situ* con muestreadores automáticos (Bravo-Álvarez *et al.*, 1991).

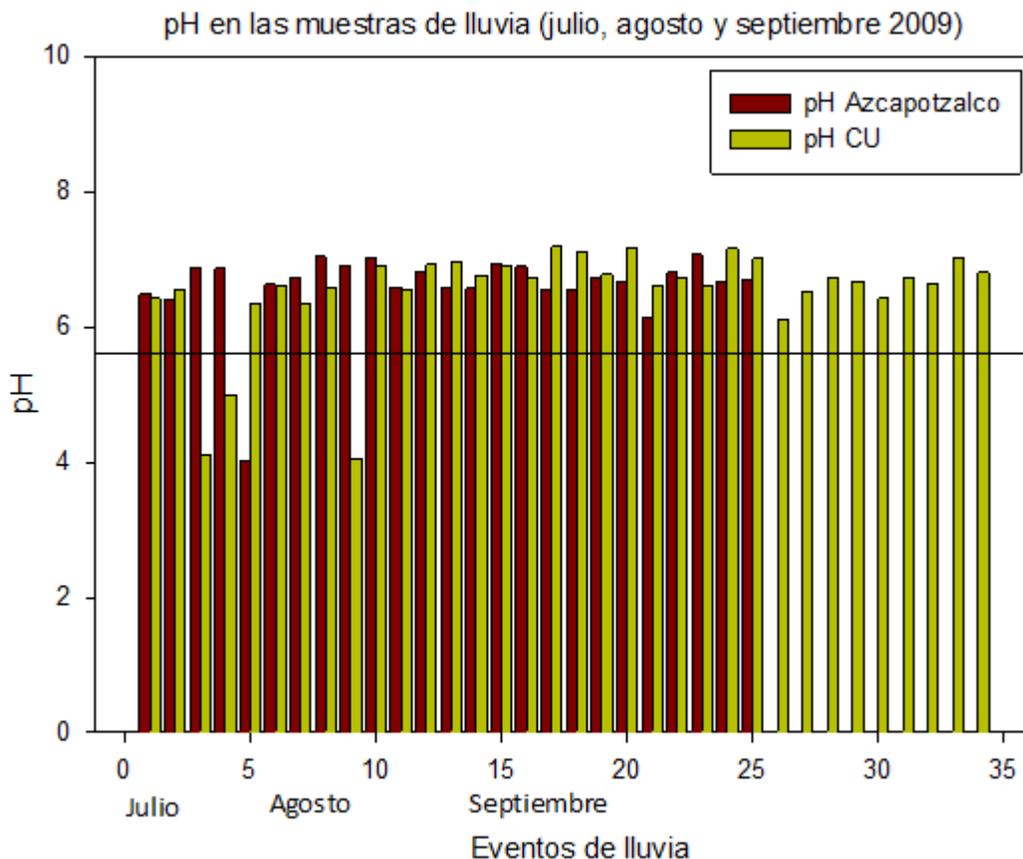


Figura 69. Comparando el pH de las muestras de lluvia en los dos sitios de estudio.

El análisis estadístico del pH se realizó de acuerdo a la estadística no paramétrica (Mann-Whitney para comparar los dos sitios y Kruskal-Wallis para los tres meses de muestreo), debido a que los datos no representaron una distribución normal, ni homocedasticidad (Figura 70 y 71).

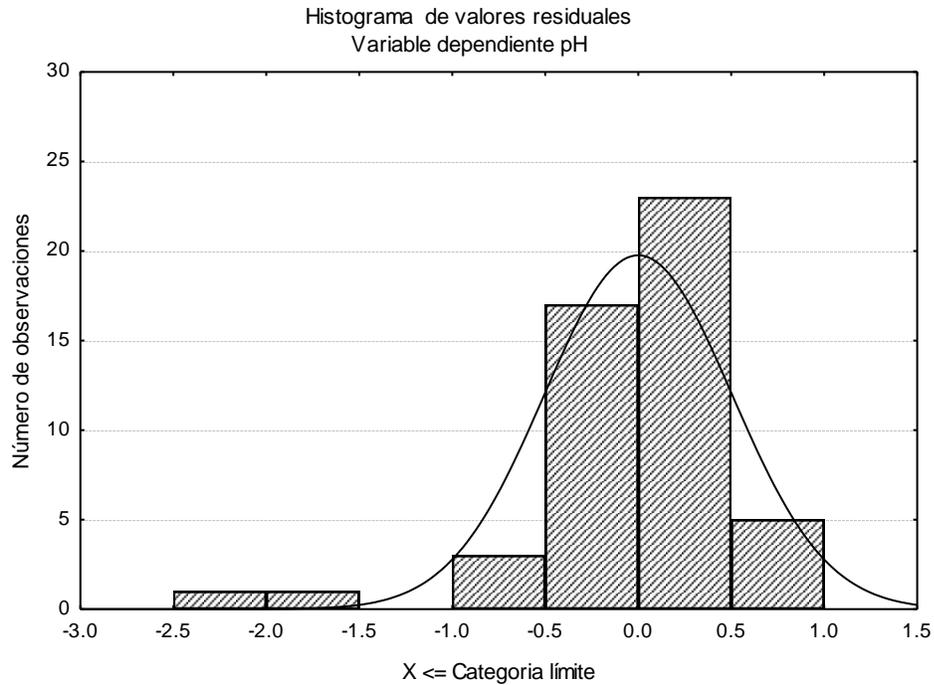


Figura 70. Histograma de valores residuales para el pH

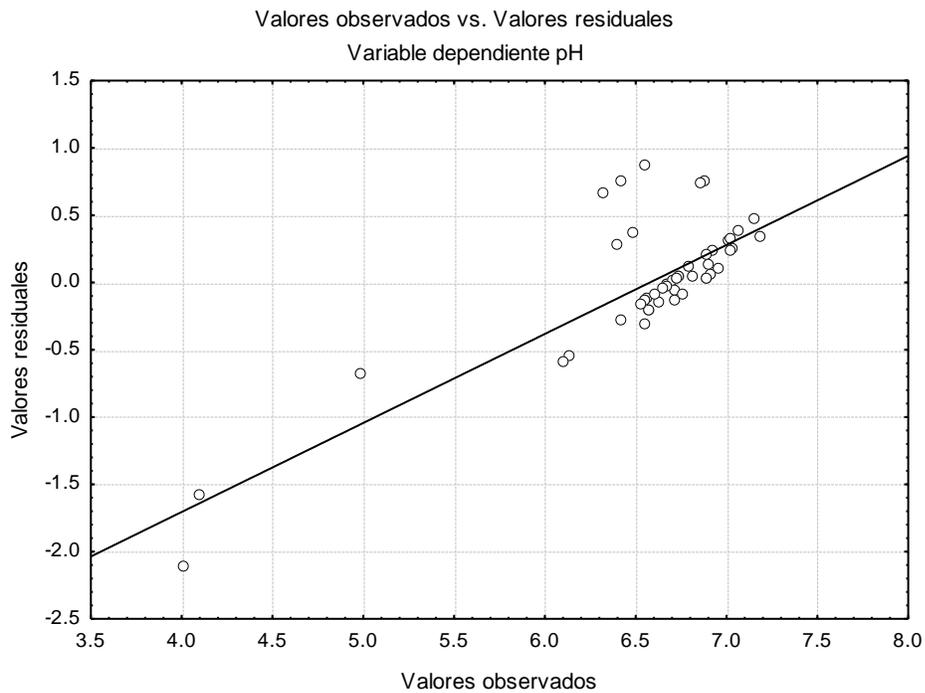


Figura 71. Análisis residual para el pH

7.9 Relaciones diagnóstico (origen petrogénico o pirogénico)

En esta parte de la tesis se estudia el posible origen de algunos HAPs, a través de relaciones diagnóstico. Si bien estas relaciones se aplican a hidrocarburos aromáticos policíclicos en fase particulada, en este trabajo se exponen a manera de ejemplo para aproximar su posible fuente de emisión en muestras de lluvia.

Tabla 18. Relaciones diagnóstico para PM10 y origen de partículas emitidas

Fuente de emisión	Bpl/Bap	Idp/(Idp+Bpl)	Bat/(Bat+Csn)	Flt/(Flt+Prn)
Vehículos a diesel	1.2 – 2.2(a)	0.35 – 0.70(a)	0.38 – 0.64(c)	0.60 – 0.70(c)
Vehículos de gasolina con catalizador (*)	2.5 – 3.3(a)	0.21 – 0.22(d)	0.22 – 0.55(e)	0.40(a)
Quema de petróleo	< 0.5(e)	---	---	---
Combustión de madera	---	0.62(f)	0.43(b)	---
Polvo de camino de terracería	0.91(g)	0.36(g)	---	0.42(g)
Suelo de carretera	0.86(h)	0.42(h)	0.38(h)	0.54(h)
Hornos industriales	0.02 – 0.06(i)	0.36 – 0.57(i)	0.23 – 0.89(i)	0.21 0.26(i)
Planta cementera	0.06(i)	0.65(i)	0.58(i)	0.25(i)
Fundición de chatarra (metal)	0.09(j)	---	0.28(j)	0.45(j)

Bpl = benzo[ghi]perileno, Bap = benzo[a]pireno, Idp = indeno[1,2,3-cd]perileno, Bat = benzo[a]antraceno, Csn = criseno, Flt = fluoranteno, Prn = pireno. Recopilación tomada de (Manoli *et al.*, 2004). (*) Modificado de Ibañez-García 2004. (a) Rogge *et al.*, 1993a, (b) Li y Kamens 1993, (c) Sicre *et al.*, 1987, (d) Khalili *et al.*, 1995, (e) Simcik, *et al.*, 1999, (f) Gogou *et al.*, 1996, (g) Rogge *et al.*, 1993b, (h) Oda *et al.*, 2001, (i) Yang *et al.*, 1998 (vapor + fase partícula) y (j) Tsai *et al.*, 1995

El análisis se realiza comparando datos recopilados a nivel mundial (Tablas 18 y 19). Además, estos valores se comparan con los cálculos obtenidos de las relaciones diagnóstico para las muestras de lluvia (Figuras 72 a la 79).

Tabla 19. Algunos HAPs considerados como marcadores de fuentes de emisión

Fuente de emisión	HAPs	Número de anillos
Vehículos a gasolina (1,2,3)	Benzo[j+k]fluoranteno	5
	Benzo[ghi]perileno	6
	Indeno[1,2,3-cd]perileno	6
Vehículos a diesel (1,2,4)	Fluoranteno	4
	Criseno	4
	Pireno	4
	Benzo[b]fluoranteno	5
	Benzo[j+k]fluoranteno	5
Combustión de madera (1,2)	Antraceno	3
	Fenantreno	3
	Fluoranteno	4
	Pireno	4
	Reteno	3
Combustión de carbon de hulla (1,2)	Antraceno	3
	Fenantreno	3
	Fluoranteno	4
	Pireno	4
	Benzo[a]antraceno	4
	Criseno	4
Combustión de gas natural (5)	Benzo[a]antraceno	4
	Criseno	4
	Fenantreno	3
	Fluoranteno	4

(1) Khalili *et al.*, 1995, (2) Kulkarni y Venkataraman, 2000, (3) Miguel, *et al.*, 1998, (4) Masclat, *et al.*, 1986 y (5) Simcik, *et al.*, 1999. Recopilación (Ibañez-García, 2004).

El uso de gas natural (en años recientes como combustible doméstico) y LP, reduce la emisión de material particulado. Sin embargo el principal producto de la combustión de gas natural es el benzo[a]antraceno; considerado como un compuesto marcador de la combustión de este combustible (Simcik *et al.*, 1999; Ibañez-García 2004).

7.10 Comparación de las fuentes de emisión

De acuerdo a la literatura (Marr *et al.*, 2005), sugiere que las emisiones de vehículos motorizados, la quema de basura e incendios forestales son las principales fuentes de emisión de HAPs en la Ciudad de México. Otros trabajos (Amador-Muñoz 2003) mencionan que para el caso del suroeste de la Ciudad de México, la principal fuente de emisiones se debe a la actividad vehicular. En el caso de Azcapotzalco, en 1991 se realizó un estudio justo cuando la refinería 18 de Marzo cerró operaciones (Salazar *et al.*, 1991). Este último estudio, atribuye el origen de 13 HAPs a las actividades relacionadas con la refinación del petróleo, fabricación de asfalto, quema de carbón de hulla, basura, emisiones de automóviles y humo de cigarrillos. Las siguientes gráficas (de la Figura 72 a la 79) representan los cocientes o ecuaciones de las relaciones diagnóstico, obtenidos de Brandli *et al.*, 2007 y Katsoyiannis *et al.*, 2007. Estos valores (representados por barras) se calcularon en masa para cada HAP involucrado en las relaciones diagnóstico. Adicionalmente, dentro de cada figura aparecen líneas constantes que corresponden al valor de la relación diagnóstico e identifica su posible origen o fuente de emisión. Para el antraceno por ejemplo, ese valor es 0.1 (Brandli *et al.*, 2007; Katsoyiannis, *et al.*, 2007). Cabe mencionar que en todas las figuras mencionadas aparecen más datos para CU, debido a que hubo más eventos de lluvia que en Azcapotzalco.

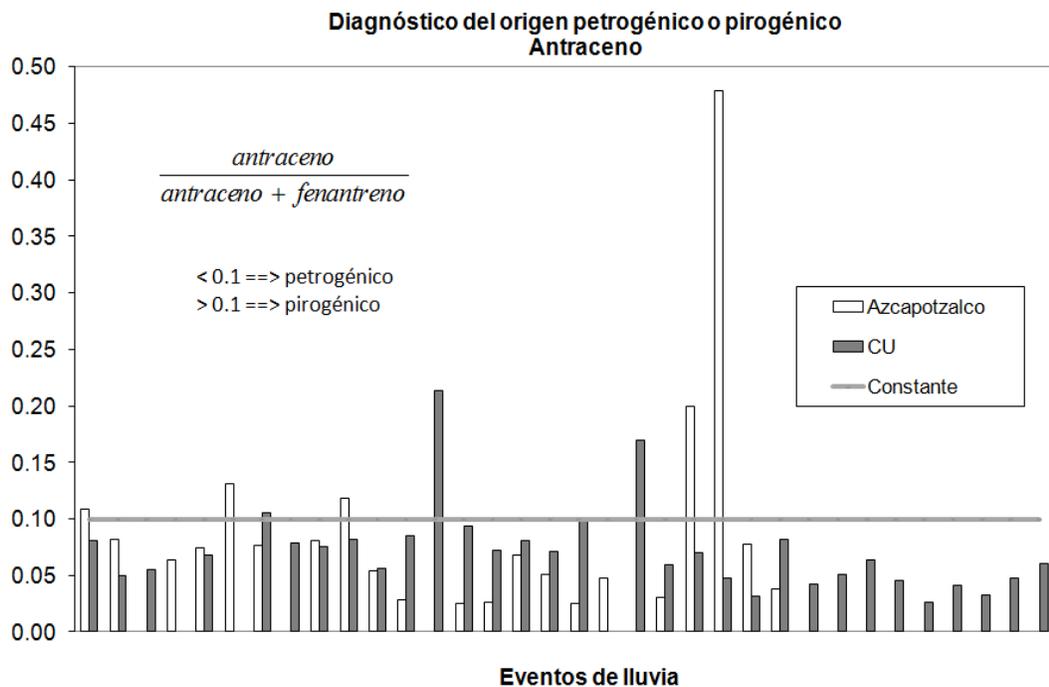


Figura 72. Origen petrogénico o pirogénico para el antraceno. La acotación que aparece como Constante, se refiere al valor de 0.1

De acuerdo a la relación diagnóstico para el antraceno (Figura 72), en ambos sitios de estudio la principal fuente de emisión es de origen petrogénico. Sin embargo algunas muestras de lluvia rebasan este parámetro (valor de la relación = 0.1) y tienden a ser de origen pirogénico. En la Tabla 18, no aparece una relación diagnóstico para este compuesto. Con respecto a la Tabla 19, para el antraceno, su fuente de emisión correspondería a la quema de madera o carbón de hulla (Khalili *et al.*, 1995, Kulkarni y Venkataraman, 2000). Desafortunadamente en la literatura consultada, no se especifica si la combustión de madera se debe exclusivamente a incendios forestales.

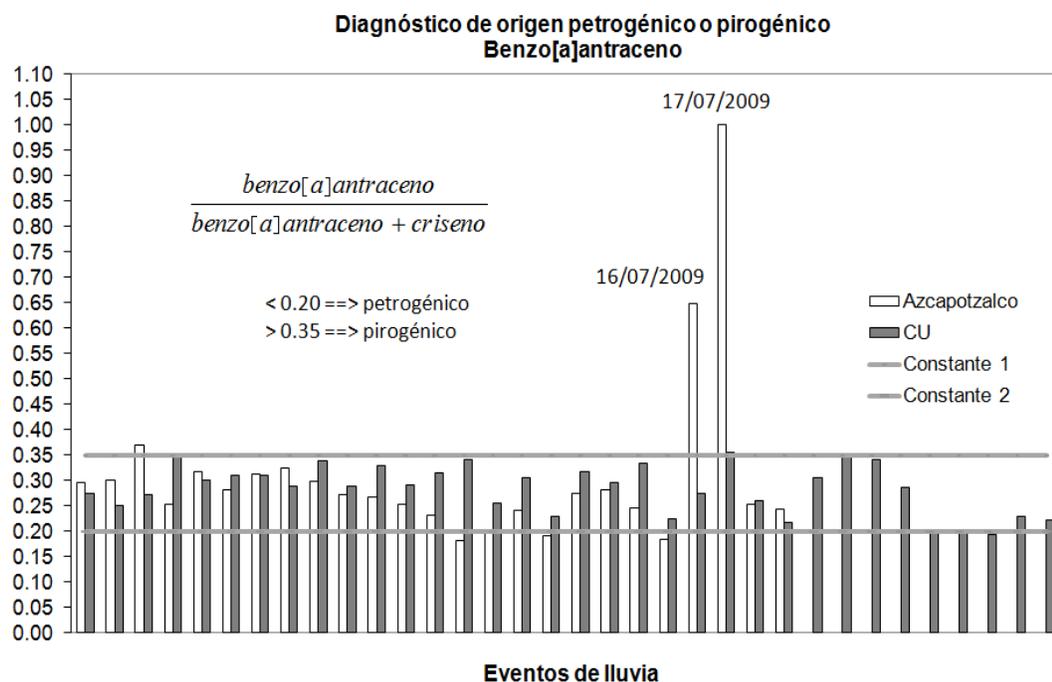
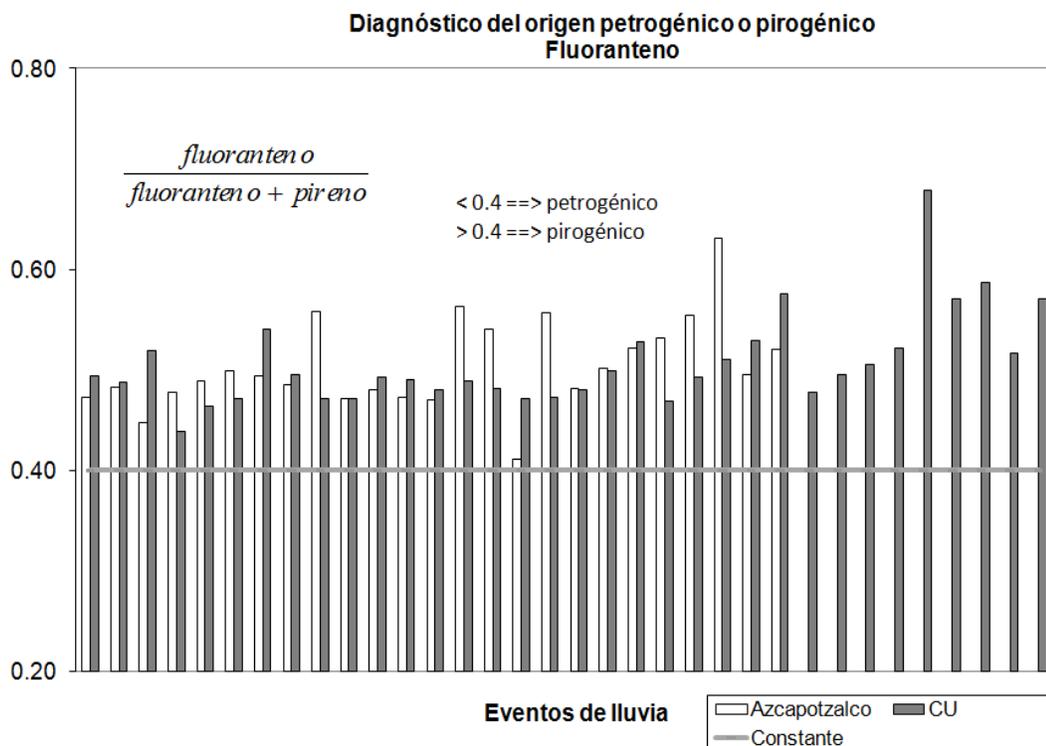


Figura 73. Origen petrogénico o pirogénico para el benzo[a]antraceno. Las acotaciones Constante 1 = 0.20 y Constante 2 = 0.35 (Brandli *et al.*, 2007; Katsoyiannis *et al.*, 2007)

Para el caso del benzo[a]antraceno (Figura 73), la mayoría de los datos (en ambos sitios) están dentro del intervalo de 0.2 a 0.35. Es posible que esto se deba a que existan mezclas de ambos orígenes (petrogénico y pirogénico). Señalando que algunos valores están en el límite de 0.2 y otros son menores a este valor.

Es importante mencionar que para Azcapotzalco (Figura 73), sólo dos muestras colectadas provienen de los procesos de pirolisis de acuerdo a Brandli *et al.*, 2007; Katsoyiannis *et al.*, 2007. Comparando estos resultados con la Tabla 19, las fuentes de emisión para este contaminante serían por la combustión de carbón de hulla y gas natural (Khalili *et al.*, 1995; Simcik *et al.*, 1999; Kulkarni y Venkataraman 2000). Por su parte en la Tabla 18, la relación más cercana es de 0.22 – 0.55; cuyo origen se debe a emisiones por vehículos a gasolina (Simcik *et al.*, 1999) para este hidrocarburo aromático policíclico.



Los valores máximos de estas relaciones son 0.63 y 0.68 para Azcapotzalco y CU respectivamente (Figura 74). De acuerdo a la Tabla 18, los valores de las relaciones diagnóstico se encuentran entre 0.60 y 0.70, los cuales corresponden a emisiones de vehículos a diesel (Sicre *et al.*, 1987). Lo anterior coincide con la Tabla 19, como también con las emisiones que provienen de la combustión de madera, carbón de hulla y gas natural (Khalili *et al.*, 1995; Simcik *et al.*, 1999; Kulkarni y Venkataraman 2000). Sin embargo no hay una relación que coincida para el intervalo de 0.40 – 0.60 específicamente; ya que en éste la mayoría de los datos coinciden. Los valores más cercanos de acuerdo a la literatura son: 0.40, el cual se refiere a emisiones de vehículos a gasolina (Rogge *et al.*, 1993a), 0.42 se refiere a polvo de camino de terracería (Rogge *et al.*, 1993b), 0.54 corresponde al suelo de carretera (Oda *et al.*, 2001) y 0.45 fundición de chatarra (Tsai *et al.*, 1995). En general, las tendencias son muy parecidas para las relaciones diagnóstico en ambos sitios.

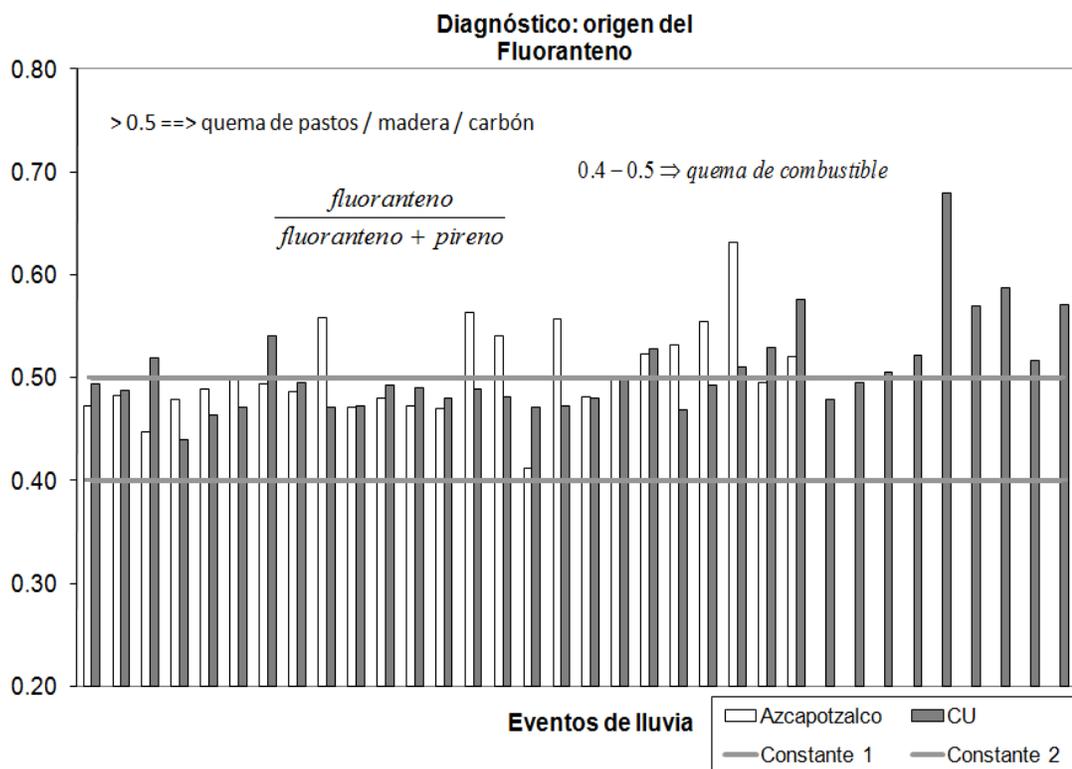


Figura 75. Diagnóstico del origen para el fluoranteno. Las acotaciones Constante 1 = 0.40 y Constante 2 = 0.50 (Brandli *et al.*, 2007; Katsoyiannis *et al.*, 2007)

La mayoría de los valores para el fluoranteno (Figura 75), coinciden con los intervalos especificados. En general los datos se refieren a la quema de combustibles, la cual fue la actividad predominante en ambos sitios (Brandli *et al.*, 2007; Katsoyiannis *et al.*, 2007). Es posible que los sitios de muestreo tengan una misma fuente de emisión.

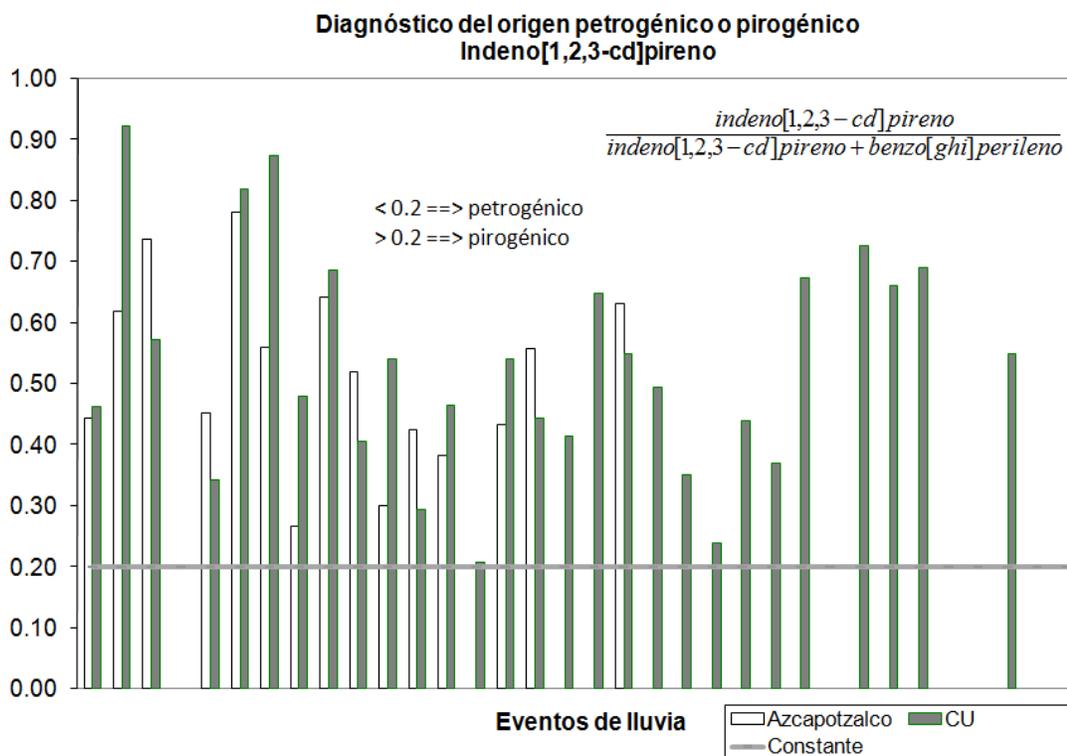


Figura 76. Origen petrogénico o pirogénico para el indeno[1,2,3-cd]pireno. La acotación Constante = 0.20 valor consultado de Brandli *et al.*, 2007; Katsoyiannis *et al.*, 2007

Para el indeno[1,2,3-cd]perileno la mayoría de los datos provienen de origen pirogénico (Figura 76). Consultando la Tabla 18, el intervalo de 0.35 – 0.70 corresponde a emisiones de automotores a diesel (Rogge *et al.*, 1993a). Para la Tabla 19, este tipo de compuesto se emite principalmente por vehículos a diesel (Khalili *et al.*, 1995; Miguel *et al.*, 1998; Kulkarni y Venkataraman 2000).

Para este compuesto los datos son muy parecidos en los dos sitios de estudio.

Para el indeno[1,2,3-cd]pireno, hay una aportación importante tanto por parte de la quema de combustibles, pastos, madera y carbón de hulla en ambos sitios (Brandli *et al.*, 2007; Katsoyiannis *et al.*, 2007). Es muy probable que para este compuesto se tenga una misma fuente de emisión también en los lugares de muestreo (Figura 77).

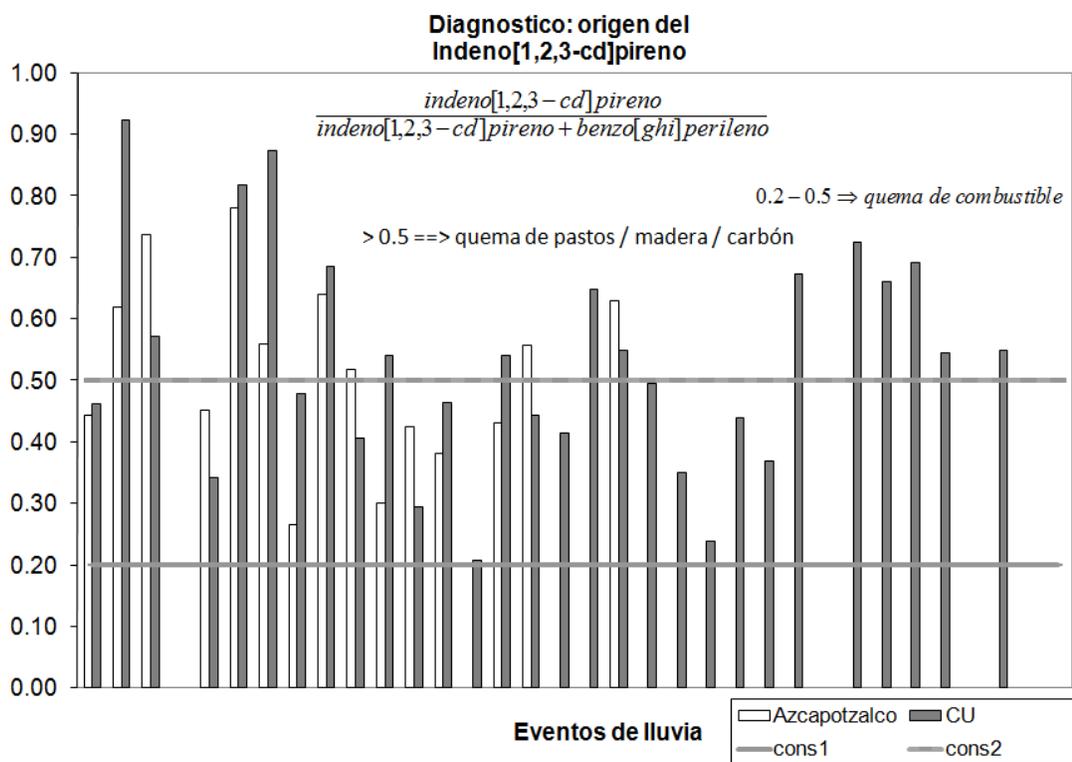


Figura 77. Diagnóstico del origen para el indeno[1,2,3-cd]pireno. Las acotaciones cons1 = 0.20 y cons2 = 0.50 (Brandli *et al.*, 2007; Katsoyiannis *et al.*, 2007)

Para ambos sitios de muestreo (Figura 78), la principal fuente de emisión recae principalmente en la actividad vehicular, para la producción de benzo[a]pireno (Brandli *et al.*, 2007; Katsoyiannis *et al.*, 2007).

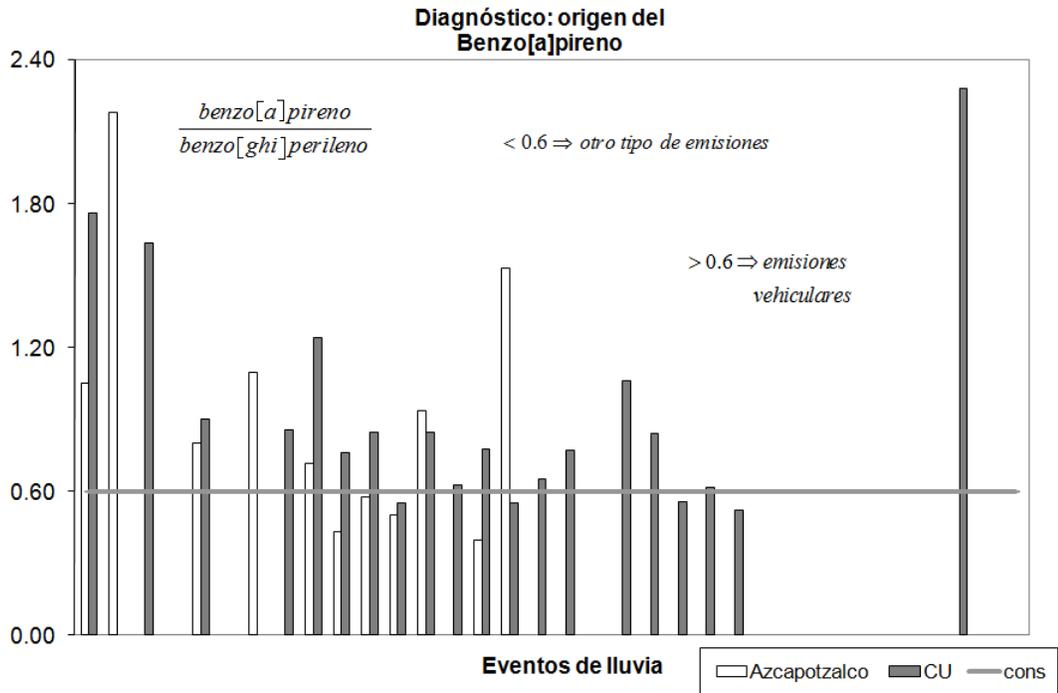


Figura 78. Diagnóstico del origen para el benzo[a]pireno. La acotación cons = 0.60 valor consultado de Brandli *et al.*, 2007 y Katsoyiannis *et al.*, 2007

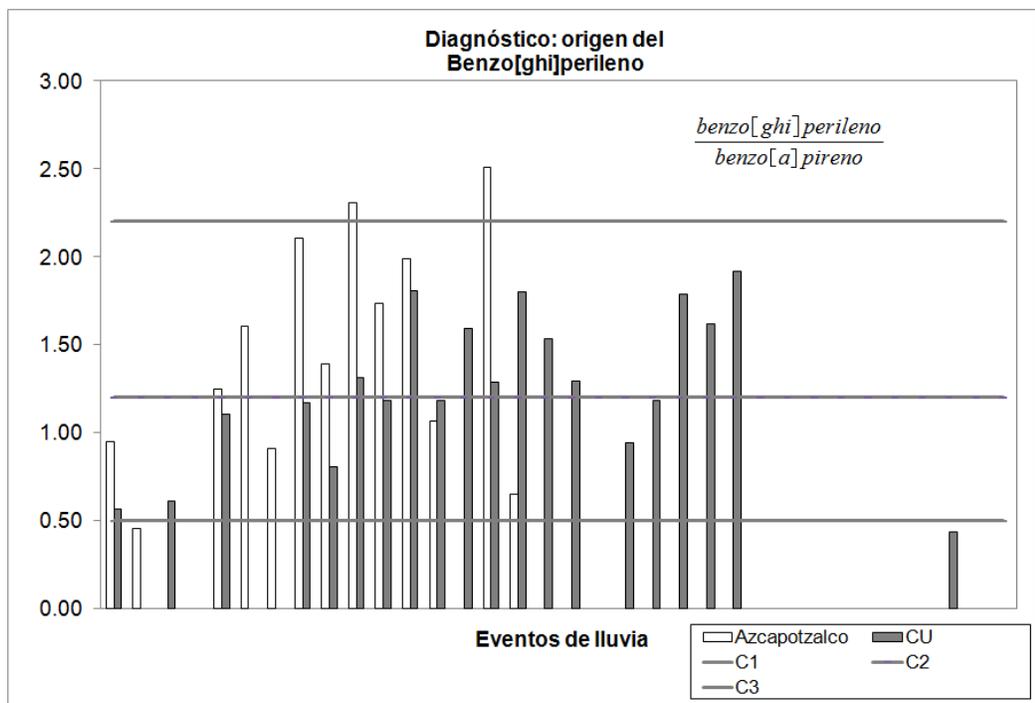


Figura 79. Diagnóstico del origen para el benzo[ghi]perileno. Las acotaciones C1 = 0.50, C2 = 1.20 y C3 = 2.5 (Brandli, *et al.*, 2007 y Katsoyiannis *et al.*, 2007)

Para entender un poco más el comportamiento del benzo[ghi]perileno, en la Figura 79 se manejan los siguientes parámetros: <0.5, el cual representa emisiones producto de la quema de petróleo principalmente (Simcik *et al.*, 1999). Los valores entre 1.2 – 2.2, corresponden a emisiones de origen vehicular cuyo combustible es diesel y de 2.5 a 3.3 para vehículos a gasolina (Rogge *et al.*, 1993a). El valor que está en el límite para el sitio de Azcapotzalco es de 2.51. La referencia consultada para calcular el coeficiente diagnóstico de este hidrocarburo aromático policíclico, fue distinta a los anteriores compuestos (Manoli *et al.*, 2004). Para los dos sitios de estudio, las principales fuentes de emisión coinciden con la actividad vehicular.

De acuerdo a las tendencias observadas en las figuras de las relaciones diagnóstico, es posible que algunos HAPs tengan la misma fuente de emisión (basado en las referencias citadas). Un resumen de los resultados hallados de este análisis se presenta a continuación.

- ⇒ antraceno: predomina origen petrogénico (en ambos lugares)
- ⇒ benzo[a]antraceno: las fuentes de emisión son por carbón de hulla, gas natural y vehículos a gasolina (en Azcapotzalco y CU), así como también origen pirogénico en Azcapotzalco
- ⇒ fluoranteno: origen pirogénico principalmente y en cuanto a las fuentes de fuente de emisión, predominan las emisiones por vehículos a diesel, combustión de madera, carbón de hulla, gas natural y quema de otros combustibles en ambos sitios
- ⇒ indeno[1,2,3-cd]perileno: origen pirogénico, quema de otros combustibles, petróleo, madera y carbón de hulla para ambos sitios
- ⇒ benzo[a]pireno: la principal fuente de emisión recae en la actividad vehicular (Azcapotzalco y Ciudad Universitaria)
- ⇒ benzo[ghi]perileno: emisiones de origen vehicular fundamentalmente para ambos sitios de muestreo

Los resultados obtenidos en las relaciones diagnóstico para el antraceno, benzo[a]antraceno, fluoranteno, e indeno[1,2,3-cd]perileno (Brandli *et al.*, 2007; Katsoyiannis *et al.*, 2007), cuya fuente de emisión resultó de origen pirogénico para algunos casos, no se ha encontrado evidencia de este tipo de origen al menos para el suroeste de la Ciudad de México (Amador-Muñoz 2003; Ibañez-García 2004). En el caso de Azcapotzalco que es el lugar en donde se encuentra esta tendencia, no hay alguna referencia que permita identificar este origen.

De acuerdo a Ibañez-García, compuestos como el perileno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, indeno[1,2,3-cd]pireno, dibenzo[a,h]antraceno, benzo[ghi]perileno y coroneno; correlacionan con los compuestos criterio (NO_x, SO₂ y CO) de la combustión incompleta de combustibles principalmente de origen vehicular.

El benzo[e]pireno, benzo[a]pireno, benzo[a]antraceno, fluoranteno, criseno, naftaleno y reteno posiblemente provienen de incendios forestales (Amador-Muñoz 2003). En cambio para el acenafteno y antraceno no se logró identificar sus posibles fuentes de emisión, para el suroeste de la Ciudad de México.

Para el caso del fenantreno, se puede mencionar que se emite por la combustión de la madera, carbón de hulla (Khalili *et al.*, 1995; Kulkarni y Venkataraman 2000) y gas natural (Simcik *et al.*, 1999).

En base a las relaciones diagnóstico y las gráficas presentadas para el antraceno, benzo[a]antraceno, fluoranteno, indeno[1,2,3-cd]perileno, benzo[a]pireno y benzo[ghi]perileno se observan tendencias muy similares en ambos sitios. A este respecto se puede decir, que posiblemente los compuestos señalados tienen la misma fuente de emisión. Por ejemplo, si para el **indeno[1,2,3-cd]perileno, dibenzo[a,h]antraceno y benzo[ghi]perileno** ya se determinó que su fuente de origen es la combustión incompleta de combustibles principalmente de origen **vehicular** (Ibañez-García 2008); entonces estos tres compuestos en la zona noroeste de la ciudad probablemente correspondan a la misma fuente de emisión. Sin embargo para el **antraceno, benzo[a]antraceno y fluoranteno**; no se encontraron relaciones diagnóstico con una tendencia dominante para establecer alguna fuente de emisión hasta el momento.

7.11 Correlaciones entre los HAPs

Para establecer posibles correlaciones entre los HAPs, estos se agruparon bajo tres condiciones: bajo, medio y alto peso molecular. Los HAPs de bajo peso molecular como el naftaleno (Naf), acenaftileno (Act), acenafteno (Acf) y fluoreno (Fln), medio peso molecular: fenantreno (Fnt), antraceno (Atc), fluoranteno (Flt), pireno (Prn), benzo[a]antraceno (Bat) y criseno (Csn), alto peso molecular: benzo[b]fluoranteno (Bbf), benzo[k]fluoranteno (Bkf), benzo[a]pireno (Bap), indeno[1,2,3-cd]pireno (Idp), dibenzo[a,h]antraceno (Dba) y benzo[ghi]perileno (Bpl). El resultado de este análisis se presenta en el anexo 9 y el cálculo se desarrolló con valores en masa.

7.11.1 Sitio de muestreo Ciudad Universitaria

Bajo la hipótesis: si la posible fuente de emisión para el benzo[b]fluoreno y el benzo[k]fluoreno en este sitio de muestreo, son las emisiones vehiculares; entonces en Azcapotzalco estos compuestos se producirán por la acción de las emisiones vehiculares. Para estos HAPs se observa que correlacionan con los HAPs de medio y alto peso molecular, al igual que el indeno[1,2,3-cd]pireno, dibenzo[a,h]antraceno y el benzo[ghi]perileno (el resultado de esta correlación se muestra en el anexo 9). Estas características son las que se tendrían que identificar también en Azcapotzalco, de acuerdo a la hipótesis enunciada.

7.11.2 Correlaciones para otros HAPs en Ciudad Universitaria

Como ya se mencionó, no se encontraron las posibles fuentes de emisión para el antraceno, benzo[a]antraceno, fluoranteno y fenantreno. Por lo que aquí se describirá de manera general, cuáles son los HAPs con los cuales correlacionan y así destacar alguna relación diagnóstica para cada sitio. Los aspectos aquí discutidos, se basan en los resultados de las correlaciones del anexo 9 también.

Antraceno y fluoranteno. Se consideró este par de hidrocarburos aromáticos policíclicos, ya que correlacionan con todos los HAPs y de manera importante con el **pireno**. Posiblemente estos tres HAPs tengan la o las mismas fuentes de emisión. El **benzo[a]antraceno**, correlacionó con la mayoría de los HAPs (excepto con acenafteno), en particular con los HAPs que tienen un peso molecular entre los 228 g/mol y 252 g/mol. El **fenantreno** también correlaciona con la mayoría de los HAPs (excepto con dibenzo[a,h]antraceno), principalmente con **fluoreno**.

Las correlaciones entre el **naftaleno** y el **acenaftileno**, fueron significativas para HAPs de medio y alto peso molecular, excepto con dibenzo[a,h]antraceno. Esto sugiere que podrían producirse por la misma fuente de emisión. El **naftaleno** correlaciona con el **indeno[123-cd]pireno** y el **acenaftileno** con el **pireno**. En cambio las correlaciones para el **acenafteno**, fueron significativas sólo para los HAPs con un peso molecular entre 166.23 g/mol y 202.26 g/mol. Siendo mejor la correlación con **fluoreno**. Para el **fluoreno**, se muestran correlaciones significativas para los HAPs con un peso molecular entre 152.21 g/mol y 252.32 g/mol. Esta correlación se ve favorecida con **fenantreno**.

El **pireno** al igual que el **antraceno** y el **fluoranteno**, correlacionan con los 16 HAPs. La correlación entre el pireno y fluoranteno, resulta ser la más significativa.

Para el **criseno**, las correlaciones fueron significativas con la mayoría de los HAPs; excepto por el acenafteno, produciendo una mejor correlación con los HAPs de un peso molecular entre los 202 g/mol y 226 g/mol.

El **benzo[a]pireno**, correlaciona significativamente con **benzo[b]fluoranteno**.

7.12 Sitio de muestreo Azcapotzalco

Siguiendo con la hipótesis anteriormente planteada para Ciudad Universitaria, se observa que también para este sitio de muestreo el **benzo[b]fluoreno** y el **benzo[k]fluoreno** correlacionan con los HAPs de medio y alto peso molecular. Por lo tanto, para estos compuestos su posible fuente de emisión sea también ocasionada por los vehículos en la zona noroeste de la ciudad. La Tabla de correlación para Azcapotzalco, se encuentra en el anexo 9.

7.12.1 Correlaciones para otros HAPs en Azcapotzalco

Antraceno y fluoranteno. Para este sitio de estudio, sólo el **fluoranteno** correlaciona con el **pireno** y el **antraceno** con el **benzo[a]antraceno** principalmente.

El **benzo[a]antraceno**, correlaciona con los HAPs de un peso molecular entre 228 g/mol al 252 g/mol. No se encontró correlación con el acenafteno y naftaleno.

Las correlaciones entre el **benzo[a]antraceno** detectado en CU y Azcapotzalco tienen las mismas características, por lo que se puede establecer que para este HAP tiene la misma fuente de emisión. En este caso, probablemente sea la quema de gas natural o LP (Simcik et al., 1999; Ibañez-García 2004).

La correlación entre el **fenantreno** y el **fluoreno** en Azcapotzalco, tiene el mismo comportamiento para el fenantreno en Ciudad Universitaria. Por lo tanto, su posible fuente de emisión sea resultado de la quema de carbón o gas natural (Khalili *et al.*, 1995; Simcik *et al.*, 1999; Kulkarni y Venkataraman 2000; Ibañez-García 2004).

Las características del **naftaleno** en Azcapotzalco, difieren a las encontradas en CU; porque sólo existen correlaciones significativas con fluoreno, fenantreno, pireno, benzo[k]fluoranteno y principalmente con **acenaftileno**.

El **acenaftileno** es muy parecido en ambos sitio y correlaciona con **fenantreno**. Por su parte el **acenafteno**, tiene un comportamiento parecido al naftaleno; sin embargo correlaciona con **fenantreno**.

El **fluoreno** en cambio, correlaciona con HAPs de bajo y medio peso molecular, principalmente con **fenantreno**.

El criseno correlacionó con 15 HAPs (principalmente con los HAPs con un peso molecular de 202 g/mol a 226 g/mol), excepto con naftaleno.

El **benzo[a]pireno**, correlaciona significativamente con **benzo[k]fluoranteno**.

La siguiente discusión debe entenderse de dos maneras, la primera se refiere a la relación que existe entre cada uno de los HAPs al observar si su correlación es significativa en cada sitio y la segunda, si la correlación entre los HAPs es la misma en ambos sitios; entonces se puede establecer que la fuente de emisión es común en Azcapotzalco y Ciudad Universitaria.

- ⇒ El **fluoreno**, en los dos sitios la correlación coincide con **fenantreno**. Posiblemente la fuente de emisión en ambos lugares sea la misma
- ⇒ Existe una correlación directa entre el **pireno** y el **fluoranteno** en los sitios de muestreo, por lo que probablemente este par de compuestos provengan de la misma fuente de emisión; como la combustión de madera y carbón de hulla (Khalili *et al.*, 1995, Kulkarni y Venkataraman 2000) y gas natural (Simcik *et al.*, 1999)

8.0 Conclusiones generales

Se determinaron los 16 hidrocarburos aromáticos policíclicos considerados como prioritarios por la Agencia de Protección Ambiental (US EPA), en muestras de agua de lluvia en Azcapotzalco y Ciudad Universitaria. El naftaleno fue el compuesto con la concentración más alta: 209.5 ng/L en Azcapotzalco y 158.1 ng/L en CU; seguido del fenantreno, fluoranteno y pireno. El compuesto de menor concentración también para ambos sitios de estudio fue el acenafteno, con una concentración de 0.3 ng/L.

En Azcapotzalco y CU, el mes que registró las concentraciones más altas para el benzo[a]antraceno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, indeno[1,2,3-cd]pireno y naftaleno, fue durante julio; mientras que para el acenaftileno y fluoreno sucedió en septiembre. Para el acenafteno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno dibenzo[a,h]antraceno y benzo[ghi]perileno depende del lugar y del mes.

8.1 Conclusiones específicas

- ☐ Recolección de las muestras de lluvia.- De manera general para el análisis, se recolectó más del 50% de los eventos de lluvia totales. Si bien este porcentaje no es un valor muy alto, es importante porque se logró determinar este tipo de compuestos.
- ☐ Tiempo de muestreo.- La degradación durante 24 horas, es relativamente más alta para los HAPs de alto peso molecular; considerando muestras de HAPs en agua.
- ☐ Método de extracción.- El método de extracción para los 16 HAPs con Tenax TA®, mostró ser un método eficaz; aunque este todavía puede ser mejorado. Con la metodología propuesta, se obtuvieron porcentajes de recuperación entre el 59.6 y 84.6 % para el naftaleno y fluoranteno respectivamente, permitiendo analizar muestras de agua de lluvia con un volumen menor a 100 mL.

-
- ▣ Cromatografía de gases con espectrometría de masas.- Para el análisis cualitativo y cuantitativo, fue una herramienta fundamental en la determinación de los HAPs. Por una parte las condiciones de temperatura en el cromatógrafo, permitió la separación de la mezcla de los 16 HAPs. Con la ayuda del detector universal, es posible que el compuesto que aparece en los cromatogramas del anexo 4, corresponda al trifenileno (sin embargo no se cuantificó). Sin la ayuda de este tipo de detector, no se hubiesen determinado concentraciones tan bajas de los 16 HAPs en muestras de precipitación pluvial.

 - ▣ Diferencias entre los dos sitios (análisis ANOVA en masa).- De acuerdo al análisis de varianza, no se encontraron diferencias significativas para la mayoría de los HAPs, al comparar las fuentes de emisión. A este respecto se deben acortar los tiempos de recolección de lluvia, para evitar la degradación de los analitos y así observar diferencias entre los sitios de muestreo.

 - ▣ Efecto de dilución.- El análisis de los datos para este estudio (en este caso de 24 horas), mostró que hay un efecto de dilución para el acenafteno, antraceno y dibenzo[a,h]antraceno. Si se emplean automuestreadores para la recolección de muestras de lluvia (en trabajos futuros), es posible que el efecto dilución se observe para un mayor número de HAPs.

 - ▣ Variación de la concentración en el tiempo.- El comportamiento de los compuestos durante el muestreo, muestra que algunos HAPs son removidos con mayor facilidad que otros por los eventos de lluvia y que tienden a disminuir su concentración al final de la temporada de lluvias como el naftaleno, benzo[a]antraceno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, indeno[1,2,3-cd]pireno y benzo[ghi]perileno (ver figura 38 a la 53).

 - ▣ Al comparar los dos sitios de muestreo, durante julio y agosto el naftaleno, benzo[a]antraceno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, indeno[1,2,3-cd]pireno y benzo[ghi]perileno fueron los HAPs que registraron la mayor concentración. El fluoreno y el acenaftileno tuvieron la concentración más alta en septiembre y para el resto de los HAPs, depende del sitio de muestreo y del mes.

-
- ▣ Origen petrogénico o pirogénico.- Fue posible observar que la mayoría de los HAPs tienen un origen petrogénico. Al analizar las relaciones diagnósticas, es posible que algunos HAPs tengan también la misma fuente de emisión.

De acuerdo a las relaciones diagnósticas y las correlaciones, se encontraron similitudes en los HAPs de las muestras de lluvia para los siguientes compuestos (en ambos sitios de estudio):

- ⇒ indeno[1,2,3-cd]pireno, dibenzo[a,h]antraceno, benzo[ghi]perileno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno y benzo[a]pireno. Estos compuestos, posiblemente provienen de la combustión incompleta de vehículos
- ⇒ benzo[a]antraceno. Para este compuesto se ha identificado su posible fuente de emisión (de acuerdo a la literatura), la cual proviene de la quema del gas natural y gas LP. Además de la combustión de carbón de hulla
- ⇒ fenantreno. De acuerdo a la literatura, su fuente de emisión se produce por la quema de carbón de hulla o combustión de gas natural. Tomando en cuenta las correlaciones, se encontró que posiblemente el fluoreno también se produce durante la combustión del carbón de hulla y de gas natural
- ⇒ fluoranteno. Aunque no hay una clara tendencia de su fuente de emisión, considerando únicamente las correlaciones, probablemente este compuesto se libere junto con pireno
- ⇒ criseno. Para este hidrocarburo aromático policíclico, no se identificó su posible fuente de emisión. Sin embargo podría ser la misma fuente de emisión en Azcapotzalco y CU, ya que al comparar las correlaciones estas son muy parecidas
- ⇒ para el resto de los HAPs (naftaleno, acenaftileno, acenafteno, antraceno), no se logró identificar su posible fuente de emisión. Sin embargo en base a las referencias, es posible que el naftaleno y el criseno provengan de los incendios forestales

El identificar estas tendencias para algunos HAPs, en muestras de agua de lluvia es muy importante. Sin embargo hay que tener cuidado al emplear las relaciones diagnósticas, debido a que se tienen diferentes valores para similares fuentes de emisión (de acuerdo a la literatura). Por lo que al utilizarlas, se deben comparar con otro parámetro para asegurar que realmente coinciden las fuentes de emisión.

9.0 Recomendaciones

Método de análisis

Con la experiencia adquirida en el tiempo que se desarrolló esta tesis, se puede decir que todo método, extracción o análisis se puede mejorar. Por ejemplo, en la búsqueda del mejor procedimiento para la extracción de este tipo de compuestos; sería mejor no utilizar acetona (aunque este disolvente da estabilidad al Tenax). Esto se debe a que la acetona le quita paulatinamente la silanización al liner o inserto de vidrio. Por lo que al inyectar cierto número de muestras, se notará que hay compuestos que ya no aparecerán con la misma área de abundancia en el cromatograma. Por lo que habrá que cambiar el liner.

Además en proyectos posteriores, se debe utilizar seis niveles equidistantes como mínimo para determinar la curva de calibración. Aunque no se hizo de esta manera por ser uno de los primeros trabajos en México sobre este tema, se pudo determinar de manera satisfactoria para esta tesis la concentración de 16 HAPs en muestras de agua de lluvia.

Colectar muestras de agua de lluvia y adicionarlas con una concentración conocida de la mezcla de 16 HAPs, para evaluar los porcentajes de recuperación a varios niveles de concentración; por ejemplo mayor a 260 ppt y menor a este valor. Esto con la finalidad de evaluar la eficiencia del método y corroborar o recalcular los porcentajes de degradación principalmente.

Muestreo

En cuanto al muestreo, lo ideal es retirar la muestra inmediatamente después de finalizado un evento de lluvia. Además no almacenar por más de una semana las muestras; debido a su degradación. Aunque el tiempo de muestreo no fue el adecuado, es muy importante que trabajos futuros cuenten en lo posible con muestreadores automáticos. De esta forma, se puede ampliar el alcance del estudio y poder observar el *efecto dilución*; no sólo para los HAPs, sino también para otros tipos de compuestos orgánicos con alto grado de toxicidad.

Si en otro estudio se recolectara únicamente la precipitación pluvial durante el tiempo que dura el evento de lluvia, sería importante calcular otro análisis de varianza y comparar los resultados, para confirmar que las diferencias significativas provienen de las distintas fuentes de emisión por ejemplo.

Bibliografía

- Acheson M. A., Harrison R. M., Perry R. y Wellings R. A., 1976, Factors affecting the extraction and analysis of polynuclear aromatic hydrocarbons in water, *Water Research*, 10, 207 – 212
- Afghan B. K., *et al.*, 1984, A comparative study of the concentration of polynuclear aromatic hydrocarbons by open cell polyurethane foams, *Water Res.*, Vol. 18, 1, 9 – 16
- Aguado E. y Burt J. E., *Understanding Weather & Climate*, 3era. Edición, Pearson, Nueva Jersey, Estados Unidos, 2004
- Amador Muñoz O., Delgado Rodríguez A., Villalobos Pietrini R., Munive Colín Z., Ortíz Marttello R., Díaz Gonzáles 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
- Amador Muñoz O, 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 en Ciencias Químicas, Facultad de Química UNAM, 2003
- Andelman J. B. y Suess M. J., 1970, Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in the Water Environment, *Bull. Wld. Hlth. Org.*, 43, 479 – 508
- Anyakora C., Ogebeche A., Palmer P. y Coker H., 2005, Determination of polynuclear aromatic hydrocarbons in marine samples of Siokolo Fishing Settlement, *J. Chromatography A.*, 1073, 323 – 330
- Arey J., Atkinson R., Zielinska B. y McElroy P. A., 1989, Diurnal concentrations of volatil polycyclic aromatic hydrocarbons and nitroarenes during a photochemical air pollution episode in Glenda, California. *Enviromental Science and Technology*, 23, 321 – 327
- Atkins P. W., *Fisicoquímica*, Fondo educativo interamericano, México, 1985
- Atkinson R. J., Arey J., Zielinska B., Aschman S. M., 1987, Kinetics and products of the gas – phase reactions of OH radicals and N_2O_5 with naphthalene and biphenyl, *Environ. Sci. and Technol.*, 21, 1014 – 1022
- ATSDR, *Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, 1995
- Badger G. M. y Buttery R. G., 1958, The formation of aromatic hydrocarbons at high temperaturas, Part IV. The pyrolysis of styrene, *J. Chem. Soc.*, 2449 – 2452
- Badger G. M., 1962, Mode of formation of carcinogens in the human environmental, *Natl. Cancer Inst. Monogr.*, 9, 1 – 16
- Báez P. A., Belmont R. D. y Padilla H. G., 1997, Chemical composition of precipitation at two sampling sites in Mexico, A 7-years study, *Atmospheric Environment.*, Vol. 31, 6, 915 – 925

-
- Báez P. A., García R.M., Torres M.C.B. y Padilla H. G., 2006, Rainwater chemical composition at two sites in Central Mexico, *Atmospheric Research*, 80, 67 – 85
 - Báez P. A., Belmont R. D., García R., Padilla H. G. y Torres M.C.B., 2007, Chemical composition of rainwater collected at a southwest site of Mexico City, Mexico, *Atmospheric Research*, 86, 61 – 75
 - Basheer C., Balasubramanian R. y Lee H. K., 2003, Determination of organic micropollutants in rainwater using hollow fiber membrane/liquid-phase microextraction combined with gas chromatography–mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1016, 11 – 20
 - Becker G., Nilsson U., Colmsjö A. y Östman C., 1998, Determination of polycyclic aromatic sulfur heterocyclic compounds in airborne particulate by gas chromatography with atomic emission and mass spectrometric detection, *Journal of Chromatography A*, 826, 57 – 66
 - Behymer T. D. y Hites R. A., 1985, Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on simulated atmospheric particulates. *Environ. Sci. Technol.*, 19, 1004 – 1006
 - Behymer T. D. y Hites R. A., 1988, Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on fly ash, *Environ. Sci. Technol.*, 22, 1311 – 1319
 - Bidleman T. F., Atmospheric processes: wet and dry deposition of organic compounds are controlled by their vapour – particle partitioning, *Environ. Sci. Technol.*, 22, 361 – 367
 - Bjørseth A., Lunde G. y Lindskog A., 1979, Long-range transport of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Atmos. Environ.*, 13, 45 – 53
 - Bjørseth A., *Handbook Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, Vol. 1, Marcel Dekker, Inc., Nueva York, Estados Unidos, 1983
 - Bodnár E. y Hlavay J., 2005, Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons on the Lake Balaton, Hungary, *Microchemical Journal* 79, 213 – 220
 - Boethling R. S., 1998, *Chemical Fate Half-Lives for Toxics Release Inventory (TRI) Chemicals*, U.S. Environmental Protection Agency
 - Boitsov Stepan, Jensen H. K. B. y Klungsøyr J., 2009, Natural background and antropogenic inputs of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of South-Western Barents Sea, *Marine Environmental research*, 68, 236 – 245
 - Boletín CONAFOR 2009. Inician trabajos preventivos ante próxima temporada de incendios forestales en el país (www.conafor.gob.mx)
 - Boletín electrónico, 2000. Programa delegacional de desarrollo urbano en Azcapotzalco (www.ordenjuridico.gob.mx)

-
- Bradstreet Jeffrey W., Hazardous air pollutants: assessment, liabilities and regulatory compliance, Noyes Publications, Nueva Jersey, Estados Unidos, 1995
 - Brändli R. C., Bucheli T. D., Kupper T., Mayer J., Stadelman F. X., Tarradellas J., 2007, Fate of PCBs, PAHs and their source characteristic ratios during composting and digestion of source-separated organic waste in full-scale plants, *Environ. Pollut.*, 148, 520 – 528
 - Brauer M., Avila-Casado C., Fortoul T., Vendal S., Stevens B. y Churg A., 2001, Air pollution and retained particles in the lung, *Environment Health Perspectives*, 109, 1039 – 1043
 - Bravo Álvarez. H., Monkman L., Nulman R. y Stanley C. T., 1970, Concentration of lead, B[a]P y B[k]F in the Atmosphere of Three Mexican Cities, 2nd International Air Pollution Congress, Washington, D. C.
 - Bravo Álvarez. H., Sosa E. R., Torres J. R., 1991, Ozono y lluvia ácida en la Ciudad de México, *Ciencias*, No. 22, 33 – 40
 - Bravo Álvarez. H., Sosa E. R., Sánchez A. P. y Jaimes P. M., 2002, La calidad del aire en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México y recomendaciones para mejorarla considerando conceptos básicos de ingeniería ambiental. *Ingeniería investigación y desarrollo*. Vol. III, No. 4
 - Bravo Álvarez. H., Sosa E. R., Sánchez A. P., Jaimes P. M. y Saavedra R. M. I., 2002b, Impact of wildfire on the air quality of Mexico City, 1992 – 1999, *Environmental Pollution*, 117, 243 – 253
 - Bravo Álvarez. H., Soto A. R., Sosa E. R., Sánchez A. P., Alarcón J. A. L., Kahl J., Ruíz-B. J., 2006, Effect of acid rain on building material of the El Tajín archaeological zone in Veracruz, Mexico, *Environmental Pollution*, 144, 655 – 660
 - Bridgman Howard A., *Global Air Pollution: Problems for the 1990s*, Belhaven Press, London, 1990
 - Budde William L., *Analytical mass spectrometry: strategies for environmental and related applications*, American Chemical Society, Oxford University, Nueva York, Estados Unidos, 2001
 - Calcabrini A., Meschini S., Marra M., Falzano M., Colone M., De Berardis B., Paoletti L., Arancia G. y Fiorentini G., 2004, Fine environmental particulate engenders alterations in human lung epithelial A549 cell, *Environmental Research*, 95, 82 – 91
 - Calderón-Segura. Ma. E., Gómez-Arroyo S. Villalobos-Pietrini R., Butterworth F. M., Amador-Muñoz O., 2003, The effects of seasonal weather on the genotoxicity, cytotoxic properties, cytotoxicity and organochemical content of extracts of airborne particulates in Mexico City, *Mutation Research* 558, 7 – 17

-
- Calvert Jack G., Atkinson R., Becker K. H., Kamens R. M., Seinfeld J. H., Wallington T. J. y Yarwood G., The mechanisms of Atmospheric Oxidation of Aromatic Hydrocarbons, Oxford University, Oxford, 2002
 - Capel Paul D., Leuenberger C. y Giger W., 1991, Hydrophobic Organic Chemicals in Urban Fog, Atmospheric Environment, Vol. 25A, 7, 1335 – 1346
 - Cereceda Balic F., Kleist E., Prast H., Schlimper H., Engel H. y Günther K., 2002, Description and evaluation of a sampling system for long – time monitoring of PAHs wet deposition, Chemosphere, 49, 331 – 340
 - Chang R., Físicoquímica para las ciencias químicas y biológicas, 3era. edición, McGraw Hill, 2008
 - Clark C. D., De Bruyn W. J., Ting J. y Scholle W., 2007, Solution medium effects on the photochemical degradation of pyrene in water, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 186, 342 – 348
 - Commins B. T., 1969, Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons during pyrolysis and combustion of hydrocarbons, 3, 565 – 572
 - Connell D. W., Basic Concepts of Environmental Chemistry, 2da edición, Taylor & Francis, Estados Unidos, 2005
 - Czuczwa J., Leuenberger C. y Giger W., 1988, Seasonal and Temporal Changes of Organic Compounds in Rain and Snow, Atmospheric Environment Vol. 22, No. 5, pp. 907-916
 - Dahle S., Savinov V., Petrova V., Klungsøyr J., Savinova T., Batova G. y Kursheva A., 2006, Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Norwegian and Russian Arctic marine sediments: concentrations, geographical distribution and sources, Norwegian Journal of Geology, 86, 41 – 50
 - Daubert T. E. y Danner R. P., Physical and thermodynamic properties of pure chemical: Data compilation, Library of congress, Cataloging in Publication Data, 1989
 - Dean J. R., Extraction Methods for Environmental Analysis, John Wiley & Sons, New York, Estados Unidos, 1998
 - Delhomme O., Rieb E. y Millet M., 2007, Solid – Phase Extraction and LC with Fluorescence Detection for Analysis of PAHs in Rainwater, CHROMATOGRAPHIA, 65, 163 – 171
 - Díaz Moroles N. E., Alfaro-Barbosa J. M. y Garza-Ulloa H., 2001, Método analítico para detectar hidrocarburos aromáticos policíclicos en agua potable, Ciencia UANL, octubre – diciembre, volumen 4, número 004, 420 – 425
 - Donald M., Shiu W. Y. y Ma K. C., Illustrated Handbook of Physical Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals, Vol. II, Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, Polychlorinated Dioxinas and Dibenzofurans, Lewis Publishers, Chelsea, MI., 1992
 - Donaldson D. J. y Valsaraj K. T., 2010, Adsorption and Reaction of Trace Gas-Phase Organic Compounds on Atmospheric Water Film Surfaces: A Critical Review, Environ. Sci. Technol., 44, 3, 865 – 873

-
- Dzepina K., Arey J., Marr L. C., Worsnop D. R., Salcedo D., Zhang Q., Onasch T. B., Molina L. T., Molina M. J., Jiménez J. L., 2007, Detection of particle – phase polycyclic aromatic hydrocarbons in Mexico City using an aerosol mass spectrometer, *International Journal of Mass Spectrometry*, 263, 152 – 170
 - EPA, Estados Unidos, Evaluation and estimation of potential carcinogenic risks of polynuclear aromatic hydrocarbons: carcinogen assessment group. Office and Health and Environmental Assessment. Washington DC., 1985
 - EPA TO-13A, 1999, Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Ambient Air Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS), *Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air*, 2da. Edición, Center for Environmental Research Information
 - Espinosa Guzmán A. A., Determinación de la composición elemental de aerosoles atmosféricos mediante acelerador de iones en partículas PM10 y PM2.5, Tesis de maestría en Ciencias de la Tierra, Centro de Ciencias de la Atmósfera, UNAM, 2008
 - Fenn M. E., de Bauer L. I., Hernández-Tejeda T., *Urban air pollution and forest. Resources at risk in the Mexico City Basin*, Springer, Nueva York, Estados Unidos, 2002
 - Finlayson-Pitts B. J. y Pitts Jr. J. N., *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques*, John Wiley & Sons, Nueva York, Estados Unidos, 1986
 - Futoma D. J., Smith S. R., Smith T. E. y Tanaka J., *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in water systems*, CRC Press Inc., Florida, Estados Unidos, 1981
 - Gaceta Oficial de la Ciudad de México, Décima séptima época, No. 803Bis, 2010 (http://www.setravi.df.gob.mx/wb/stv/programa_integral_de_transportes_y_vialidad)
 - Gaga E. O., Investigation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH): Deposition in Ankara, Tesis de doctorado en Filosofía, The Middle East Technical University, Turquía, 2004
 - Gigliotti C. L., Brunciak P. A., Dachs J., Glenn T. R., Nelson E. D., Totten L. A. y Eisenreich S. J., 2002, Air – water exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons in the New York – New Jersey Harbor estuary USA, *Environ. Toxicol. Chem.*, 21, 235 – 244
 - Gilbert J. A. G. y Lindsey A. J., 1957, The thermal decomposition of some tobacco constituents, *Br. J. Cancer* XI, 398 – 402
 - Gill P. S., Graedel T. E. y Weschler C. J., 1983, Organic films on atmospheric aerosol particles, fog droplets, cloud droplets, raindrops and snowflakes, *Reviews of Geophysics*, Vol. 21, 4, 903 – 920
 - Gogou A., Stratigakis N., Kanakidou M. y Stephanou E. G., 1996, Organic aerosol in Eastern Mediterranean: components source reconciliation by using molecular markers and atmospheric back trajectories, *Organic Geochemistry*, 25 (1/2), 79 – 96

-
- Greenberg A., 1989, Phenomenological study of benzo[a]pyrene and cyclophentene[cd]pyrene decay in ambient air using winter/summer comparison. *Atmos. Environ.*, 23, 2777 – 2799
 - Gross Jürgen H. *Mass spectrometry*, Springer, Berlín, Alemania, 2004
 - Guidotti M., Giovinazzo R., Cedrone O. y Vitali M., 2000, Determination of organic micropollutants in rain water for laboratory screening of air quality in urban environment, *Enviroment International*, 26, 23 – 28
 - Halshall C. J., Coleman P. J., Davis B. J., Burnett V., Waterhouse K. S., Jones P. H. y Jones K. C., 1994, Polycyclic aromatic hydrocarbons in UK air. *Enviromental Science and Technology*, 28, 2380 – 2386
 - Harris D. C., *Análisis Químico Cuantitativo*, 2da edición, Reverté S. A., Madrid, España, 2001
 - Harvey David, *Química Analítica Moderna*, McGraw Hill, Madrid España, 2002
 - Harvey R. G., *Polycyclic aromatic hydrocarbons*, Wiley-VCH, Nueva York, Estados Unidos, 1997
 - Henry J. G. y Heinke G. W., *Ingeniería Ambiental*, 2da. edición, Prentice Hall Hispanoamericana, S. A., Naucalpan, Estado de México, 1999
 - Hernández Quiroz M., *Unidad de Análisis Ambiental*, Facultad de Ciencias, UNAM, 2009
 - Hernández Soto J., *Metodología analítica para la determinación de plaguicidas organofosforados en ajolote *Ambystoma mexicanum**, Tesis de licenciatura, Facultad de Química UNAM, 2009
 - Hines W. W., Montgomery D. C., Goldsman D. M. y Borrór C. M., *Probabilidad y Estadística para ingeniería*, 3era. Edición, CECOSA, México D.F., 2005
 - IARC, 1983, *Approaches to Classifying Chemical Carcinogens According to Mechanism of Action* (IARC intern. tech. Rep. No. 83/001)
 - IARC, 1987, *Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Overall Evaluations of Carcinogenicity: An Updating of IARC Monographs Volumes 1 – 42, Supplement 7*
 - Ibañez García A., *HAP's en las PM10 de la zona metropolitana del Valle de México*, Tesis de licenciatura, Facultad de Química UNAM, 2004
 - INEGI, 1999. *Carta topográfica 1:50 000, Ciudad de México (clave: E14A39)*
 - INEGI, 2010. *Información nacional por entidad federativa*, Azcapotzalco, Distrito Federal, <http://www.inegi.org.mx>
 - Ingle J. D. y Crouch S. R., *et al.*, *Spectrochemical Analysis*, Prentice Hall, NJ, Estados Unidos, 1988
 - Jaffrezo J. L., Clain M.P. y Masclet P., 1994, Polycyclic aromatic hydrocarbons in the polar ice of Greenland. *Geochemical use of these atmospheric tracers*, *Atmospheric Environment*, Vol. 28, 6, 1139 – 1145
 - Jáuregui Ostos E., *El clima en la Ciudad de México (1. Textos monográficos: 4. Urbanización)*, Instituto de Geografía UNAM, 1era. Edición, Plaza y Valdés, S. A. de C. V., México D. F., 2000

-
- Kamens R. M., Perry J. M., Saucy D. A., Bell D. A., Newton D. L. y Brand B., 1985, Factors which influence polycyclic aromatic hydrocarbon decomposition on wood smoke particles, *Environment International*, Vol. 11, 2-4, 131 – 136
 - Kamens R.M., Fulcher J. N. y Zhishi G., 1986, Effects of temperatures on wood soot PAH decay in atmospheres with sunlight and low NO₂, *Atmos. Environ.*, 20, 1579 – 1587
 - Kanaujia P. K., Pardasani D., Gupta A.K. y Dubey D.K., 2007, Extraction of chemical warfare agents from water with hydrophilic–lipophilic balance and C18 cartridges: Comparative study, *Journal of Chromatography A*, 1139, 185 – 190
 - Karatsune, M. & Hirohata, T., 1962, Decomposition of PAH under laboratory illuminations, *Nat. Cancer Inst., Monogr. No. 9*, 117-125
 - Katsoyiannis Athanasios, Terzi E. y Cai Q. Y., 2007, On the use of PAH molecular diagnostic ratios in sewage sludge for the understanding of the PAH sources. Is this use appropriate?, *Chemosphere*, 69, 1337 – 1339
 - Keith L. H., Crummett W., Deegan J. Jr., Libby R. A., Taylor J. K. y Wentler G., 1983, Principles of environmental analysis, *Anal. Chem.*, 55 (14), 2210 – 2218
 - Khalili N. R., Scheff P. A. y Holsen T.M., 1995, PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and, gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions, *Atmospheric Environment*, Vol. 29, 4, 533 – 542
 - Kim E. J., Oh J. E. y Chang Y. S., 2003, Effects of forest fire on the level and distribution of PCDD/Fs and PAHs in soil, *The Science of the Total Environment.*, 311, 177 – 189
 - Kiss G., Varga-Puchony Z. y Hlavay J., 1996, Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in precipitation using solid-phase extraction and column liquid chromatography, *Journal of Chromatography A.*, 725, 261 – 272
 - Kiss G., Varga-Puchony Z., Rohrbacher G. y Hlavay J., 1998, Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons on atmospheric aerosol particles of different sizes, *Atmospheric Research*, 46, 253 – 261
 - Koester C. J. y Hites R. A., 1992, Photodegradation of polychlorinated dioxins and dibenzofurans adsorbed to fly ash. *Environ. Sci. Technol.* 26, 502 – 507
 - Korfmacher W. A., Natusch D. F., Taylor D. R., Mamantov G. y Wehry E. L., 1980, Oxidative transformations of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on coal fly ash, *Science*, Vol. 207, 4432, 763 – 765
 - Kotin P., Falk H., Mader D. y Thomas M., 1954, Aromatic Hydrocarbons. 1. Presence in the Los Angeles and Carcinogenicity of Atmospheric Extracts, *Arch. Ind. Hyg. Occup. Med.*, 9, 153
 - Kulkarni P. y Venkataraman C., 2000, Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Mumbai, India, *Atmospheric Environment*, 34, 2785 – 2790
 - Kwok, E.S.C. y Atkinson, R., 1995, Estimation of hydroxyl radical reaction rate constants for gas-phase organic compounds using a structure-reactivity relationship: an update, *Atmos. Environ.*, 29, 1685 – 1695
 - Leister L. D. y Baker J. E., 1994, Atmospheric deposition of organic contaminants to the Chesapeake Bay, *Atmospheric Environment*, Vol. 28, No. 8, 1499 – 1520

-
- Leiter J., Shimkin M. B. y Shear M. J., 1942, Production of subcutaneous sarcomas in mice with tars extracted from atmospheric dusts, *J. Natl. Cancer Inst.*, 3, 155
 - Leuenberger C., Czuczwa J., Heyerdah E. y Giger W., 1988, Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban rain, snow and fog, *Atmospheric Environment*, Vol. 22, 4, 695 – 705
 - Li C. K., y Kamens R. M., 1993, The use of polycyclic aromatic hydrocarbons as source signatures in receptor modeling, *Atmospheric Environment*, 27, 523 – 532
 - Ligocki M. P., Leuenberger C. y Pankow J. F., 1985, Trace organic compounds in rain-II. Gas scavenging of neutral organic compounds, *Atmospheric Environment*, 19, 1609 – 1617
 - Lunde G., Gether J., Gjør N. y Støbet Lande M.-B., 1977, Organic micropollutants in precipitation in Norway, *Atmospheric Environment*, 11, 1007–1014
 - Mackay D., Bobra A., Chan D. W. y Shiu W. Y., 1982, Vapor pressure correction for low – volatility environmental chemical, *Environ. Sci. Technol.*, 16, 645 – 649
 - Manoli E., Kouras A. y Samara C., 2004, Profile analysis of ambient and source emitted particle – bound PAH from 3 sites in norther Greece, *Chemosphere*, 56, 867 – 878
 - Maravilla Galván Ramiro, Efecto citogenético en *Vicia faba* del agua de lluvia de la ciudad de México, Tesis de maestría en Ciencias Biológicas, Centro de Ciencias de la Atmósfera UNAM, 1998
 - Maravilla Galván R., Gómez-Arroyo S., Villalobos-Pietrini R. y Amador-Muñoz O., Intercambios de cromátidas hermanas en *Vicia faba* como bioindicador del efecto del agua de lluvia de la Ciudad de México. *Rev. Int. Contam. Ambient.* 17, 157-164, 2001
 - Maron S. H. y Prutton C. F., Fundamentos de fisicoquímica, EDITORIAL LIMUSA, S. A DE C.V., México D. F., 2006
 - 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., 2005, Sources and transformations of particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in Mexico City, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 5, 12741–12773
 - Masclat P., Mower G. y Nikolaou K., 1986, Relative decay index and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Atmospheric Environment*, Vol. 20, 3, 439 – 446
 - Masclat P., Pistikopoulos P., Beyne S. y Mouvier G., 1988, Long-range transport and gas/particle distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons at remote site in the Mediterranean Sea, *Atmos. Environ.*, 22, 639 – 650
 - Mastral A.M. y Callen M.S., 2000, A review on polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) emissions from energy generation, *Environmental Science and Technology*, 34, 3051 – 3057

-
- McCartney M. A., Chatterjee B. F., McCoy E. C., Mortimer E. A. Jr. y Rosenkranz H. S., 1986, Airplane emissions: A source of mutagenic nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons, *Mutation Research*, 171, 99 – 104
 - McVeety B. D. y Hites R. A., 1988, Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to water surfaces: A mass balance approach, *Atmospheric Environment*, Vol. 22, 3, 511 – 536
 - Mehlman M. A., 1994, Dangerous and Cancer-Causing Properties of Products and Chemical in the Oil Refining and Petrochemical Industry-Part XX; Health Danger of Petroleum Hydrocarbons: Gasoline, Methyl Tertiary Butyl Ether, Benzene, 1,3-Butadiene and Alkylbenzenes. *Journal of Clean Technology and Environmental Science*. 4: 37-57
 - Menzie C. A., Potocki B. P., y Santodonato J., 1992, Exposure to carcinogenic PAHs in the environment. *Environmental Science and Technology*, 26, 1278 – 1284
 - Mieure J. P. y Dietrich M. W., 1973, Determination of Trace Organic in Air and Water, *Journal Chromatogr. Science*, 11, 559 – 570
 - Miguel A., Marr L. C., Kirschstetter T., Harley R., Henring S. y Hammond S., 1998, Realworld emission of PAH in the exhaust of California reformulated gasoline – and heavy duty diesel – fueled vehicles, *Journal of Aerosol Science*, 29, 73 – 79
 - Miller J. N. y Miller J. C., *Estadística y quimiometría para química analítica*, Pearson , Madrid, España, 2002
 - Moldanová J., Fridell E., Popovicheva O., Demirdjian B., Tishkova V., Faccineto A. y Focsa C., 2009, Characterisation of particulate matter and gaseous emissions from a large ship diesel engine, *Atmospheric Environment*, Vol. 43, 16, 2632 – 2641
 - Molina L. T., Madronich S., Gaffney J. S., Apel E., de Foy B., Fast J., Ferrare R., Herndon S., Jimenez J. L., Lamb B., Osornio-Vargas A. R., Russell P., Schauer J. J., Stevens P. S. y Zavala M., 2010, An overview of the MILAGRO 2006 campaign: Mexico City emissions and their transport and transformation, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 10, 7819 – 7983
 - Molina Mario, 1996, Los clorofluorocarbonos y el ozono estratosférico, un enfoque global, *Ciencia hoy*, Vol. 6, 36, 1 – 10
 - Moore M., Mutagenic and carcinogenesis of PAHs in the marine environment. In: *Sources, Fate and Effects of PAHs in Massachusetts Bays: The Science Behind Management Issues*. Massachusetts Bay Marine Studies Consortium, Boston, MA, USA., 1995
 - Motelay-Massei A., Ollivon D., Garban B. y Chevreuil M., 2003, Polycyclic aromatic hydrocarbons in bulk deposition at a suburban site: assessment by principal component analysis of the influence of meteorological parameters, *Atmospheric Environment*, 37, 3135 – 3146
 - National Academy of Science, 1972, *Particulate Polycyclic Organic Matter*, Washington, D. C., Estados Unidos, NAS: pag: 361

-
- Navidi W., Estadística para ingenieros y científicos, Mc Graw Hill, México D.F., 2006
 - Neff Jerry M., Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Enviromental: Sources, Fates and Biological Effects, Applied Science Publishers LTD, Londres, Gran Bretaña, 1979
 - Nielsen Torben, 1988, The decay of benzo[a]pirene and cyclophenthan(cd)pyrene in the atmosphere, *Atmos. Environ.*, 22, 2249 – 2254
 - NRC, Oil in the Sea Inputs, 1985, Fates and Effects, National Academy Press, Washington DC, Estados Unidos, pag. 601
 - NIST, Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)
 - Oda J., Nomura S., Yasuara A. y Shibamoto T., 2001, Mobile sources of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in a roadway tunnel, *Atmos. Environ.*, 35, 4819 – 4827
 - Olivella M. Àngels, 2006, Polycyclic aromatic hydrocarbons in rainwater and surface water of Lake Maggiore, a subalpine lake in Northern Italy, *Chemosphaera* 63, 116–131
 - Padilla Gordon Hugo P., Determinación del pH de la precipitación pluvial en el Valle de México y zonas circundantes. “Principales mecanismos de formación de lluvia ácida”, Tesis de licenciatura, Facultad de Química UNAM, 1985
 - Páez Bristrain R., Biodisponibilidad y toxicidad de hidrocarburos aromáticos policíclicos en suelos orgánicos contaminados con derrames de petróleo, Tesis de maestría en Ciencias de la Tierra, Instituto de Geología UNAM, 2007
 - Pankow J. F., Isabelle L. M. y Kristensen T. J., 1982, Tenax-GC Cartridge for Interfacing Capillary Column Gas Chromatography with Adsorption/Thermal Desorption for Determination of Trace Organics, *Anal. Chem.*, 54, 1815 – 1819
 - Pankow J. F., Ligocki M. P., Rosen M. E., Isabelle L. M. y Hart K. M., 1988, Adsorption/Thermal Desorption with Small Cartridges for the Determination of Trace Aqueous Semivolatile Organic Compounds, *Anal. Chem.*, 60, 40-47
 - Park J. S., Wade T. L. y Sweet S., 2001, Atmospheric distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and deposition to Galveston Bay, Texas, USA., *Atmospheric Environmental*, 35, 3241 – 3249
 - Pereira W. E., Rostad C. E., Taylor H. E. y Klein J. M., 1982, Characterization of organic contaminants in environmental samples associated with Mount St. Helens 1980 volcanic eruption, *Environ. Sci. Technol.*, 16 (7), 387 – 396
 - Perry Robert H., Green D. W. y Maloney J. O., Manual del Ingeniero Químico, Tomo 1, 6ta edición, McGraw – Hill, México, Edo. México, 1996
 - Pitts Finlayson B. J. y Pitts J. N., Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: theory, experiments and applications, Academic Press, San Diego, Estados Unidos, 2000

-
- Pitts Jr. J. N., Van Cauwenberghe K. A., Grosjean D., Schmid J. P., Fitz D. R., Belser W. L., Knudson G. B. y Hynds P. M., 1978, Atmospheric reactions of PAH: Facile Formation of Mutagenic Nitro Derivatives, *Science, New Series*, Vol. 202, No. 4367, 515 – 519, Published by: American Association for the Advancement of Science
 - Programa de Estaciones Meteorológicas del Bachillerato Universitario PEMBU, 2009
 - Radding S. B., Mill T., Gould C. W., Liu D. H., Johnson H. L., Bomberger D. C. y Tojo C. V., 1976, The environmental fate of selected polynuclear aromatic hydrocarbons. EPA 560/5-75-009. US Environmental Protection Agency, Washinton, D.C., pag: 122
 - Raja Suresh, Adsorption of aromatic hydrocarbons at gas – water interface, Tesis de maestría en Ciencias en Ingeniería Química, Universidad Estatal de Louisiana, EUA, 2003
 - Rodríguez Velázquez D., Prevención de desastres en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México. Tesis de Doctorado en Ciencias Sociales, División de ciencias sociales y humanidades de la UAM, 1999
 - Rogge W. F., Mazurek M. A., Hildemann L. M., Cass G. R. y Simoneit B. R. T., 1993a, Source of fine organic aerosol 2. Noncatalyst and catalyst – equipped automobile and heavy duty diesel truck, *Environ. Sci. Technol.*, 27, 636 – 631
 - Rogge W. F., Mazurek M. A., Hildemann L. M., Cass G. R. y Simoneit B. R. T., 1993b, Quantification of urban organic aerosol at a molecular: Identification, abundance and seasonal variation, *Atmos. Environ.*, Vol 27, 8, 1309 – 1330
 - Rojo Callejas F., Laboratorio de Química Analítica 102., Facultad de Química, UNAM, 2010
 - Roper P., Barwick V., Burke S., Lawn R. y Walker R., Applications of reference materials in analytical chemistry, LGC, Cambridge, Inglaterra, 2001
 - Rosales Ledezma Sergio, Determinación de los niveles de hidrocarburos alifáticos y aromáticos policíclicos en aerosol atmosférico del sur de la Ciudad de México, Tesis de maestría en Ciencias Biológicas, Facultad de Ciencias UNAM, 2004
 - Roux M. V., Temprado M., Chickos J. S. y Nagano Y., 2008, Critically Evaluated Thermochemical Properties of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. 37, No. 4
 - Salazar S., Díaz-González G. y Botello A. V., 1991, Presence of Aliphatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Atmosphere of Northwestern Mexico City, Mexico, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 46, 690 – 696
 - Sander Lance C. y Wise Stephen A., 1987, Effect of phase length on column selectivity for the separation of polycyclic aromatic hydrocarbons by reversed – phase liquid chromatography, *Anal. Chem.*, 59, 2309 – 2313
 - Schery Stephen D., Understanding Radioactive Aerosols and Their Measurement, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holanda, 2001

-
- Schwartz S. E., 1983, Mass transport considerations pertinent to aqueous phase reactions of gases in liquid water cloud water. *Atmos. Environ.*, 17, 911 – 914
 - Schwarzenbach Rene P., Gschwend P. M. y Imboden D. M., *Environmental Organic Chemistry*, John Wiley & Sons., Inc., Nueva York, Estados Unidos, 1993
 - Scientific Instrument Services, Inc. (www.sisweb.com)
 - Sicre M., Marty J., Saliot A., Aparicio X., Grimalt J. y Albaijes J., 1987, Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosol over the Mediterranean Sea: Occurrence and origin, *Atmos. Environ.*, 21, 2247 – 2259
 - Sienra Ma. R. y Rosazza N. G., 2006, Occurrence of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in urban particulate matter PM10, *Atmospheric Research*, 81, 265 – 276
 - Simcik M. F., Eisenreich S. J. y Lioy P. J., 1999, Source apportionment and source/link relationships of PAHs in the coastal atmosphere of Chicago and Lake Michigan, *Atmos. Environ.*, Vol. 33, 30, 5071 – 5079
 - Simcik M. F., 2004, The importance of surface adsorption on the washout of semivolatile organic compounds by rain, *Atmospheric Environment*, 38, 491–501
 - Skoog D. A., West D. M. y Holler F. J., *Fundamentos de Química Analítica*, Vol. 2, 4ta. Edición, Reverté S. A., Madrid, España, 2001
 - Skoog D. A., West D. M., Holler F. J. y Crouch S. R., *Fundamentos de Química Analítica*, 8va. Edición, Thomson, México D. F., 2005
 - Slinn W. G. N., Hasse L., Hicks B. B., Hogan A.W., Lal D., Liss P. S., Munnich K. O., Sehmel G. A. y Vittori O., 1978, Some aspects of the transfer of atmospheric trace constituents past the air – sea interface, *Atmos. Environ.*, 12, 2055 – 2087
 - Smith K. E. y Jones K. C., 2000, Particles and vegetation: implications for the transfer of particle – bound organic contaminants to vegetation, *Sci. Total Environ.*, 246, 207 – 236
 - Spatz C., *Basic Statistics Tales of Distributions*, Thomson Wadsworth, Estados Unidos, 2008
 - Stedman J. R., Heyes C. J. e Irwin J. G., 1990, A comparison of bulk and wet – only precipitation collectors at rural sites in the United Kingdom, *Water, Air, and Soil Pollution*, 52: 377 – 395
 - Swokowski E. W., *Cálculo con Geometría Analítica*, 2da. Edición, Grupo editorial iberoamericana S. A. de C. V., México D. F., 1989
 - Torres Jardón R., *Apuntes de Fisicoquímica de la Atmósfera*, 2009
 - Tsai P., Shieh H., Lee H. y Lai S., 2001, Health risk assessment for workers exposed to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in a carbon black manufacturing industry, *Science Total Environment*, 278, 137 – 150
 - Tsapakis M. y Stephanou E. G., 2007, Diurnal Cycle of PAHs, Nitro-PAHs, and oxy-PAHs in a High Oxidation Capacity Marine Background Atmosphere, *Environ. Sci. Technol.*, 41, 8011–8017

-
- Tsuneyuki Y. y Takashi H., 1987, Characterization of aza heterocyclic hydrocarbons in urban atmospheric particulate matter, *Environ. Sci. Technol.*, 21 (12), 1177–1181
 - Valerio F., Brescianini C., Lazzarotto A. y Balducci D., 1986, Metals in airborne particulate as (PAHs) source indicators: Preliminary results, *Toxicol. Environ. Chem.*, 13, 113 – 120
 - Valsaraj K. T., 2004, Adsorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons at the Air – Water Interface and its Role in Atmospheric Deposition by Fog Droplets, *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 23, 10, 2318 – 2323
 - Van Noort P. C. M. y Wondergem E., 1985, Scavenging of Airborne Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Rain, *Environ. Sci. Technol.*, 19, 1044–1048
 - Van Vaeck y Van Cauwenberghe, 1985, Characteristic parameters of particles size distributions of primary organic constituents of ambient aerosols, *Environ. Sci. Technol.*, 19, 707 – 716
 - Vilanova R. M., Fernández P., Martínez C. y Grimalt J. O., 2001, Polycyclic aromatic hydrocarbons in remote mountain lake waters, *Wat. Res.*, Vol. 35, 16, 3916 – 3926
 - Villalobos Pietrini R., Blanco S. y Gómez Arroyo S., 1995, Mutagenicity assessment of airborne particles in Mexico City., *Atmos. Environ.*, 29, 517 – 524
 - Villalobos Pietrini R., Blanco Jiménez S., Gómez Arroyo S., 1999, Direct and Indirect-Acting Mutagens of Airborne Particles from Southwestern Mexico City, *Toxicological and Environmental Chemistry*, 70, 103 – 113
 - Waiters R. W. y Luthy R. G., 1984, Equilibrium Adsorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Water onto Activated Carbon, *Environ. Sci. Technol.*, 18 (6), 395-403
 - Willard Hobart H., Merritt I. I. y Dean J. A., Métodos instrumentales de análisis, Grupo Editorial Iberoamericana S.A. de C.V., México D. F., 1991
 - Xu H. Y., Zoub J. W., Jiangb Y. J., Hub G. X. y Yu Q. S., 2008, Quantitative structure–chromatographic retention relationship for polycyclic aromatic sulfur heterocycles, *Journal of Chromatography A*, 1198 – 1199, 202 – 207
 - Yang H. H., Lee W. J., Chen S. J. y Lai S. O., 1998, PAH emission from various industrial stacks, *Journal of Hazardous Materials*, 60, 159 – 174
 - Zedeck M. S., 1980, Polycyclic aromatic hydrocarbons. A review. *Journal of Environmental Pathology and Toxicology*, 3, 537 – 567

Anexo 1

En las siguientes tablas, se muestran las fechas, volumen recolectado, pH y la masa de los 16 hidrocarburos aromáticos policíclicos determinados en los dos sitios de muestreo. Los datos que aparecen de color azul, corresponden a las fechas que coinciden con algunos fenómenos meteorológicos. El color marrón, resalta las muestras de 48 horas.

Muestras analizadas en Azcapotzalco

Mes	Vol. rec. (mL)	pH	Fech. rec.	Naf	Act	Acf	Fln	Fnt	Atc	Flt	Prn	Bat	Csn	Bbk	Bkf	Bap	Idp	Dbn	Bpl
Julio	588.0	6.49	3	N.D.	2.32	N.D.	2.24	10.59	1.29	17.28	19.28	4.21	10.01	11.37	3.35	4.36	3.30	N.D.	4.14
Tormenta tropical	326.0	6.40	14	6.08	1.05	N.D.	1.08	6.62	0.59	8.02	8.58	1.11	2.59	1.86	0.61	0.71	0.53	N.D.	0.33
	29.4	6.88	15	1.04	N.D.	N.D.	N.D.	0.84	N.D.	1.11	1.37	0.24	0.41	0.56	0.37	0.51	0.42	N.D.	N.D.
Muestra de 48h	429.2	6.91	20	12.04	0.37	N.D.	2.08	10.10	0.61	5.71	4.56	0.47	1.03	1.36	0.55	0.80	N.D.	N.D.	0.59
	85.5	6.86	25	8.73	0.29	N.D.	0.53	4.42	0.30	2.79	3.04	0.59	1.73	1.49	0.36	0.52	N.D.	N.D.	N.D.
Muestra de 48h	618.6	6.61	28	15.96	2.61	0.35	1.76	13.81	0.94	14.27	12.87	2.34	6.09	6.54	1.54	1.12	2.03	N.D.	3.42
	532.0	4.01	29	30.72	5.30	0.48	4.03	19.69	1.57	16.89	17.66	2.61	5.63	5.20	1.38	1.66	1.70	N.D.	2.07
Agosto	80.6	6.57	3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.75	0.61	0.26	0.57	1.16	0.24	N.D.	0.98	N.D.	6.64
Huracán	172.7	6.63	4	N.D.	0.91	N.D.	N.D.	3.43	0.52	3.70	3.72	0.42	1.06	0.52	0.29	N.D.	1.39	0.30	0.39
	366.3	6.72	5	N.D.	1.83	0.28	0.92	8.00	0.66	8.43	8.64	1.31	2.87	3.18	0.71	1.00	1.15	N.D.	0.91
	105.1	7.04	6	N.D.	0.50	N.D.	N.D.	1.82	N.D.	2.12	2.25	0.39	0.81	0.80	0.16	0.16	0.19	N.D.	0.52
	737.8	6.64	10	6.09	5.18	0.37	2.14	16.17	0.39	17.21	17.91	3.68	11.63	15.79	3.68	3.88	17.07	3.52	13.74
	404.3	6.91	18	N.D.	2.83	1.23	1.86	13.22	1.16	12.81	10.14	1.09	2.56	1.36	0.44	0.66	1.64	N.D.	0.92
	190.8	7.02	19	N.D.	0.67	N.D.	N.D.	3.49	0.47	4.49	5.03	0.61	1.62	1.06	0.41	0.33	0.82	N.D.	0.76
	816.1	6.58	20	1.39	5.33	1.06	5.69	26.33	1.51	19.53	21.15	2.80	7.65	6.47	1.47	1.89	1.41	0.31	3.29
Tormenta tropical	286.7	6.82	22	1.06	1.56	N.D.	0.80	15.25	0.45	12.19	13.61	1.47	4.30	4.49	0.90	1.31	1.93	N.D.	2.61
	195.9	7.09	24	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.87	N.D.	2.56	2.34	0.23	0.60	0.41	0.13	0.18	N.D.	0.19	0.16
Tormenta tropical	495.9	6.58	29	N.D.	0.68	N.D.	N.D.	3.83	N.D.	4.50	5.07	0.81	2.66	2.29	0.50	0.73	0.48	N.D.	0.77
	945.8	6.54	31	N.D.	2.44	0.34	2.01	15.24	0.89	15.42	16.85	2.71	9.35	6.62	1.82	1.36	1.66	0.59	2.49

Continuación de las muestras analizadas en Azcapotzalco

Mes	Vol. rec. (mL)	pH	<u>Fech. rec.</u>	Naf	Act	Acf	Fln	Fnt	Atc	Flt	Prn	Bat	Csn	Bbk	Bkf	Bap	Idp	Dbá	Bpl
Septiembre	776.8	6.57	5	N.D.	3.11	1.58	2.37	16.79	0.43	17.04	13.20	0.82	3.67	1.34	0.25	0.34	N.D.	N.D.	N.D.
2 Huracánes	2689.9	6.93	7	4.25	8.55	1.11	5.53	30.38	0.82	26.40	22.48	2.33	9.39	8.67	2.13	1.23	2.33	0.66	3.07
	812.1	6.89	8	23.46	9.01	0.80	4.16	18.79	1.37	17.66	25.27	3.24	10.18	10.61	4.70	4.08	3.33	1.52	2.66
	955.4	6.56	9	3.56	5.57	1.19	4.59	22.71	1.23	30.23	24.04	1.37	5.78	1.36	0.43	0.44	N.D.	0.66	N.D.
	333.2	6.56	11	12.25	4.14	0.66	2.89	16.03	0.41	7.18	7.74	0.37	0.96	0.77	0.25	0.29	0.25	N.D.	N.D.
	673.3	6.74	12	14.43	6.73	0.99	4.36	23.60	1.17	12.17	12.10	0.86	2.20	1.45	0.55	0.48	N.D.	N.D.	N.D.
	1479.0	6.68	14	3.49	4.64	0.25	4.12	17.87	N.D.	12.15	11.11	0.68	2.08	1.35	0.41	0.63	N.D.	N.D.	N.D.
	1355.2	6.14	15	14.62	4.43	0.71	5.45	21.07	0.67	15.49	13.62	1.18	5.22	0.82	0.71	0.68	N.D.	N.D.	N.D.
Tormenta	238.3	6.80	16	N.D.	2.17	N.D.	0.99	6.31	1.57	5.28	4.25	1.02	0.55	1.03	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
tropical	533.9	7.07	17	N.D.	0.38	N.D.	1.27	1.11	1.02	0.73	0.43	1.05	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	920.3	6.67	18	N.D.	1.35	0.26	0.42	2.79	0.24	4.54	4.62	0.90	2.65	1.10	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	1357.3	6.71	19	6.09	4.21	0.57	2.28	12.51	0.50	12.10	11.13	1.45	4.48	7.42	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Muestra de 48h	2196.0	6.63	28	4.55	2.58	N.D.	1.58	8.16	0.46	6.16	5.47	0.99	3.29	1.86	0.54	0.84	0.43	N.D.	0.60

Muestras analizadas en Ciudad Universitaria

Mes	Vol. rec. (mL)	pH	<u>Fech. rec.</u>	Naf	Act	Acf	Fln	Fnt	Atc	Flt	Prn	Bat	Csn	Bbk	Bkf	Bap	Idp	Dbá	Bpl
Julio	1936.0	6.42	2	12.16	1.33	0.40	2.95	16.68	1.47	18.32	18.74	4.02	10.56	14.47	4.56	5.65	2.75	0.26	3.21
	372.4	6.55	3	N.D.	1.95	N.D.	1.24	5.77	0.30	4.70	4.94	0.77	2.32	3.23	0.47	0.56	1.78	N.D.	N.D.
	2365.6	4.10	6	30.13	4.91	0.48	5.17	31.76	1.86	43.95	40.65	8.39	22.29	31.51	6.17	10.82	8.83	0.57	6.60
	56.4	4.99	11	1.98	N.D.	N.D.	N.D.	0.65	N.D.	0.75	0.96	0.20	0.36	0.38	0.14	0.26	N.D.	N.D.	N.D.
Tormenta tropical	289.5	6.33	14	N.D.	0.72	N.D.	0.61	4.02	0.29	4.72	5.46	1.15	2.66	3.19	0.89	1.26	0.72	N.D.	1.40
	181.1	6.61	15	5.75	0.48	N.D.	N.D.	2.01	N.D.	2.41	2.70	0.44	0.97	0.87	0.38	0.41	0.67	N.D.	N.D.
	221.7	6.33	17	17.09	0.40	0.40	0.82	5.33	0.63	5.39	4.58	0.69	1.52	1.68	0.89	0.57	1.03	N.D.	N.D.
	814.5	6.59	25	31.03	3.48	0.96	3.70	22.52	1.93	36.59	37.22	10.48	25.63	31.16	9.25	11.49	12.33	3.94	13.42
Muestra de 48h	471.7	6.71	28	13.13	1.68	N.D.	0.99	7.34	0.45	7.86	7.68	1.28	3.63	3.00	1.03	1.13	1.48	N.D.	0.81
	191.5	4.06	29	11.34	1.43	N.D.	0.88	4.95	0.40	4.99	5.61	1.34	2.61	2.48	0.56	0.87	1.53	N.D.	0.70
Agosto Huracán	233.4	6.71	3	N.D.	1.29	0.26	N.D.	3.19	0.42	4.50	5.01	0.78	2.89	2.30	1.01	0.50	3.03	1.93	1.09
	383.6	6.89	4	N.D.	1.44	0.50	0.80	7.26	0.65	8.50	9.52	1.72	4.22	3.73	0.89	1.18	1.06	N.D.	1.55
	700.7	6.55	5	18.27	4.14	0.90	2.82	17.80	1.05	17.68	18.20	2.00	4.07	4.22	1.28	1.32	1.83	N.D.	1.56
	222.9	6.92	6	1.85	1.64	N.D.	0.24	4.31	0.40	4.60	4.79	0.69	1.67	1.88	0.45	0.61	0.46	N.D.	1.10
	77.4	6.96	7	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.46	0.40	3.49	3.78	0.56	1.22	1.61	0.24	0.62	0.63	N.D.	0.73
Muestra de 48h	280.9	6.45	10	N.D.	0.60	N.D.	N.D.	3.50	0.33	5.17	4.96	0.82	2.26	1.45	0.40	0.60	1.63	N.D.	1.75
	697.3	6.76	18	0.48	1.85	1.30	1.09	8.84	0.91	9.03	9.45	0.86	1.65	1.52	0.49	0.43	0.18	N.D.	0.69
	618.4	6.89	19	0.58	1.77	0.61	1.43	11.50	0.89	10.63	11.44	1.37	3.98	3.03	0.56	0.68	1.03	0.68	0.88
	185.1	6.72	20	N.D.	1.12	N.D.	N.D.	3.23	0.28	3.95	4.44	0.62	1.40	1.59	0.28	0.63	0.90	0.32	1.13
	266.3	7.19	21	N.D.	0.23	N.D.	N.D.	3.63	0.28	5.71	6.36	1.55	5.21	5.22	1.43	0.94	1.01	0.72	1.44
Tormenta tropical	144.7	7.11	22	N.D.	0.90	0.39	N.D.	3.10	0.34	5.14	5.58	0.95	2.04	2.22	0.47	0.55	1.32	N.D.	0.72
	244.0	6.78	25	N.D.	0.40	N.D.	N.D.	1.43	N.D.	1.10	1.10	0.24	0.57	0.47	0.23	N.D.	0.18	N.D.	N.D.
	138.1	7.18	27	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.57	0.32	3.37	3.02	0.75	1.48	1.28	0.37	0.67	0.62	N.D.	0.63
Tormenta tropical	970.2	6.62	29	1.63	0.83	N.D.	0.84	8.44	0.53	12.58	14.28	2.18	7.52	3.13	0.87	0.98	0.62	N.D.	1.16
	935.8	5.92	31	N.D.	2.80	0.39	2.15	11.67	0.57	13.28	14.39	1.97	7.10	5.51	1.55	1.04	1.73	0.38	2.71

Continuación de las muestras analizadas en Ciudad Universitaria

Mes	Vol. rec. (mL)	pH	<i>Fech. rec.</i>	Naf	Act	Acf	Fln	Fnt	Atc	Flt	Prn	Bat	Csn	Bbk	Bkf	Bap	Idp	Dbá	Bpl
Septiembre	544.9	6.73	3	N.D.	1.95	0.76	1.62	13.29	1.00	12.37	12.75	1.40	3.68	3.42	1.10	1.22	0.68	0.99	2.18
	490.9	6.61	5	N.D.	3.90	0.74	1.51	10.28	0.52	9.87	9.45	1.15	2.09	2.68	0.63	0.65	0.82	0.58	1.05
2 Huracanes	2186.2	7.16	7	N.D.	1.65	2.02	5.53	30.72	1.01	33.78	30.09	3.80	10.74	9.92	2.54	2.49	2.78	0.51	4.77
	245.3	7.01	8	N.D.	1.79	0.58	1.33	9.36	0.84	18.04	13.27	0.93	3.37	1.40	0.52	0.44	0.31	0.23	N.D.
	1187.0	6.11	10	2.14	3.15	5.36	11.35	47.18	2.11	24.76	27.02	2.36	5.35	2.85	0.80	0.65	N.D.	N.D.	N.D.
	555.1	6.53	11	N.D.	2.59	0.66	2.09	12.17	0.65	7.84	7.99	1.07	2.00	1.92	0.76	0.82	0.40	N.D.	N.D.
	517.2	6.74	12	N.D.	0.52	1.06	1.96	11.90	0.82	6.89	6.75	0.71	1.37	1.09	0.43	0.43	0.29	N.D.	N.D.
	548.2	6.67	14	N.D.	0.84	0.70	1.57	7.94	0.38	5.82	5.34	0.46	1.15	1.19	0.44	0.26	0.33	N.D.	N.D.
	1022.7	6.42	15	N.D.	0.96	0.61	1.47	7.83	N.D.	4.27	2.02	0.38	1.54	N.D.	0.17	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Tormenta	1060.5	6.73	16	N.D.	3.21	0.54	1.29	6.67	0.29	4.51	3.40	0.48	1.91	0.53	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
tropical	1778.5	6.55	21	N.D.	2.46	0.48	1.55	7.57	0.23	7.43	7.15	2.04	6.04	10.64	N.D.	1.52	N.D.	N.D.	N.D.
Tormenta	1813.8	6.65	22	2.17	1.85	N.D.	1.62	11.51	0.39	13.01	9.15	1.29	5.34	2.64	0.63	0.92	0.49	N.D.	0.40
tropical	686.7	7.02	24	N.D.	2.75	N.D.	1.04	5.26	0.26	3.79	3.54	0.34	1.14	0.79	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Muestra de 48h	449.1	7.16	28	N.D.	0.66	N.D.	0.32	3.35	0.55	3.34	2.81	0.64	1.98	1.45	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	136.9	6.81	1	N.D.	0.77	N.D.	0.45	3.37	N.D.	2.15	1.62	0.26	0.89	0.58	N.D.	0.93	N.D.	N.D.	N.D.

Anexo 2

Procedimiento de lavado para el material de compuestos orgánicos

El procedimiento de lavado se realizó tanto para los embudos de lámina, material de vidrio en general como: botellas, frascos, probetas, embudos, vasos de precipitado, viales etc. El material metálico también (espátulas, pinzas y porta filtros del equipo de filtración principalmente).

La limpieza se lleva a cabo con agua potable y un detergente ambiental biodegradable (Hyclin, libre de fosfatos). Se enjuaga el material con agua de la llave para retirar el detergente y posteriormente con agua destilada. Como el propósito del trabajo es determinar compuestos orgánicos, el material se introduce al horno el material durante 2 horas como mínimo a 200 °C (excepto los embudos de lámina). Una vez secos los embudos de lámina, siguen el procedimiento 1.10 y 1.11 de la descripción.

Descripción

- 1.1 En caso de ser necesario, eliminar con alcohol etílico o acetona los datos escritos en el material que se va a utilizar
- 1.2 Enjuagar el material con agua de la llave
- 1.3 Lavar con detergente ambiental; por lo que no se debe utilizar detergente doméstico
- 1.4 Se enjuaga todo el material con agua varias veces hasta que ya no se haga espuma
- 1.5 Enjuagar con agua destilada
- 1.6 Dejar el material en el escurridor o secarlo en la estufa a 60 °C por una hora
- 1.7 Dejar enfriar y continuar con su limpieza
- 1.8 Se enjuaga este con acetona y se deja evaporar a temperatura ambiente
- 1.9 Se coloca el materia en el horno ahora a 200 °C por dos horas (excepto el material volumétrico) y se deja enfriar
- 1.10 Enjuagar las paredes internas de los recipientes con acetona y hexano, dejando que el disolvente se evapore completamente a temperatura ambiente en la campana de extracción
- 1.11 El materia ya limpio y seco, se guarda envolviéndolo con papel aluminio; listo para llevarse a los sitios de muestreo

Nota: Todo el procedimiento debe realizarse en la campana de extracción y con el equipo de protección personal (lentes, guantes y bata).

Anexo 3

Extracción de HAPs con cartuchos C₁₈

La información de los procedimientos de extracción, se presenta en la Tabla A y en cada cuadro se muestran los volúmenes de disolventes puros agregados y la proporción en volumen/volumen (v/v) de cada mezcla de disolventes. Los cartuchos empleados para estas pruebas fueron de la marca Supelco®. Al no tener buenos resultados debido a las impurezas, se consideraron las siguientes pruebas.

Tabla A. Descripción del procedimiento empleado a los cartuchos C₁₈

Número de cartucho	Limpieza	Acondicionamiento	Elución	Referencia
1	5mL de CH ₂ Cl ₂ y 5mL de 2-propanol	5mL de 2-propanol/agua 15:85 (v/v)	5mL CH ₂ Cl ₂ /hexane 50:50 (v/v)	Kiss <i>et al.</i> , 1996
2	5mL de CH ₂ Cl ₂ y 4mL de 2-propanol	4mL de 2-propanol/agua 15:85 (v/v)	2mL de CH ₂ Cl ₂	Delhomme <i>et al.</i> , 2007
3	5mL de hexano/ CH ₂ Cl ₂ 4:1 (v/v) y 10mL de hexano	4mL de 2-propanol/agua 15:85 (v/v)	4mL de CH ₂ Cl ₂	Cereceda <i>et al.</i> , 2002
4	5mL de hexano y 4mL de CH ₂ Cl ₂	5mL de 2-propanol/agua 15:85 (v/v)	4mL de CH ₂ Cl ₂	modificada de las anteriores
5	10mL de hexano y 4mL de CH ₂ Cl ₂	4mL de 2-propanol/agua 15:85 (v/v)	4mL de CH ₂ Cl ₂	modificada de las anteriores

Básicamente la metodología a seguir, citada por varios autores es: limpieza de los cartuchos (para eliminar impurezas), acondicionamiento con una mezcla de 2-propanol/agua 15:85 (v/v) (Van Noort y Wondergem 1998), pasar el volumen de muestra a través del cartucho, secado (de 30 a 40 minutos) y elución de los analitos. Cabe mencionar que la limpieza, el acondicionamiento y elución con la mezcla de disolventes se realiza por gravedad (Figura F1).

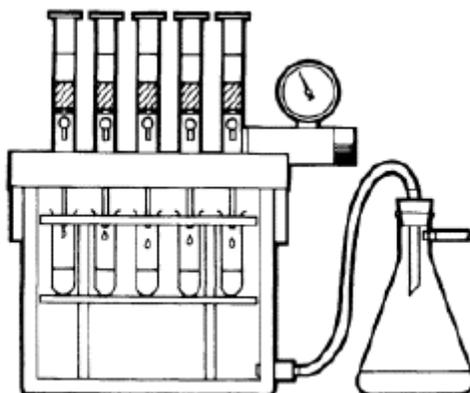


Figura F1. Manifold o caja de vacío de múltiples cartuchos, para la extracción en fase sólida

Para los cartuchos 6 (de la marca Chromabond®) y 8, su procedimiento fue el mismo. Para el 8 se ocupó una jeringa de vidrio como cartucho. Para implementar la jeringa como un cartucho, se colocaron los tapones y el C₁₈ de un cartucho nuevo de la marca Chromabond®. Dichas tapas antes de usarse, se limpiaron con acetona y hexano grado CLAR. Posteriormente se secaron en la campana de extracción y se colocaron en la jeringa. El cartucho 7 fue de la marca Supelco®. El procedimiento empleado para estas pruebas, aparecen con detalle en la Tabla B. El agua que se ocupada para hacer la disolución agua y 2-propanol, también fue agua E-pure.

Tabla B. Procedimientos alternativos para la extracción de HAPs

Número de cartucho	Limpieza	Acondicionamiento	Elución
6 y 8	3.5mL acetonitrilo, 3.5mL acetona, 3.5mL hexano y 3.5mL CH ₂ Cl ₂	4mL de 2-propanol/agua 15:85 (v/v)	3mL CH ₂ Cl ₂
7	3.5mL acetonitrilo, 3.5mL acetona, 3.5mL hexano y 3.5mL CH ₂ Cl ₂	4mL de 2-propanol/agua 15:85 (v/v)	3mL CH ₂ Cl ₂

El procedimiento descrito en la Tabla B, no produjo los resultados esperados para eliminar las impurezas. Cada una de las pruebas se analizaron en el CG/EM, para determinar así a primera instancia la recuperación de los analitos. Aunado a ello, otro problema involucrado a este respecto, fue la eliminación de impurezas. Por lo que se hicieron más pruebas (Tabla C).

Tabla C. Pruebas complementarias para la extracción de HAPs

Número de cartucho	Limpieza	Acondicionamiento	Limpieza 2	Elución
9	5mL acetonitrilo 5mL CH ₂ Cl ₂	4mL de 2-propanol/agua 15:85 (v/v)	5mL acetonitrilo	3mL CH ₂ Cl ₂
10	3mL acetonitrilo 3mL acetona 3mL CH ₂ Cl ₂	4mL de 2-propanol/agua 15:85 (v/v)	5mL acetonitrilo	3mL CH ₂ Cl ₂
11	5mL acetonitrilo 5mL CH ₂ Cl ₂	4mL de 2-propanol/agua 15:85 (v/v)	5mL acetonitrilo 5mL acetona	3mL CH ₂ Cl ₂
12	3mL acetonitrilo 3mL acetona 3mL CH ₂ Cl ₂ 3mL hexano	4mL de 2-propanol/agua 15:85 (v/v)	5mL acetonitrilo 5mL acetona	3mL CH ₂ Cl ₂

De acuerdo a algunas referencias (Dean 1998), no es necesario secar los cartuchos (9 y 10). Los cartuchos 11 y 12, se secaron con ayuda de la bomba de vacío (conectada al manifold) durante 40 minutos. Posteriormente se realizó una segunda limpieza con acetonitrilo y acetona (Dean 1998), antes de eluir los analitos. Estas últimas pruebas se hicieron con cartuchos de la marca Strata® (Tabla C).

De un total de 12 pruebas realizadas y utilizando diferentes procedimientos de limpieza con tres diferentes marcas de cartuchos; no se eliminaron las impurezas para emplear cartuchos de C₁₈ en muestras de lluvia. Las interferencias que no se pudieron eliminar, fueron básicamente traza de algunos hidrocarburos alifáticos y plásticos como ftalatos; de acuerdo a su espectro de masa obtenido del equipo CG/EM. Debido a estos resultados, se consideró la extracción líquido – líquido.

Anexo 4

Estudio de isómeros: ¿elución o coelución?

El propósito de esta sección, es mostrar un ejemplo de estrategia utilizando la técnica de espectrometría de masas. Debido a las limitaciones que pueden existir en la separación de los compuestos por la columna capilar, la espectrometría de masas es capaz de proporcionar información molecular sobre algún compuesto en específico (Budde 2001). En algunos artículos se estudia el problema de coelución, el cual se enfoca principalmente a dos isómeros de HAPs: el trifenileno y criseno. La contribución del área de un sólo pico (en un cromatograma), comprende la suma de las áreas para trifenileno y criseno (Vilanova *et al.*, 2001)

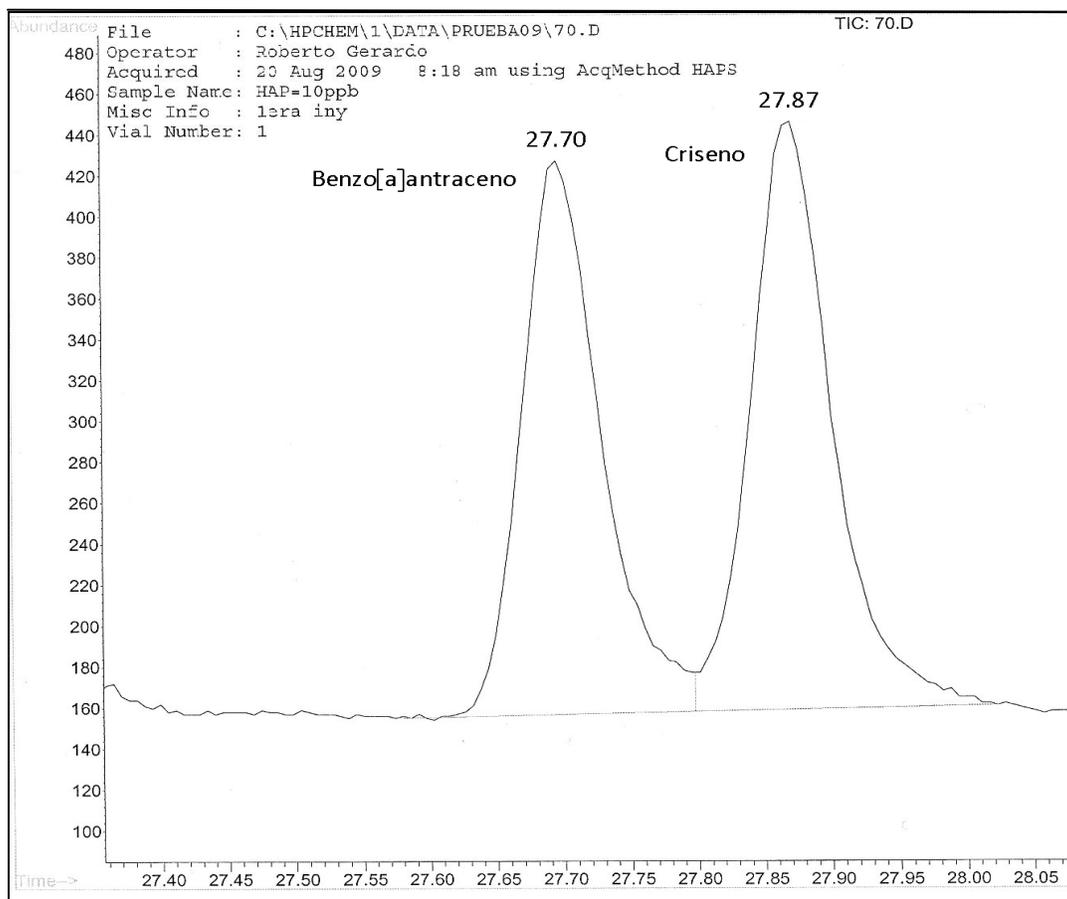


Figura A4. Cromatograma de dos HAPs, indicando su tiempo de retención en minutos.

En la Figura A4 se muestran dos HAPs: benzo[a]antraceno y criseno, con sus respectivos tiempos de retención. El cromatograma proviene de una concentración de 10 ppb.

Este ejemplo es de gran utilidad. Si se comparan los picos que aparecen en los respectivos cromatogramas (Figura A4 y A42), se observa un tercer pico con un tiempo de retención de 27.80 minutos (Figura A42). A este compuesto se nombró trifenileno(•). Se sospecha que puede ser trifenileno, debido a las características encontradas en este compuesto como peso molecular y la afinidad por la fase estacionaria no polar. El caso del peso molecular es el más importante, porque coincide con los pesos moleculares de sus isómeros (benzo[a]antraceno y criseno). De ser así, significaría que bajo las condiciones de temperatura utilizadas en el equipo HP G1800C GCD Serie II y la columna DB5, se logró identificar un tercer compuesto.

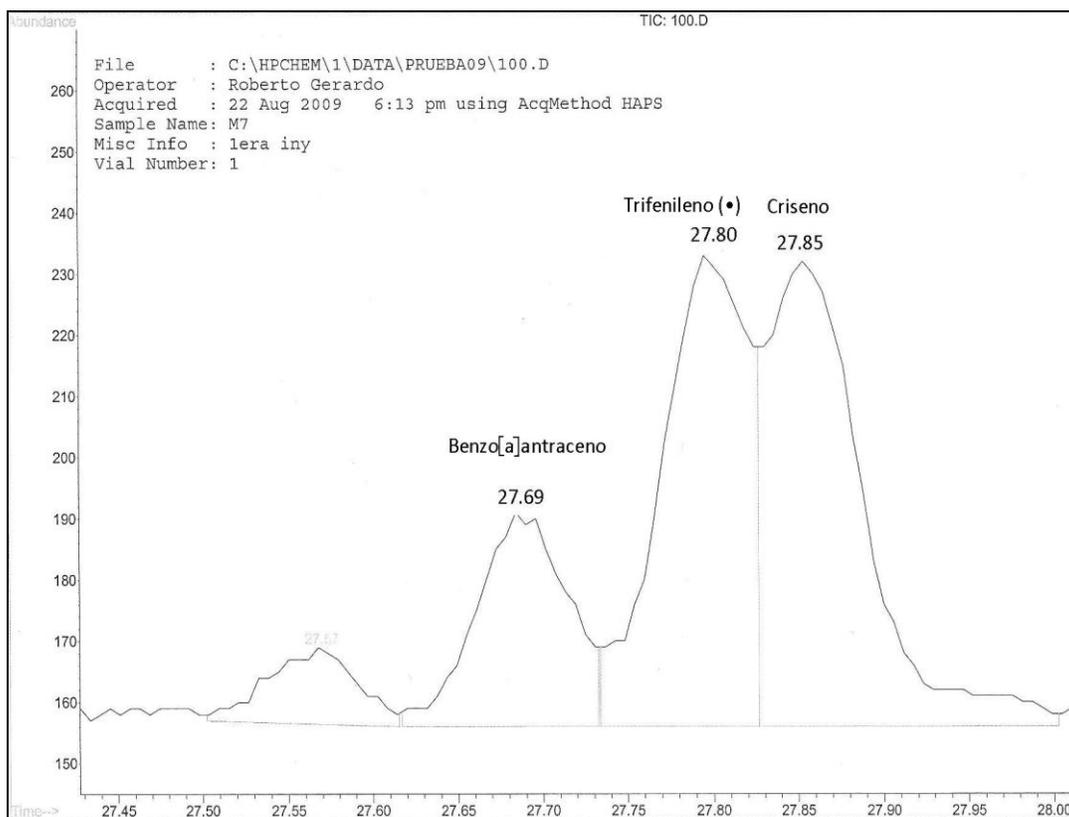


Figura A42. Cromatograma indicando como posible compuesto al trifenileno.

Este compuesto trifenileno(•), apareció en algunas muestras de agua de lluvia; pero no se cuantificó ya que no se tenía el estándar. En bases a lo descrito anteriormente, los resultados muestran una elución parcial para el trifenileno(•) y criseno.

Anexo 5

Cálculos de concentración a masa

Dado que la cuantificación de HAPs en el agua de lluvia se hace en masa, las curvas de calibración se expresaron también en masa. De esta manera, utilizando como ejemplo un estándar con una concentración de 0.6 ppb, se realizaron los siguientes cálculos:

$$0.6 \mu\text{g} \rightarrow 1000 \text{ mL}$$

en 5 mL (volumen del matraz volumétrico) hay $3 \times 10^{-3} \mu\text{g}$
ahora para 1 μL que se inyecta al equipo $\rightarrow 6 \times 10^{-7} \mu\text{g} = 0.6 \text{ pg}$

Anexo 6

En esta parte, se presentarán algunos cromatogramas; especificando para una concentración de 600 ppb su análisis por el modo SCAN. Para esta concentración aparecen 3 cromatogramas. Todos representan la separación de los 16 HAPs; pero el primero de ellos es un ejemplo de un fotomultiplicador viejo, El segundo cromatograma es un ejemplo de un fotomultiplicador de media vida (proporcionado por el M. en C. Francisco Rojo Callejas) y en el tercer cromatograma, aparecen los tiempos de retención de los 16 compuestos.

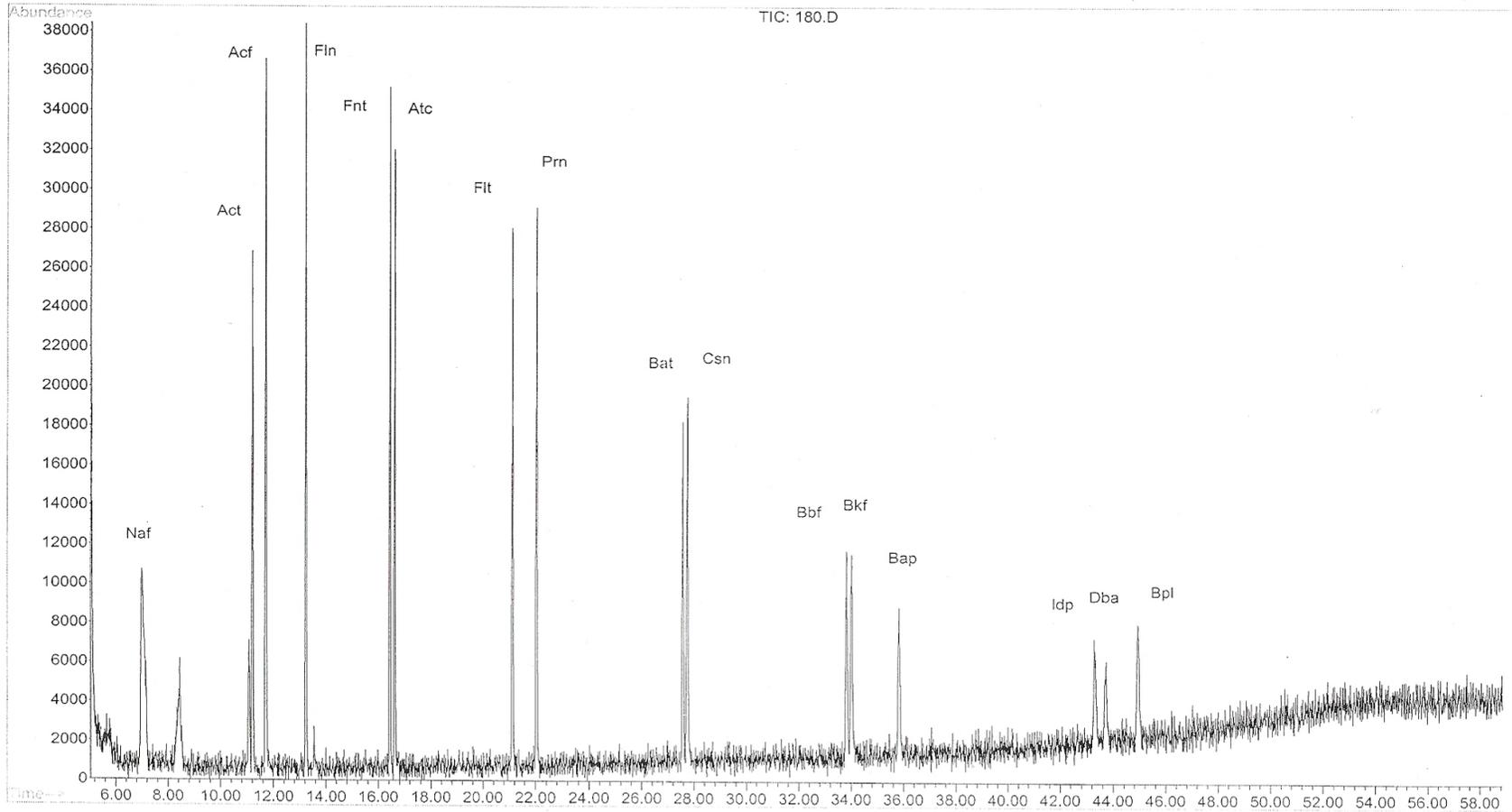
También quisimos agregar dos diferentes concentraciones en modo SIM e ilustrar las ventajas que presenta la cromatografía y en particular con la CG/EM. Siendo así, se muestran dos diferentes concentraciones: 100 ppb y 5 ppb respectivamente. En donde cabe resaltar que el ruido del equipo disminuye considerablemente, haciendo más sensible la respuesta para cada analito analizado.

Además aparecen los cromatogramas de las muestras blanco y un cromatograma de las muestras de lluvia; para cada sitio de muestreo.

Las muestras tienen su respectiva clave, para la muestra blanco M1, la muestra de lluvia en Ciudad Universitaria (M38) y en Azcapotzalco (M39).

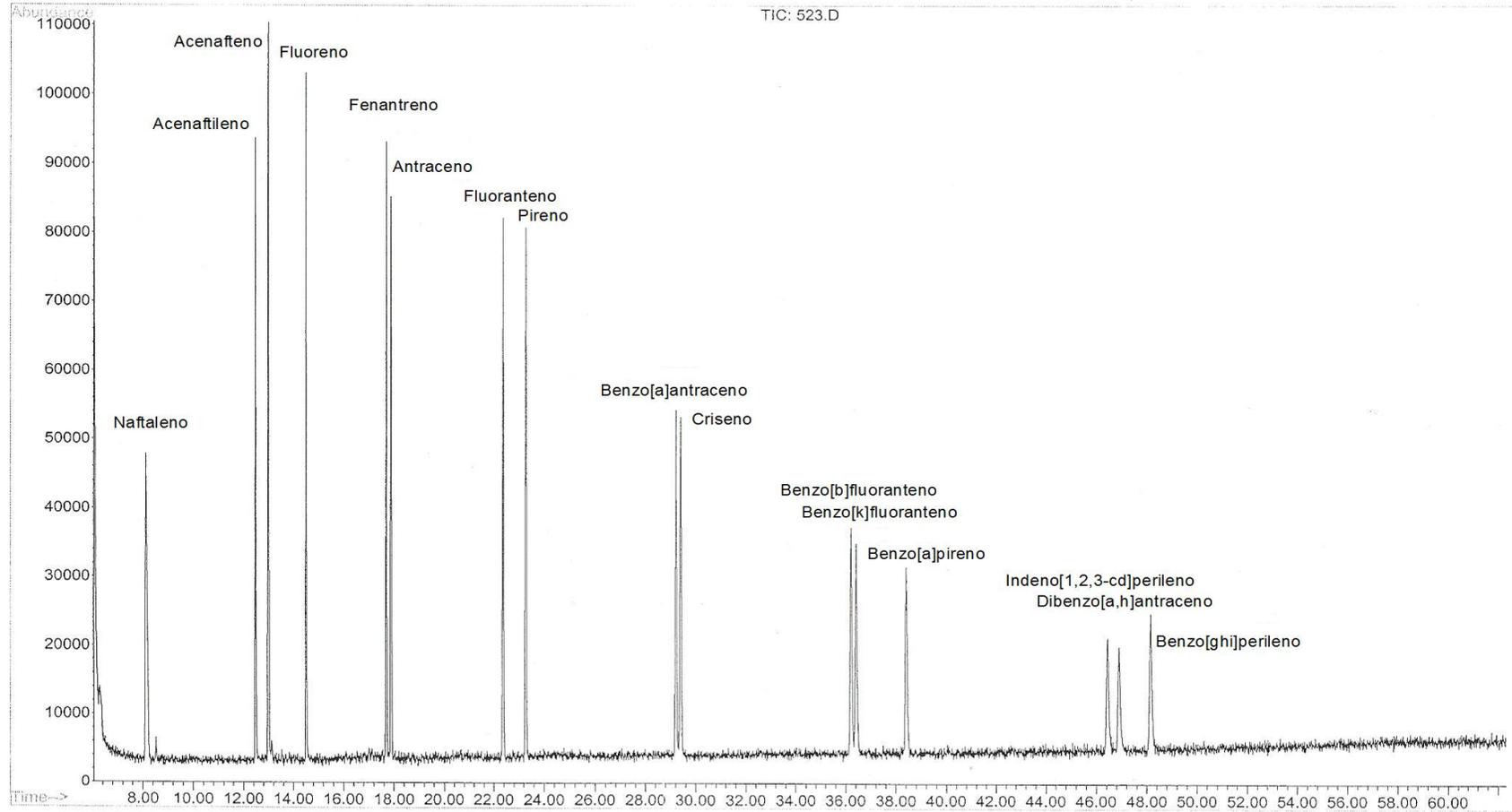
Graphics Report

File : C:\HPCHEM\1\DATA\PRUEBA09\180.D
Operator : Roberto Gerardo
Acquired : 7 Oct 2009 7:02 pm using AcqMethod HAPS
Sample Name: HAPs=600ppb (1era. iny)
Misc Info : Despues de la limpieza del liner
Vial Number: 1



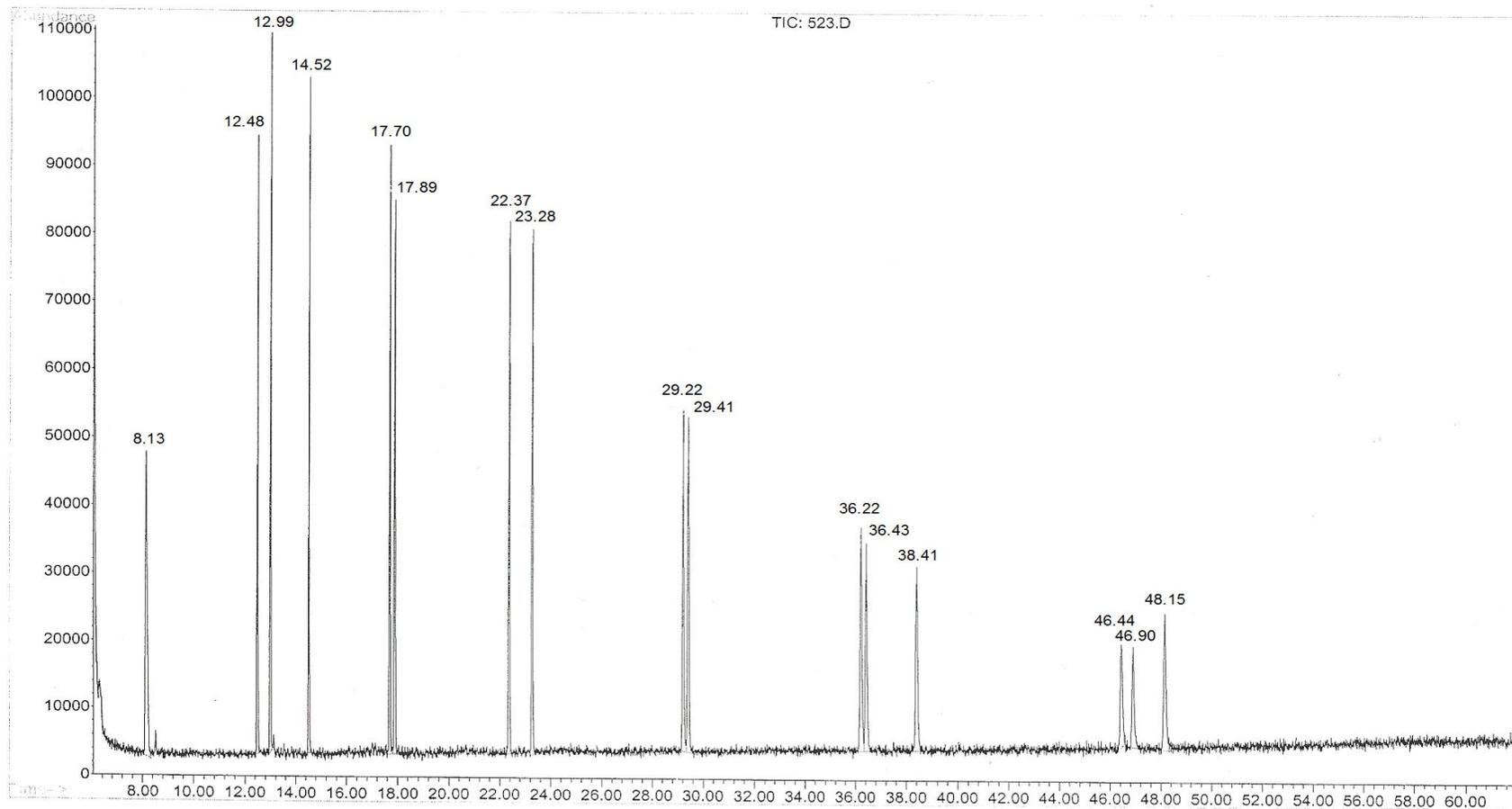
Graphics Report

File : C:\HPCHEM\1\DATA\PRUEBA09\523.D
Operator : Roberto Gerardo
Acquired : 1 Mar 2010 8:15 pm using AcqMethod HAPS
Sample Name: HAP=600ppb aprox.
Misc Info : SCAN
Vial Number: 1



Graphics Report

File : C:\HPCHEM\1\DATA\PRUEBA09\523.D
Operator : Roberto Gerardo
Acquired : 1 Mar 2010 8:15 pm using AcqMethod HAPS
Sample Name: HAP=600ppb aprox.
Misc Info : SCAN
Vial Number: 1



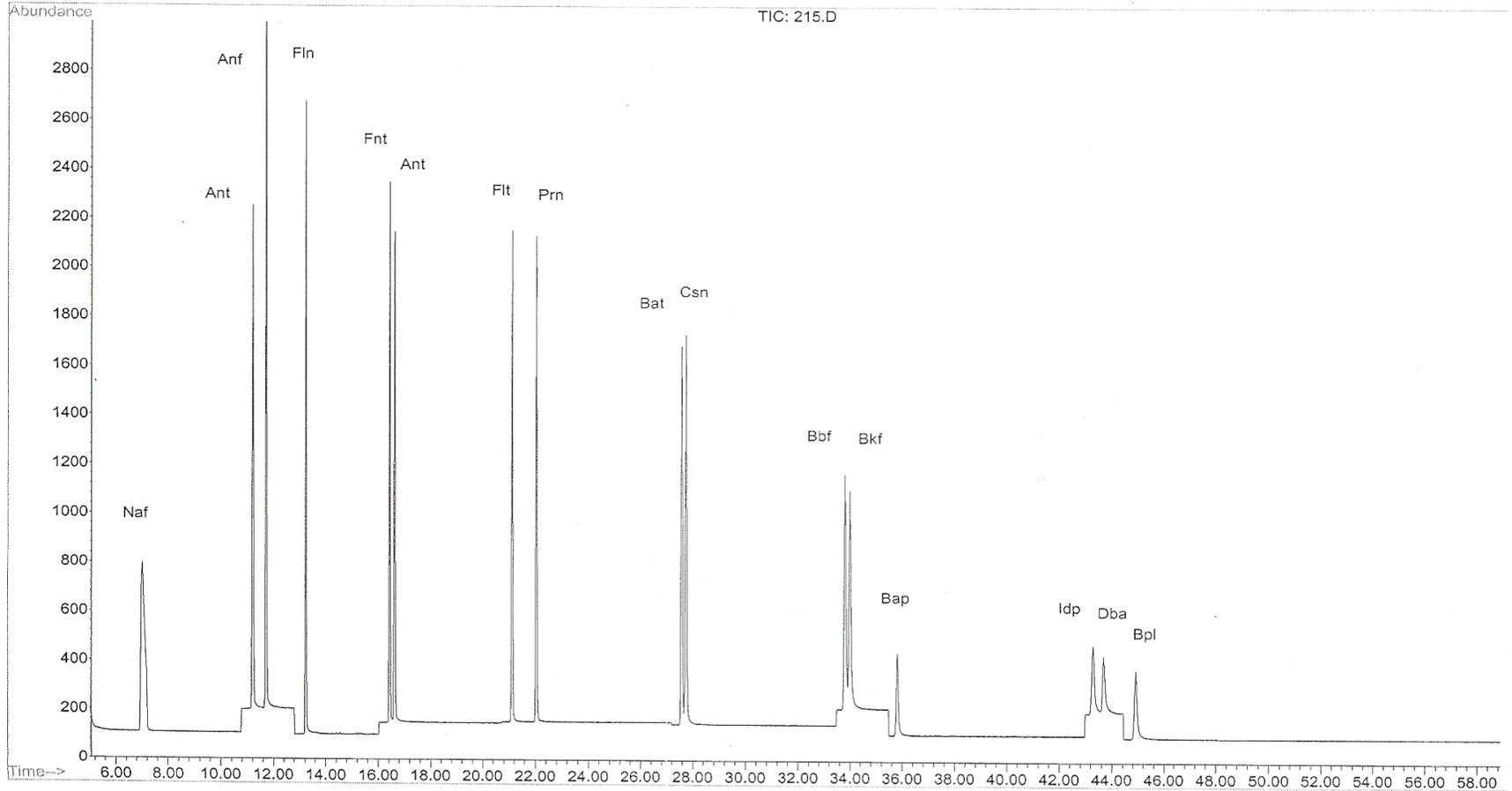
523.D

Tue Mar 02 12:33:20 2010

Page 1 of 5

Graphics Report

File : C:\HPCHEM\1\DATA\PRUEBA09\215.D
Operator : Erendira
Acquired : 12 Oct 2009 7:03 pm using AcqMethod HAPS
Sample Name: HAP=100ppb (3era iny)
Misc Info : Desp. del tuning
Vial Number: 1



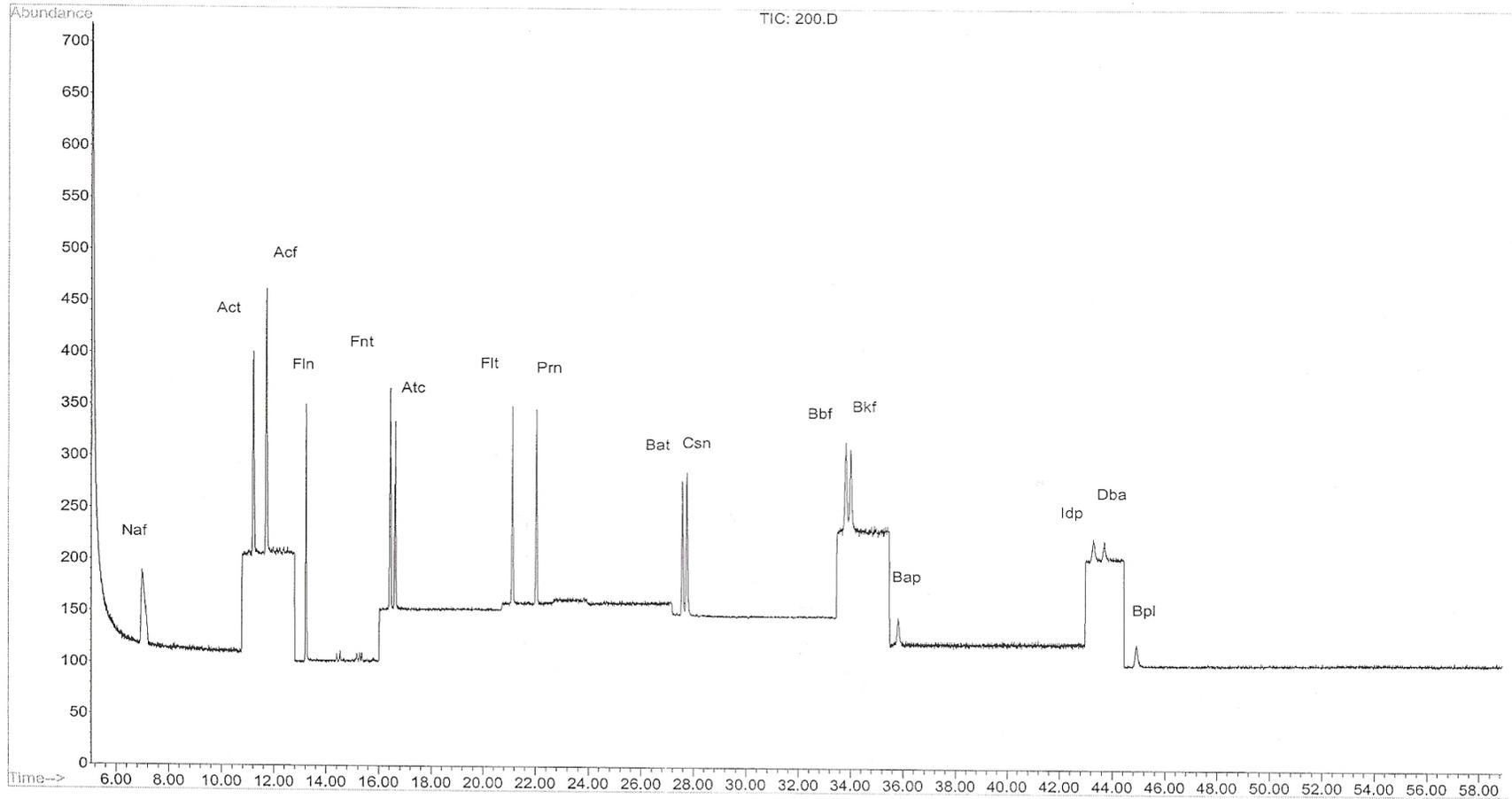
215.D

Tue Jun 22 15:56:31 2010

Page 1 of 1

Graphics Report

File : C:\HPCHEM\1\DATA\PRUEBA09\200.D
Operator : Roberto Gerardo
Acquired : 11 Oct 2009 8:56 am using AcqMethod HAPS
Sample Name: HAP=5ppb (1era iny)
Misc Info :
Vial Number: 1



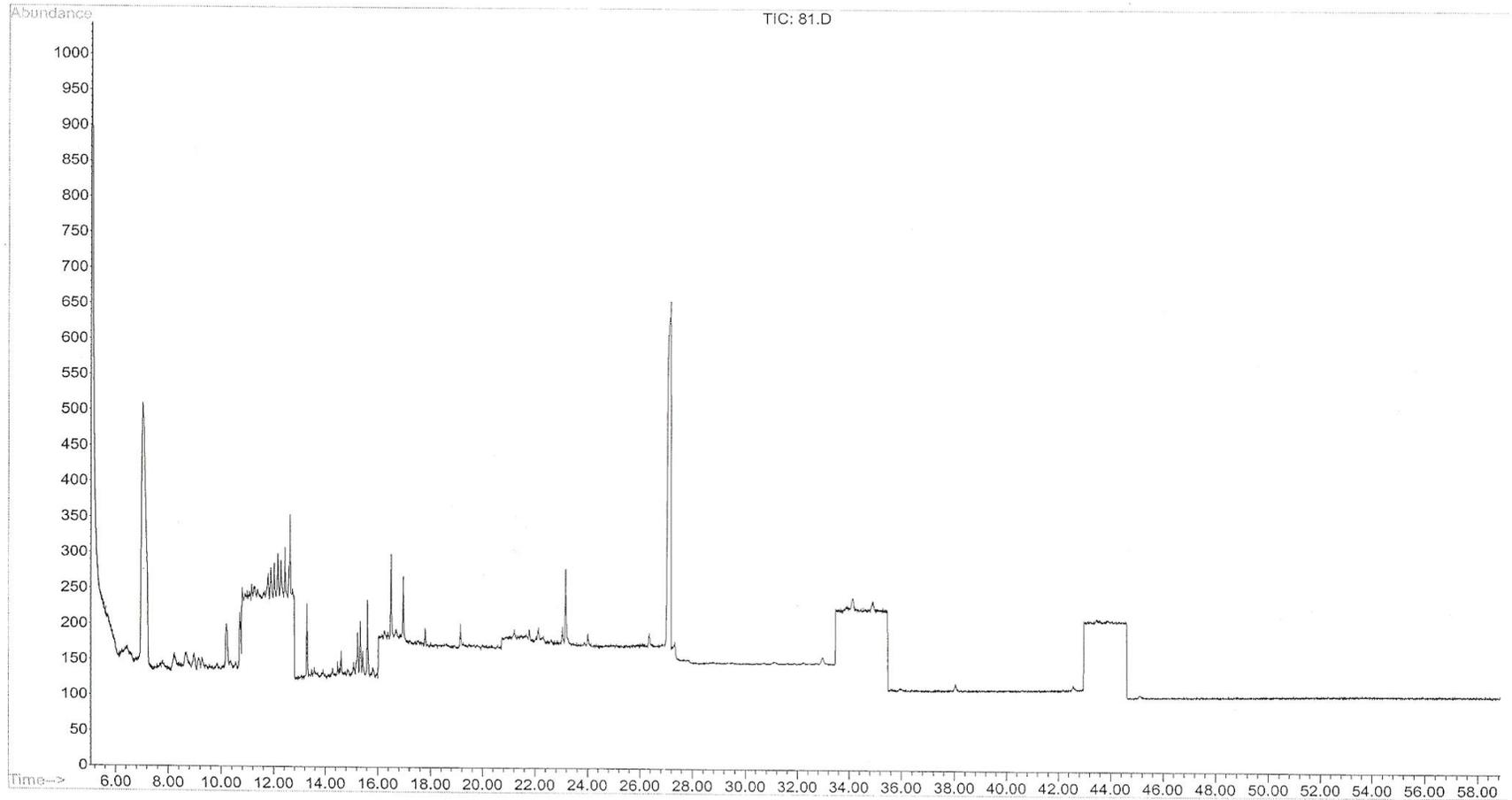
200.D

Tue Jun 22 15:51:23 2010

Page 1 of 1

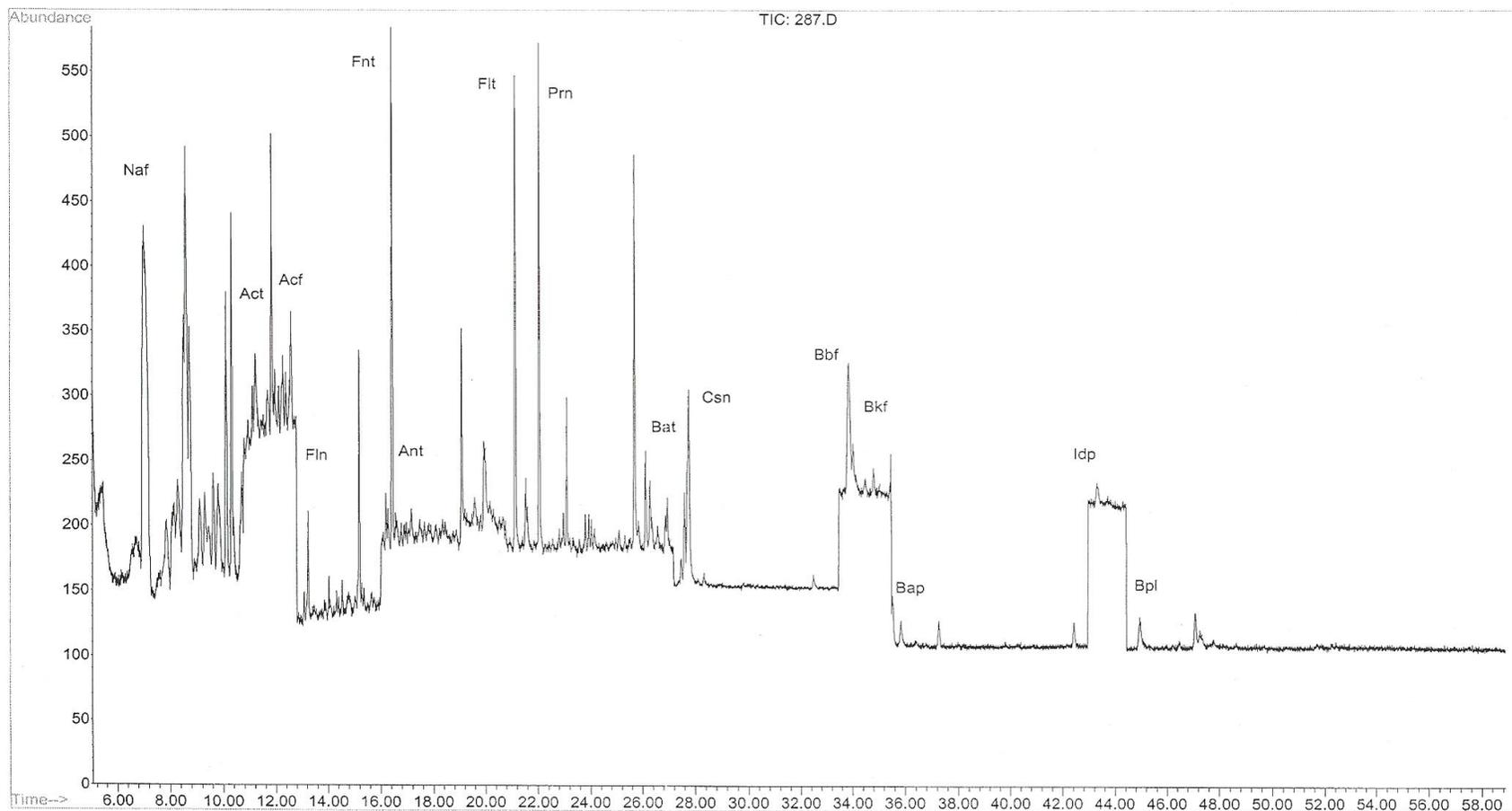
Graphics Report

File : C:\HPCHEM\1\DATA\PRUEBA09\81.D
Operator : Roberto Gerardo
Acquired : 21 Aug 2009 9:19 am using AcqMethod HAPS
Sample Name: M1
Misc Info : Muestra blanco
Vial Number: 1



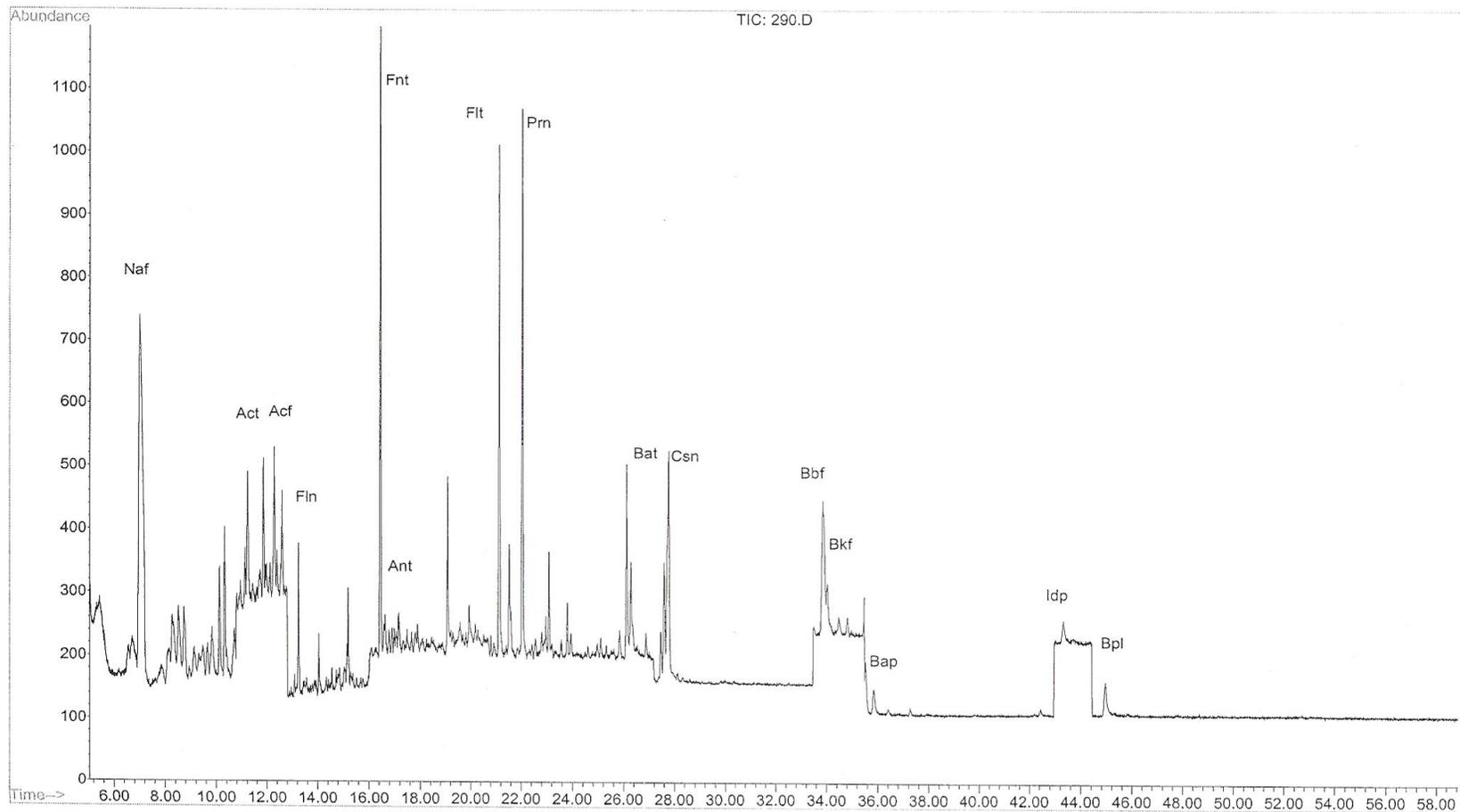
Graphics Report

File : C:\HPCHEM\1\DATA\PRUEBA09\287.D
Operator : Roberto Gerardo
Acquired : 21 Oct 2009 12:34 pm using AcqMethod HAPS
Sample Name: M38
Misc Info : 3era iny
Vial Number: 1



Graphics Report

File : C:\HPCHEM\1\DATA\PRUEBA09\290.D
Operator : Roberto Gerardo
Acquired : 21 Oct 2009 4:24 pm using AcqMethod HAPS
Sample Name: M39
Misc Info : 3era iny
Vial Number: 1



Anexo 7

Estadística no paramétrica

Prueba de Mann – Whitney

Esta prueba es considerada como una técnica alternativa a la prueba t-Student, para dos muestras independientes y se utiliza para comparar si dos poblaciones tienen la misma distribución de probabilidades, o bien, si tienen la misma mediana. La hipótesis alternativa establece que las medianas de las poblaciones son diferentes. También a la prueba de Mann-Whitney se le conoce como la **prueba U**.

Regla de decisión

Si U calculada es mayor a la U de tablas o $p > 0.05$, no se puede rechazar la hipótesis nula.

Prueba de Kruskal – Wallis

La prueba de Kruskal – Wallis (también llamada la **prueba H**), es una prueba no paramétrica de suma de rangos para k muestras aleatorias independientes. Se utiliza para probar la hipótesis nula: que las muestras provienen de poblaciones con medianas iguales contra su hipótesis alternativa; la cual asevera que las poblaciones tienen medianas distintas.

Regla de decisión

Si H calculada es mayor a la H de tablas (con el valor de ji cuadrada $\chi^2_{0.05}$ y los respectivos grados de libertad) o $p < 0.05$, se rechaza la hipótesis nula.

Anexo 7A

Las siguientes gráficas (Figura 7A1 a la 7A12), muestran los histogramas y el análisis residual para tres hidrocarburos aromáticos policíclicos en concentración y masa. Aunque el análisis se realizó para los 16 HAPs, se eligieron los tres compuestos más representativos para ejemplificar esta discusión.

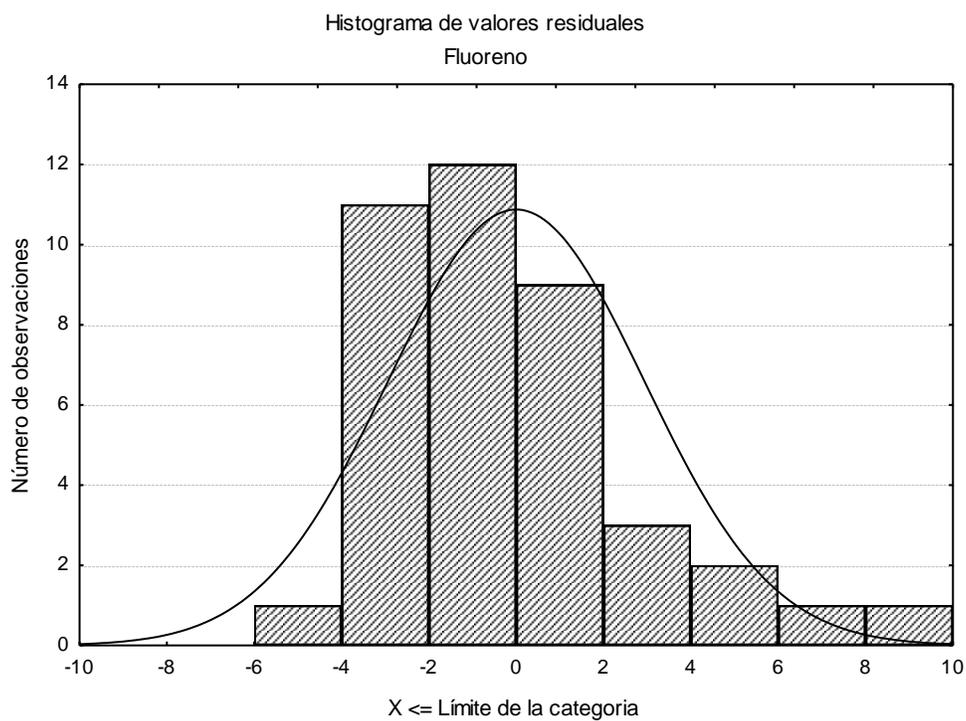


Figura 7A1. Histograma para el fluoreno en concentración [ng/L]

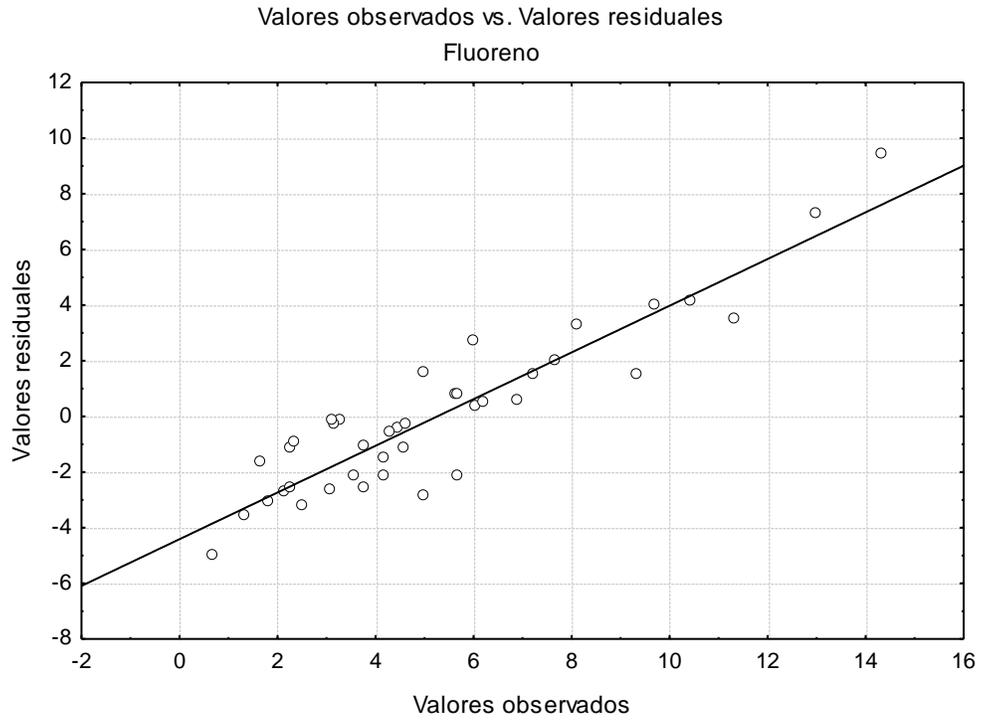


Figura 7A2. Análisis residual para el fluoreno en concentración [ng/L]

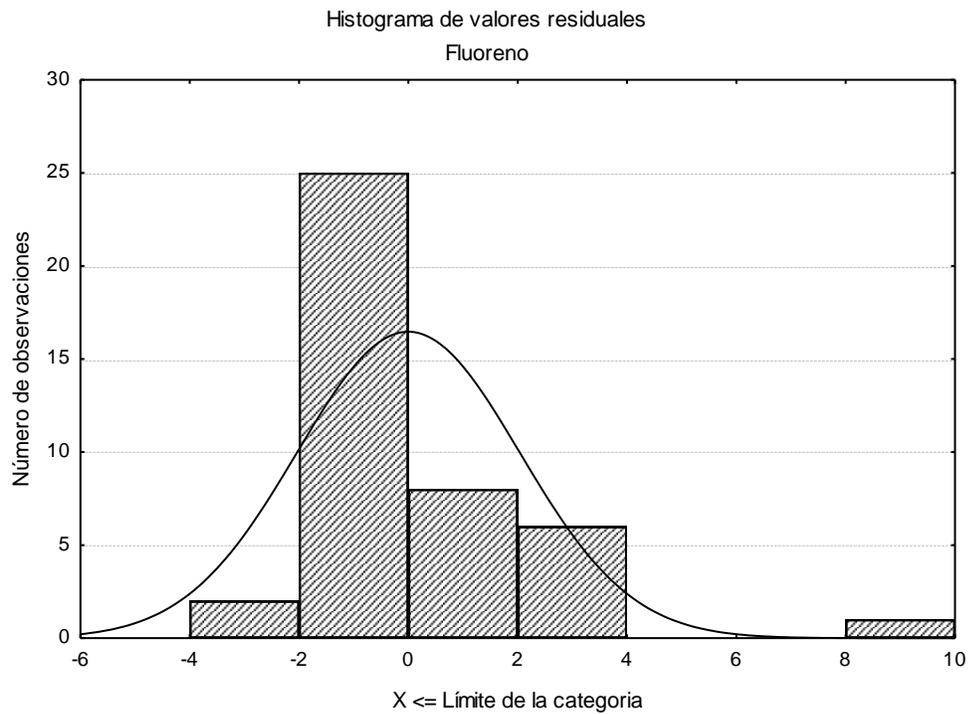


Figura 7A3. Histograma para el fluoreno en masa [pg]

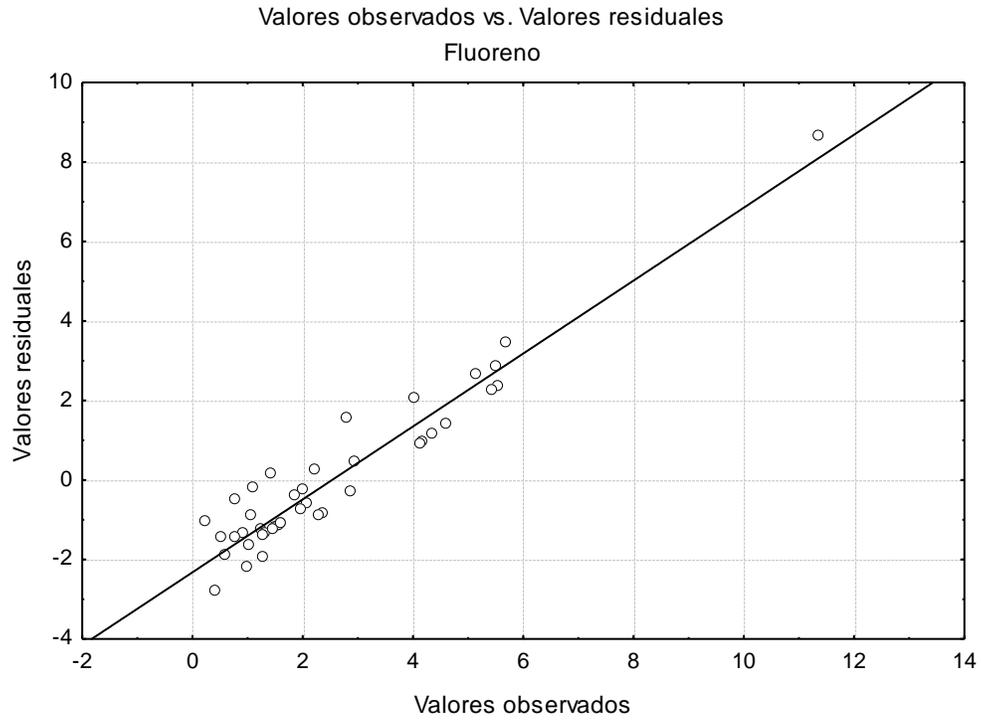


Figura 7A4. Análisis residual para el fluoreno en masa [pg]

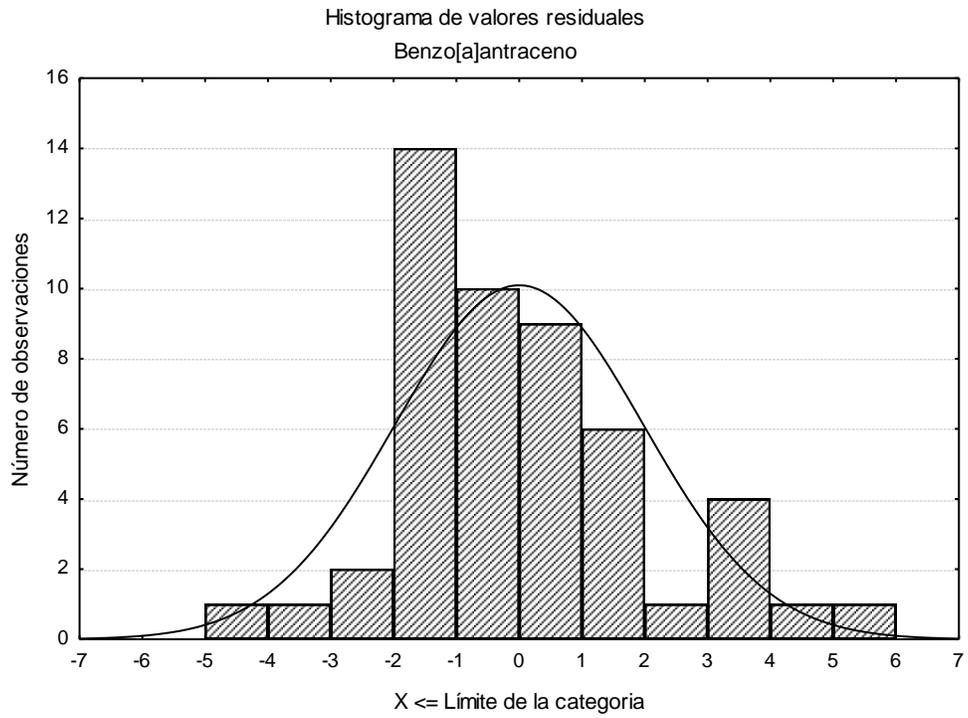


Figura 7A5. Histograma para el benzo[a]antraceno en concentración [ng/L]

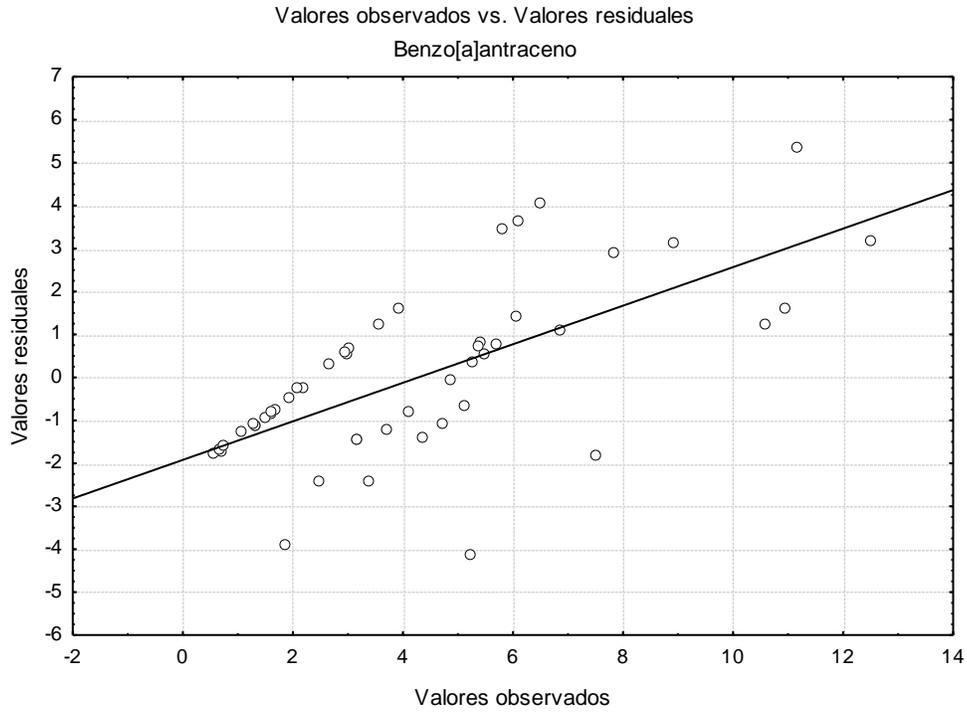


Figura 7A6. Análisis residual para el benzo[a]antraceno en concentración [ng/L]

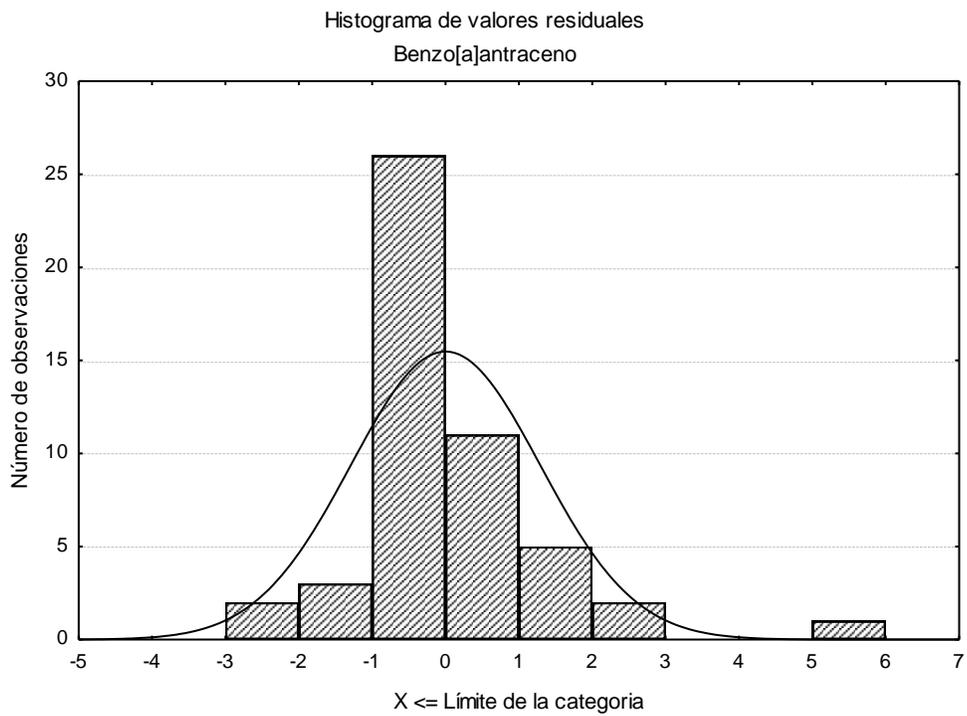


Figura 7A7. Histograma para el benzo[a]antraceno en masa [pg]

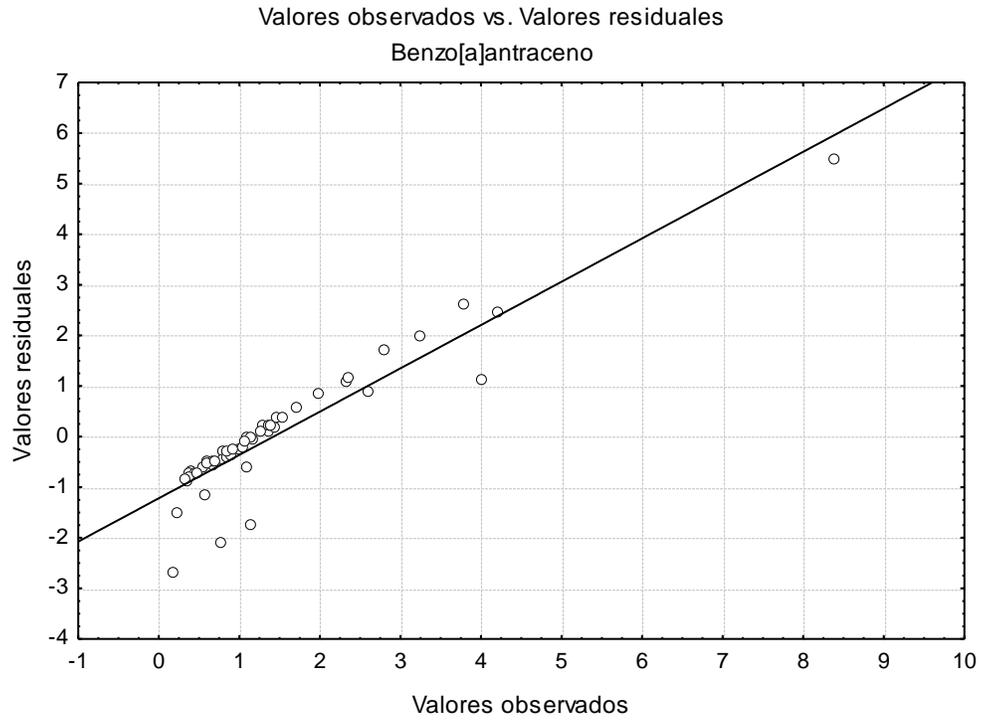


Figura 7A8. Análisis residual para el benzo[a]antraceno en masa [pg]

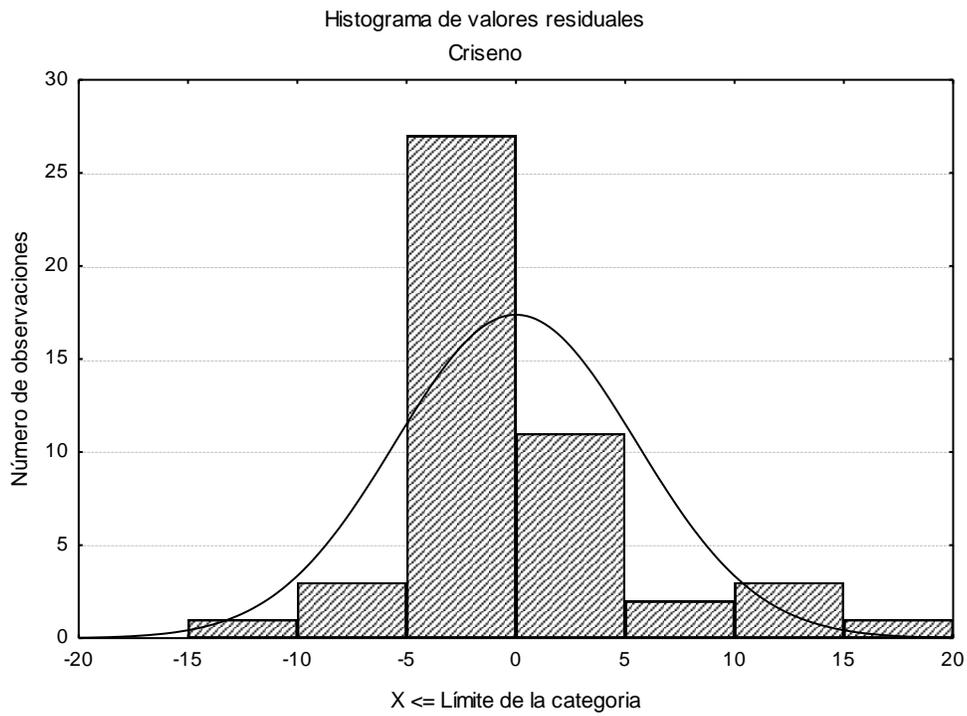


Figura 7A9. Histograma para el criseno en concentración [ng/L]

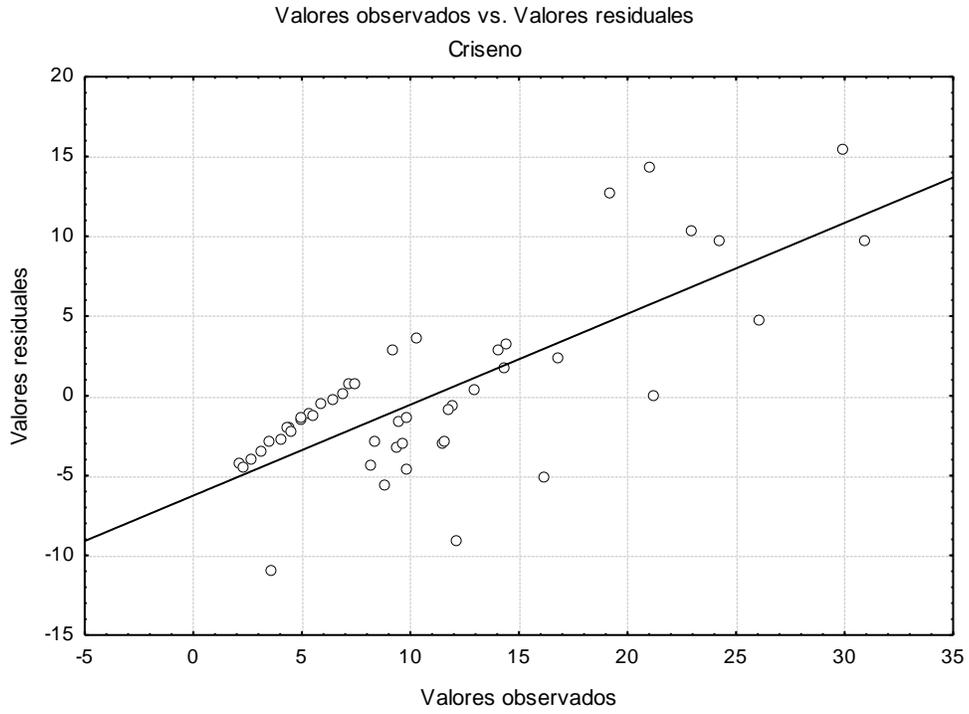


Figura 7A10. Análisis residual para el criseno en concentración [ng/L]

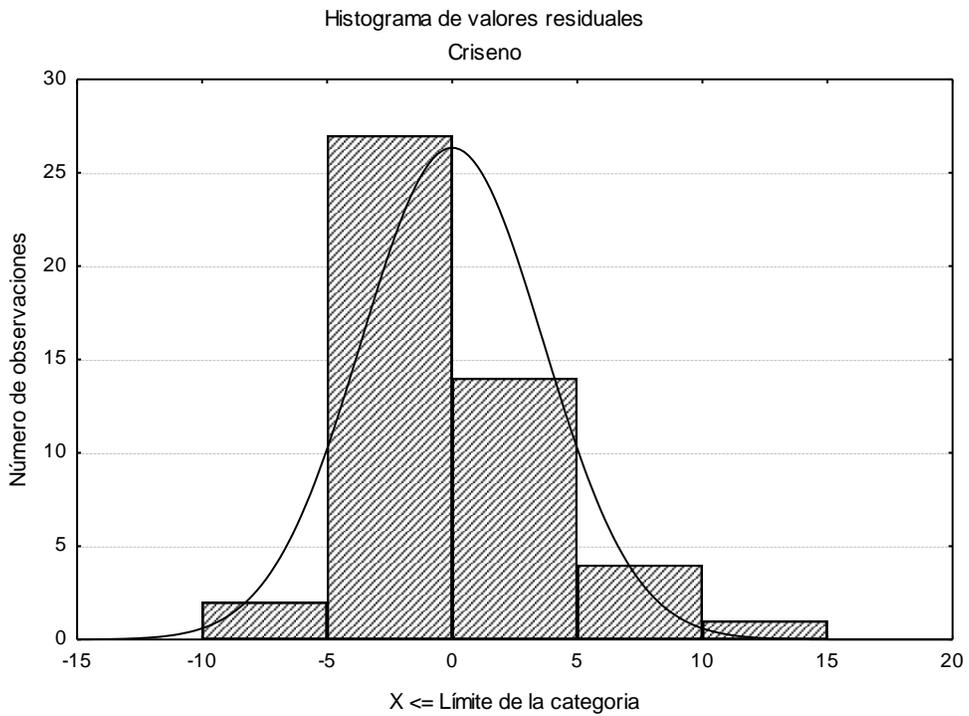


Figura 7A11. Histograma para el criseno en masa [pg]

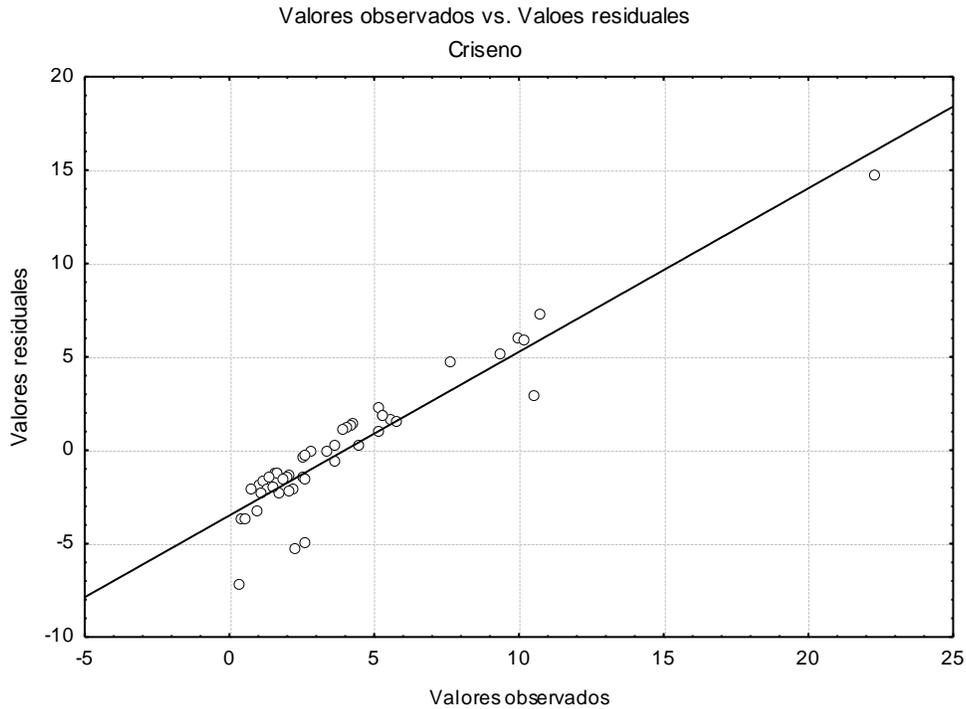


Figura 7A12. Análisis residual para el criseno en masa [pg]

Al comparar las Figuras 7A1 a la 7A12, considerando solamente el análisis residual para el fluoreno, benzo[a]antraceno y criseno, la desviación de los valores observados con respecto a los valores estimados disminuye al manejar los datos en masa.

Anexo 8

Análisis residual para un modelo lineal

El ajuste de un modelo de regresión, requiere de varias suposiciones como: la relación entre las variables “x” y “y” satisfacen el modelo lineal $y_i = mx + b + \varepsilon_i$, donde ε_i son los errores. El error debe cumplir con los siguientes supuestos: los errores son variables aleatorias e independientes, con media cero y varianza constante. Las pruebas de hipótesis y la estimación del intervalo, requieren que los errores distribuyan normalmente. Si el tamaño de la muestra es grande, se puede considerar que la última condición se cumple. Sin embargo, se debe corroborar cada análisis para determinar si el modelo es el adecuado (Hines *et al.*, 2005; Navidi *et al.*, 2006).

Como una verificación aproximada de la normalidad, se puede construir un histograma de frecuencias de los residuos o graficarlos en papel de probabilidad normal (Hines *et al.*, 2005). Cuando el modelo lineal es válido y se cumplen los supuestos mencionados, la dispersión de los puntos no debe variar demasiado de la línea recta; excepto cerca de los borbes (debido a un valor atípico).

Anexo 9

Correlaciones en masa

Sitio de muestreo: Ciudad Universitaria

Correlations (Correlación CU)																
Marked correlations are significant at $p < .05000$																
N=34 (Casewise deletion of missing data)																
Variable	Naf	Act	Acf	Fln	Fnt	Atc	Flt	Prn	Bat	Csn	Bbf	Bkf	Bap	Idp	Dbp	Bpl
Naf	1.000	0.495	-0.001	0.310	0.407	0.622	0.655	0.669	0.810	0.776	0.824	0.819	0.837	0.847	0.565	0.736
Act	0.495	1.000	0.326	0.545	0.626	0.599	0.644	0.645	0.541	0.519	0.520	0.457	0.495	0.493	0.320	0.429
Acf	-0.001	0.326	1.000	0.894	0.810	0.635	0.440	0.480	0.185	0.155	0.069	0.088	0.032	0.022	0.065	0.075
Fln	0.310	0.545	0.894	1.000	0.971	0.817	0.729	0.752	0.501	0.488	0.421	0.403	0.382	0.334	0.194	0.336
Fnt	0.407	0.626	0.810	0.971	1.000	0.883	0.849	0.864	0.623	0.618	0.548	0.522	0.504	0.452	0.283	0.462
Atc	0.622	0.599	0.635	0.817	0.883	1.000	0.867	0.904	0.778	0.751	0.719	0.728	0.704	0.643	0.494	0.644
Flt	0.655	0.644	0.440	0.729	0.849	0.867	1.000	0.989	0.881	0.892	0.841	0.805	0.802	0.767	0.524	0.769
Prn	0.669	0.645	0.480	0.752	0.864	0.904	0.989	1.000	0.899	0.900	0.849	0.822	0.811	0.780	0.557	0.788
Bat	0.810	0.541	0.185	0.501	0.623	0.778	0.881	0.899	1.000	0.991	0.979	0.976	0.969	0.961	0.759	0.948
Csn	0.776	0.519	0.155	0.488	0.618	0.751	0.892	0.900	0.991	1.000	0.974	0.961	0.958	0.939	0.727	0.928
Bbf	0.824	0.520	0.069	0.421	0.548	0.719	0.841	0.849	0.979	0.974	1.000	0.972	0.991	0.962	0.698	0.919
Bkf	0.819	0.457	0.088	0.403	0.522	0.728	0.805	0.822	0.976	0.961	0.972	1.000	0.975	0.957	0.791	0.955
Bap	0.837	0.495	0.032	0.382	0.504	0.704	0.802	0.811	0.969	0.958	0.991	0.975	1.000	0.960	0.708	0.917
lpl	0.847	0.493	0.022	0.334	0.452	0.643	0.767	0.780	0.961	0.939	0.962	0.957	0.960	1.000	0.808	0.953
Dbp	0.565	0.320	0.065	0.194	0.283	0.494	0.524	0.557	0.759	0.727	0.698	0.791	0.708	0.808	1.000	0.882
Bpl	0.736	0.429	0.075	0.336	0.462	0.644	0.769	0.788	0.948	0.928	0.919	0.955	0.917	0.953	0.882	1.000

Sitio de muestreo: Azcapotzalco

Correlations (Correlación Azcapo)																
Marked correlations are significant at $p < .05000$																
N=25 (Casewise deletion of missing data)																
Variable	Naf	Act	Acf	Fln	Fnt	Atc	Flt	Prn	Bat	Csn	Bbf	Bkf	Bap	Idp	Dbal	Bpl
Naf	1.000	0.583	0.157	0.503	0.437	0.372	0.279	0.413	0.321	0.331	0.276	0.414	0.328	0.219	0.385	0.130
Act	0.583	1.000	0.647	0.890	0.894	0.514	0.790	0.834	0.520	0.688	0.544	0.567	0.408	0.381	0.653	0.382
Acf	0.157	0.647	1.000	0.650	0.730	0.355	0.717	0.608	0.192	0.409	0.151	0.150	0.046	0.087	0.328	0.113
Fln	0.503	0.890	0.650	1.000	0.935	0.513	0.815	0.804	0.492	0.643	0.400	0.413	0.323	0.222	0.410	0.344
Fnt	0.437	0.894	0.730	0.935	1.000	0.464	0.878	0.853	0.471	0.660	0.436	0.392	0.300	0.297	0.383	0.419
Atc	0.372	0.514	0.355	0.513	0.464	1.000	0.511	0.573	0.669	0.491	0.429	0.478	0.496	0.454	0.351	0.472
Flt	0.279	0.790	0.717	0.815	0.878	0.511	1.000	0.947	0.617	0.802	0.546	0.485	0.425	0.418	0.479	0.499
Prn	0.413	0.834	0.608	0.804	0.853	0.573	0.947	1.000	0.771	0.908	0.715	0.704	0.650	0.602	0.621	0.658
Bat	0.321	0.520	0.192	0.492	0.471	0.669	0.617	0.771	1.000	0.903	0.905	0.855	0.903	0.812	0.464	0.877
Csn	0.331	0.688	0.409	0.643	0.660	0.491	0.802	0.908	0.903	1.000	0.888	0.847	0.811	0.755	0.612	0.813
Bbf	0.276	0.544	0.151	0.400	0.436	0.429	0.546	0.715	0.905	0.888	1.000	0.854	0.849	0.814	0.527	0.849
Bkf	0.414	0.567	0.150	0.413	0.392	0.478	0.485	0.704	0.855	0.847	0.854	1.000	0.951	0.878	0.739	0.797
Bap	0.328	0.408	0.046	0.323	0.300	0.496	0.425	0.650	0.903	0.811	0.849	0.951	1.000	0.871	0.547	0.836
Idp	0.219	0.381	0.087	0.222	0.297	0.454	0.418	0.602	0.812	0.755	0.814	0.878	0.871	1.000	0.542	0.891
Dbal	0.385	0.653	0.328	0.410	0.383	0.351	0.479	0.621	0.464	0.612	0.527	0.739	0.547	0.542	1.000	0.369
Bpl	0.130	0.382	0.113	0.344	0.419	0.472	0.499	0.658	0.877	0.813	0.849	0.797	0.836	0.891	0.369	1.000