



---

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**FACULTAD DE QUÍMICA**

**COMPARACIÓN DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN  
PM<sub>2.5</sub> ENTRE UN SITIO URBANO Y UNO PERIURBANO DE LA CIUDAD  
DE TOLUCA**

*Tesis*

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
QUÍMICA**

**PRESENTA:**

**Alejandra Hernández Acevedo**

**MÉXICO, CIUDAD DE MÉXICO, 2019**





Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Profesor: Joaquín Preza de la Vega  
**VOCAL:** Profesor: Xochiquetzal González Rodríguez  
**SECRETARIO:** Profesor: Omar Amador Muñoz  
**1er. SUPLENTE:** Profesor: Elizabeth Reyes López  
**2° SUPLENTE:** Profesor: Claudia Inés Rivera Cárdenas

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**LABORATORIO DE ESPECIACIÓN QUÍMICA DE AEROSOLES ORGÁNICOS  
ATMOSFÉRICOS Y DESARROLLO DE MÉTODOS ANALÍTICOS. CENTRO DE  
CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA DE LA UNAM**

**ASESOR DEL TEMA: Dr. Omar Amador Muñoz**

**SUSTENTANTE (S): ALEJANDRA HERNÁNDEZ ACEVEDO**



# Agradecimientos

## **Académicos**

- Al Dr. Omar Amador Muñoz por la dirección de la tesis, por permitirme realizar este trabajo en el laboratorio de Especiación Química de Aerosoles Orgánicos Atmosféricos del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM.
- Al Dr. Óscar Peralta Rosales por haber gestionado parte de los recursos económicos invertidos en este estudio a través del proyecto: “Impacto de las emisiones móviles y fijas a la distribución de concentraciones de carbono negro y gases contaminantes en la vertical en zonas urbanas y periurbana del centro de México”, No. 263093, financiado por el Consejo Nacional de Tecnología.
- A Abraham Lara, Ing. Wilfrido Gutiérrez, Ing. Manuel García, Ing. Alfredo Rodríguez y Héctor de Jesús Cruz Manjarrez Flores Alonso por el soporte técnico para la correcta operación de los equipos instrumentales y el desarrollo de mis experimentos.
- A Margarita Martínez Domínguez, por su apoyo en el manejo de los equipos.
- Al M en B. Saúl Armendáriz por su excelente trabajo bibliotecario que me permitió obtener la información necesaria para la realización de mi tesis.
- Al M. Higicel Domínguez por el apoyo técnico en el continuo mantenimiento del equipo de cómputo y de la red para que desarrollara mi tesis.

## **Institucionales**

Este proyecto se llevó a cabo en el Laboratorio de Especiación Química de Aerosoles Orgánicos Atmosféricos y Desarrollo de Tecnologías Verdes, del Centro de Ciencias de la Atmósfera, UNAM. Agradezco al Consejo Nacional de Tecnología No. proyecto 263093, “Impacto de las emisiones móviles y fijas a la distribución de concentraciones de carbono negro y gases contaminantes en la vertical en zonas urbanas y periurbana del centro de México” y a la Universidad Nacional Autónoma de México, a través del presupuesto institucional, los financiamientos para llevar a cabo este proyecto.

# Contenido

1. Resumen	13
2. Marco teórico	15
2.1. Composición atmosférica	15
2.1.1. Gases naturales	15
2.1.2. Gases de efecto invernadero	15
2.1.3. Especies reactivas	17
2.1.4. Aerosol atmosférico	17
2.2. Contaminación atmosférica	18
2.2.1. Clasificación de los contaminantes atmosféricos	19
2.2.2. Normas de calidad del aire	20
2.3. Material particulado (PM)	22
2.3.1. PM <sub>2.5</sub>	24
2.3.1.1. Efectos de PM <sub>2.5</sub> en la salud	24
2.4. Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP)	25
2.4.1. Fuentes de emisión de HAP	26
2.4.1.1. Fuentes antropogénicas	27
2.4.1.1.1. Fuentes domésticas	28
2.4.1.1.2. Fuentes móviles	28
2.4.1.1.3. Fuentes industriales	29
2.4.1.1.4. Fuentes agrícolas	30
2.4.1.2. Fuentes naturales	30
2.5. Usos comerciales de HAP	30
2.6. Efectos de los HAP en la salud humana	31
2.6.1. Efectos a corto plazo (exposición aguda)	31
2.6.2. Efectos a largo plazo (exposición crónica)	32
2.6.3. Carcinogenicidad	32
3. Objetivo	36
4. Objetivos secundarios	36
5. Hipótesis	36

6. Desarrollo experimental	37
6.1. Acondicionamiento de filtros	37
6.2. Muestreo de PM <sub>2.5</sub>	37
6.2.1. Características de los sitios	39
6.3. Fortificación de filtros con PM <sub>2.5</sub>	41
6.4. Extracción	45
6.4.1. Condiciones de extracción	46
6.5. Evaporación del disolvente	47
6.6. Curvas de calibración de HAP	48
6.7. Análisis instrumental	50
6.8. Determinación de la eficiencia y exactitud del método para la recuperación de HAP y HAP-d en PM <sub>2.5</sub>	51
6.9. Determinación de HAP en PM <sub>2.5</sub> por Cromatografía de Gases/Espectrometría de Masas	52
6.10. Parámetros meteorológicos y contaminantes atmosféricos	53
6.11. Análisis estadístico	53
7. Resultados y discusión	54
7.1. Parámetros de calidad	54
7.1.1. Identificación de HAP por el método de dilución isotópica y Cromatografía de Gases/Espectrometría de Masas	54
7.1.2. Curvas de calibración de HAP	54
7.1.3. Eficiencia y exactitud del método para la recuperación de HAP y HAP-d en PM <sub>2.5</sub>	57
7.1.3.1. Eficiencia del método	57
7.1.3.2. Exactitud del método con material de referencia certificado	58
7.2. Contaminantes atmosféricos	65
7.2.1. Tollocan	65
7.2.2. ITESM	67
7.2.3. Comparación de contaminantes atmosféricos entre ambos sitios de muestreo	69

7.3. Parámetros meteorológicos	70
7.3.1. Tollocan	70
7.3.2. Parámetros meteorológicos ITESM	73
7.4. HAP en PM <sub>2.5</sub>	76
7.4.1. HAP en Paseo Tollocan, periodo diurno	76
7.4.2. HAP en Paseo Tollocan, periodo nocturno	77
7.4.2.1. Comparación de HAP entre periodo diurno y nocturno en Paseo Tollocan	79
7.4.3. HAP en ITESM	81
7.4.4. Comparación de HAP entre Tollocan e ITESM	86
7.5. Comparación con otros estudios	87
7.6. Identificación de fuentes de emisión	90
7.7. Correlaciones entre contaminantes atmosféricos, parámetros meteorológicos y HAP	95
7.7.1. Tollocan	95
7.7.2. Correlaciones en ITESM	98
8. Conclusiones	100
9. Apéndice	102
A. Preparación de las curvas de calibración	102
10. Bibliografía	103



## Índice de figuras

Figura 1. Comparación del tamaño de PM <sub>2.5</sub> y PM <sub>10</sub> contra el diámetro de un cabello humano (Department of Ecology State of Washington, 2015)	23
Figura 2. Fuentes de emisión de HAP. 1) Agricultura. 2) Industria. 3) Fuentes naturales. 4) Quema de combustibles fósiles. 5) Fuentes domésticas (European Environment Agency 2017)	27
Figura 3. A. Filtros PALLFLEX de 47 mm directos de fábrica, B. mufla para hornear los filtros y C. Filtro preparado para el muestreo	37
Figura 4. Muestreador de partículas de bajo volumen URG 3000-02QA	38
Figura 5. Izquierda: Filtro acondicionado. Derecha: Filtro con PM <sub>2.5</sub> colectado en Paseo Tollocan durante 12 horas	38
Figura 6. Mapa de Toluca y alrededores (Google 2018)	39
Figura 7. 1) Paseo Tollocan. 2) Cabezal para PM <sub>2.5</sub> . 3) Muestreador en Paseo Tollocan. 4) Colecta nocturna	40
Figura 8. Muestreo en ITESM	41
Figura 9. Fortificación de PM <sub>2.5</sub> con una disolución isotópica de 16 HAP-d.	45
Figura 10. Esquema de la celda de extracción a micro-escala asistida por ultrasonido (UAE-MS). 1.Celda micro-escala, 2.Filtro, 3.Válvula, 4.Condensador, 5.Chaqueta de vidrio, 6.Baño ultrasónico	46
Figura 11. Sistema de evaporación “Baffled liner system (BLS)”. 1.Contenedor del extracto orgánico, 2.Tubería con flujo de nitrógeno, 3.Baffled Liner	48
Figura 12. Cromatograma de los iones seleccionados del estándar de HAP-d a 10 pg/μL	54
Figura 13. Modelos de regresión lineal para: a) fenantreno (3 anillos), b) pireno (4 anillos) y c) benzo[ghi]perileno (6 anillos) (tomados como ejemplo) obtenidos de las curvas de calibración.	56

Técnica: Cromatografía de gases/Espectrometría de masas.  
Ecuación de la recta  $y=mx+b$ ,  $r^2$ : coeficiente de determinación.

- Figura 14. Porcentajes de recuperación de las muestras extraídas con las dos condiciones empleadas para la extracción de HAP de las  $PM_{2.5}$  en dos sitios de Toluca 57
- Figura 15. Porcentajes de recuperación de HAP del material de referencia SRM 1649b de la NIST, utilizando las condiciones optimizadas descritas en la tabla VIII. 59
- Figura 16. Promedios de los porcentajes de recuperación de los HAP-d (N=6) adicionados en el material de referencia certificado de la NIST 1649b, extraídas con las dos condiciones descritas en la tabla VII. 60
- Figura 17. Comparación de HAP entre los valores reportados en el certificado del material de referencia NIST 1649b (NIST 2016) y los obtenidos para seis masas diferentes con condiciones optimizadas. 62
- Figura 18. Comparación entre el promedio de HAP obtenidos con condiciones óptimas y los valores reportados en el certificado del material de referencia NIST 1649b (NIST 2016) 63
- Figura 19. Contaminantes atmosféricos NO, CO, NO<sub>2</sub>, CN y O<sub>3</sub> agrupados por hora (Av. Paseo Tollocan). Medianas (cuadro interno), percentiles 25-75 % (caja) y percentiles 5-95 % (bigotes), círculos (extremos) y \* “outliers” de las concentraciones tomadas del 1 al 17 de marzo de 2017 (N=24) 66
- Figura 20. Variación espacial de contaminantes criterio en Av. Paseo Tollocan (N=14 periodo diurno, N=10 periodo nocturno). Medianas (cuadrado medio), percentiles 25-75 % cajas y percentiles 5-95 %- bigotes, círculos (extremos) y \* “outliers” 67

Figura 21. Contaminantes atmosféricos NO, NO <sub>2</sub> , CO, CN y O <sub>3</sub> agrupados por hora (ITESM). Medianas (cuadro interno), percentiles 25-75 % (caja) y percentiles 5-95 % (bigotes), círculos (extremos) y * “outliers” de las concentraciones tomadas del 21 de febrero al 18 de marzo de 2017 (N=26)	68
Figura 22. Comportamiento de los contaminantes atmosféricos en ITESM. Medianas (cuadrado medio), 25-75 % cajas, 5-95 percentiles – bigotes. N=26	69
Figura 23. Comparación de contaminantes atmosféricos entre Tollocan (N=24) e ITESM (N=25). Medianas (cuadrado medio), 25-75 % cajas, 5-95 percentiles – bigotes	70
Figura 24. Comportamiento de los parámetros meteorológicos en Av. Paseo Tollocan durante los periodos diurno y nocturno Medianas (cuadro interno), percentiles 25-75 % (caja) y percentiles 5-95 % (bigotes), círculos (extremos) y * “outliers” (N=24)	71
Figura 25. Rosas de los vientos en Av. Paseo Tollocan	72
Figura 26. Mapa del sitio de muestreo en Tollocan	73
Figura 27. Comportamiento de parámetros meteorológicos en ITESM. a) Presión atmosférica, b) Temperatura	74
Figura 28. Superior: Rosa de los vientos, ITESM. Inferior: Mapa de los alrededores al ITESM	75
Figura 29. Distribución temporal de HAP en Av. Paseo Tollocan	80
Figura 30. Comparación de la concentración de ciclopenta[cd]pireno entre periodos diurno y nocturno (MW, p<0.03). Medianas (cuadrado medio), 25-75 % cajas, 5-95 percentiles – bigotes	81
Figura 31. Distribución temporal de HAP en el ITESM	84
Figura 32. Comparación de HAP entre días e inhábiles en el ITESM. Medianas (cuadro interno), percentiles 25-75 % (caja) y percentiles 5-95 % (bigotes), círculos (extremos) y * “outliers”	85
Figura 33. Suma de HAP en Tollocan e ITESM	86

Figura 34. Porcentaje de HAP cancerígenos en ambos sitios	87
Figura 35. Gráfica de las concentraciones de HAP en dos sitios de Birmingham, tomada de Alam et al. (2013)	88
Figura 36. Tasa fluoranteno/(fluoranteno+pireno) (De la Torre-Roche et al. 2009)	92
Figura 37. Tasa indeno[1,2,3-cd]perileno/(indeno[1,2,3-cd]perileno +benzo[ghi]perileno) (Yunker et al. 2002)	93
Figura 38. Tasa benzo[a]antraceno/(benzo[a]antraceno +criseno) (Yunker et al. 2002)	94
Figura 39. Tasa reteno/benzo[a]antraceno (propuesta en este estudio)	95
Figura 40. Correlaciones de Spearman, Tollocan	97
Figura 41. Correlaciones de Spearman, ITESM	99

## Índice de tablas

Tabla I. Composición de la atmósfera seca en los primeros 25 km de altura.	15
Tabla II. Normas de Calidad del Aire Vigentes. Tomado de RAMA (2014) y Comisión Federal para la Protección contra Riesgos Sanitarios (2017).	21
Tabla III. Propiedades de los 16 HAP considerados como prioritarios por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (ATSDR 2005)	26
Tabla IV. Estructura química de los 16 HAP considerados como prioritarios por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (Yan et al. 2004)	33
Tabla V. Clasificación de los HAP por su carcinogenicidad (IARC 2010)	34
Tabla VI. HAP cuantificados y estimados por la disolución de 16 HAP-d	42
Tabla VII. Masa molecular, iones característicos y tiempo de retención de HAP, HAP-d y HAP-F analizados	43
Tabla VIII. Condiciones de extracción de HAP de las PM <sub>2.5</sub>	47

Tabla IX. Condiciones de operación del cromatógrafo de gases	50
Tabla X. Condiciones de operación del espectrómetro de masas	50
Tabla XI. Pendiente relativa y ordenada al origen relativa ponderados. Coeficientes de correlación y determinación, límites de detección (LD) y cuantificación (LC) instrumental para 16 HAP	55
Tabla XII. Porcentajes de recuperación promedio, desviación estándar y coeficientes de variación de HAP-d en ambos sitios. N=25 en Tollocan, N=26 en ITESM	58
Tabla XIII. HAP en el material de referencia SRM1649b de la NIST, en ng mg <sup>-1</sup> . (n.e.-no encontrado)	61
Tabla XIV. Concentración de HAP (pg m <sup>-3</sup> ) en Paseo Tollocan durante el periodo diurno	76
Tabla XV. Concentración de HAP (pg m <sup>-3</sup> ) en Paseo Tollocan durante el periodo nocturno	78
Tabla XVI. Concentración de HAP (pg m <sup>-3</sup> ) en el ITESM	82
Tabla XVII. Valores de p de Mann Whitney, ITESM hábil (N=19) e inhábil (N=7)	84
Tabla XVIII. Concentraciones de HAP en Birmingham y Toluca, ng m <sup>-3</sup>	88
Tabla XIX. Concentraciones de HAP en tres sitios de China, pg m <sup>-3</sup>	89
Tabla XX. Tasas de diagnóstico entre HAP y de fuentes de emisión. TD – Tollocan Diurno, TN – Tollocan nocturno, ITESM – Instituto Tecnológico de Monterrey. En rojo se encuentran aquellas similares a las reportadas en la literatura	91
Tabla XXI. Correlaciones de Spearman. Tollocan (N=25)	96
Tabla XXII. Correlaciones de Spearman en el ITESM (N=26)	98

# 1. Resumen

Con el constante aumento de la población y por ende de la contaminación atmosférica, la calidad del aire se ha deteriorado y representa un riesgo para la salud de la población en todo el mundo. La contaminación atmosférica contiene partículas con tamaño  $\leq 2.5 \mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{2.5}$ ), integradas por hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), con propiedades mutagénicas y carcinogénicas.

En este estudio, se determinó la presencia de HAP en  $\text{PM}_{2.5}$  colectadas en dos sitios de la Ciudad de Toluca. El primero fue al costado del Paseo Tollocan considerado como una de las avenidas principales, con gran afluencia vehicular. El segundo; en el Instituto Tecnológico de Estudios Superiores de Monterrey (ITESM), a la orilla de la Ciudad, considerado como sitio periurbano.

La extracción de los HAP se llevó a cabo mediante una innovadora tecnología, llamada celda de extracción a microescala asistida por ultrasonido con reflujo (CEMAUF, Patente No. 325624) que ahorra el consumo de disolvente, energía y tiempo. La comparación con el material certificado de la NIST SRM1649b, sugirió que la CEMAUF es eficiente para la mayoría de los HAP analizados. Se obtuvieron recuperaciones entre  $66 \pm 9$  y  $95 \pm 5$  %. El análisis de los HAP se llevó a cabo en un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas con ionización electrónica.

Se observaron variaciones horarias de los contaminantes criterio. Ninguno rebasó la normatividad actual. En Tollocan las medianas de las concentraciones de NO fueron mayores durante el periodo considerado nocturno mientras que la concentración de  $\text{O}_3$  fue mayor durante el periodo considerado diurno. Para CO,  $\text{NO}_2$  y carbón negro no hubo diferencias significativas entre ambos periodos. Mayores concentraciones de todos los contaminantes se observaron en Tollocan, incluyendo a los HAP. Los HAP más abundantes en Tollocan durante el día fueron benzo[e]pireno ( $2068 \text{ pg m}^{-3}$ ), benzo[ghi]perileno ( $1469 \text{ pg m}^{-3}$ ), indeno[1,2,3-cd]pireno ( $1453 \text{ pg m}^{-3}$ ), pireno ( $1450 \text{ pg m}^{-3}$ ) y criseno ( $1197 \text{ pg m}^{-3}$ ), mientras que en la noche fueron benzo[ghi]perileno ( $2835 \text{ pg m}^{-3}$ ), ciclopenta[c,d]pireno ( $2667 \text{ pg m}^{-3}$ ), pireno ( $2525 \text{ pg m}^{-3}$ ), benzo[e]pireno ( $2010 \text{ pg m}^{-3}$ ) y fenantreno ( $1705 \text{ pg m}^{-3}$ ). La suma de

HAP resultó similar entre el día y la noche, excepto el ciclopenta[*c,d*]pireno que presentó mayores concentraciones en la noche. En el ITESM los HAP más abundantes fueron benzo[*ghi*]perileno (159 pg m<sup>-3</sup>), benzo[*b*]fluoranteno (145 pg m<sup>-3</sup>), benzo[*e*]pireno (127 pg m<sup>-3</sup>), indeno[1,2,3-*cd*]pireno (123 pg m<sup>-3</sup>) y fluoranteno (123 pg m<sup>-3</sup>), que fueron entre 7 y 17 veces más abundantes en Tollocan, donde cinco HAP probables cancerígenos en Tollocan superaron el límite permitido por la Unión Europea. Los marcadores y las tasas de diagnóstico sugirieron fuentes por combustión incompleta principalmente vehiculares. También se determinó la presencia de quema de biomasa, sugerido por la tasa reteno/benzo[*a*]antraceno propuesta como tasa de diagnóstico en este estudio.

## 2. Marco teórico

### 2.1. Composición atmosférica

#### 2.1.1. Gases naturales

La atmósfera es un sistema complejo donde se llevan a cabo diversas reacciones físicas y químicas. Aproximadamente el 99 % de la composición de la atmósfera seca (es decir, sin considerar el vapor de agua presente) es nitrógeno y oxígeno. El resto de su composición se consideran gases traza. Alrededor del 0.93 % está conformado por argón y 0.037 % por dióxido de carbono (Tabla I) (Barry 2010).

Tabla I. Composición de la atmósfera seca en los primeros 25 km de altura.

Componente	Símbolo	Volumen % (atmósfera seca)
Nitrógeno	N <sub>2</sub>	78.08
Oxígeno	O <sub>2</sub>	20.95
Argón	Ar	0.93
Dióxido de carbono	CO <sub>2</sub>	0.04

#### 2.1.2. Gases de efecto invernadero

Los gases de efecto invernadero absorben radiación infrarroja, atrapando de este modo calor y provocando el calentamiento global. Los más importantes son: dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), metano (CH<sub>4</sub>), óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) y otras sustancias halogenadas que contienen flúor (EPA 2017a). A pesar de que CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y N<sub>2</sub>O se encuentran naturalmente en la atmósfera, las actividades antropogénicas han cambiado su concentración natural. Desde la era preindustrial (~1750) hasta 2015, sus concentraciones han aumentado globalmente en 40 % (CO<sub>2</sub>), 150 % (CH<sub>4</sub>) y 20 % (N<sub>2</sub>O) (IPCC 2013).

*El dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>)*, es el principal gas de efecto invernadero emitido por las actividades humanas. Se intercambia constantemente entre la atmósfera, el océano y la superficie terrestre, debido a la emisión-absorción de microorganismos, plantas y animales. A pesar de que las emisiones y la eliminación de CO<sub>2</sub> por los procesos



naturales tienden a equilibrarse; las actividades antropogénicas alteran el ciclo del carbono, aumentando su concentración en la atmósfera y modificando los entornos naturales; como bosques, que son un sumidero de este gas. La principal actividad humana que emite CO<sub>2</sub> es la quema de combustibles fósiles (por ejemplo: carbón, gas natural y petróleo) para generar energía (EPA 2017b).

La producción de *metano* ocurre principalmente por la descomposición anaerobia de materia orgánica en sistemas biológicos. Algunos procesos agrícolas como el cultivo de arroz en humedales, la fermentación entérica en los animales y la descomposición de desechos animales emiten CH<sub>4</sub>, al igual que la descomposición de los residuos sólidos municipales. El metano también se emite durante la producción y distribución de gas natural y petróleo, como un subproducto de la minería del carbón y de la combustión incompleta de combustibles fósiles (EPA 2017b).

*El óxido nitroso* se encuentra de manera natural en la atmósfera como parte del ciclo de nitrógeno de la Tierra, y proviene de una gran variedad de fuentes naturales. Sin embargo, las actividades humanas como la agricultura, la combustión de combustibles fósiles, la gestión de aguas residuales y los procesos industriales están aumentando la cantidad de N<sub>2</sub>O en la atmósfera. Las moléculas de óxido nitroso permanecen en la atmósfera durante 114 años (en promedio) antes de ser removidas o destruidas a través de reacciones químicas. El impacto de 1 libra de N<sub>2</sub>O en el calentamiento de la atmósfera es casi 300 veces el de 1 libra de dióxido de carbono (EPA 2017b).

*El ozono* está presente tanto en la estratosfera superior; donde protege a los organismos de los niveles nocivos de la radiación ultravioleta, como en la troposfera, donde es el componente principal del smog. Durante las dos últimas décadas, las emisiones de cloro antropogénico y de halocarburos que contienen bromo, como los cloro fluoro carbonos (CFC), han agotado las concentraciones de ozono estratosférico. El ozono de la troposfera se produce a partir de reacciones químicas de compuestos orgánicos volátiles (incluyendo metano) que se mezclan con óxidos de nitrógeno en presencia de luz solar. Las concentraciones troposféricas de ozono son de corta duración y, por lo tanto, espacialmente variables (EPA 2017b).

*Los gases fluorados*, a diferencia de otros gases de efecto invernadero, no provienen de fuentes naturales y sólo se originan a partir de actividades relacionadas con el hombre. Se emiten a la atmósfera a través de diversos procesos industriales como son la fabricación de aluminio y materiales semiconductores. Estos gases, suelen tener largos tiempos de vida en la atmósfera y en algunos casos, pueden permanecer durante miles de años. Al igual que otros gases de efecto invernadero de larga vida, la mayoría de los gases fluorados están mezclados en la atmósfera, lo cual les permite extenderse por todo el mundo después de su emisión. En general, los gases fluorados son el tipo de gases de efecto invernadero más potente y duradero causado por actividades antropogénicas (EPA 2017a).

### ***2.1.3. Especies reactivas***

Además de los gases de efecto invernadero, importantes especies reactivas gaseosas se producen por los ciclos de azufre (SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S y DMS), nitrógeno (NO y NO<sub>2</sub>) y cloro (Cl<sup>-</sup>). Estas especies juegan un papel importante en la lluvia ácida y en la destrucción de la capa de ozono (Barry 2010).

### ***2.1.4. Aerosol atmosférico***

Además de estar constituida por los gases antes mencionados; la atmósfera también se encuentra conformada por aerosoles. Los efectos de los aerosoles sobre la atmósfera, el clima y la salud pública están entre los temas centrales en la investigación ambiental.

Un aerosol se define generalmente como una mezcla de partículas líquidas o sólidas suspendidas en un gas, con diámetros de partículas en el intervalo de 0.001 a 100 µm (Watson 2002). La concentración, composición y distribución del tamaño de las partículas del aerosol atmosférico son muy variables temporal y espacialmente (Pöschl 2005). Los aerosoles afectan el clima dispersando, absorbiendo, emitiendo radiación y actuando como núcleos de condensación de nubes y hielo (Doughty

2017). La dispersión de la luz del sol puede reducir la visibilidad (neblina) y enrojecer amaneceres y puestas de sol (NASA 2015). Las partículas del aerosol afectan la abundancia y distribución de gases traza atmosféricos por reacciones químicas heterogéneas y otros procesos multifásicos. La composición del aerosol atmosférico depende de varios factores tales como: fuentes de emisión, condiciones geográficas y climáticas y por la reactividad atmosférica (Amador-Muñoz *et al.* 2010). En general, los componentes químicos predominantes de las partículas del aire son sulfatos, nitratos, amonio, sal marina, polvo mineral, metales, compuestos orgánicos y carbono negro o elemental (Pöschl 2005).

El aerosol atmosférico está asociado con el aumento de enfermedades cardiovasculares y enfermedades pulmonares crónicas. Se conocen muchos componentes nocivos del aerosol atmosférico, por ejemplo, hidrocarburos aromáticos policíclicos, donde algunos como el benzo[a]pireno son carcinógenos. Sin embargo, hay muchas incógnitas con respecto a la composición y tamaño de las partículas que más contribuyen a los efectos nocivos en la salud (Smith *et al.* 2009, Brook *et al.* 2010).

## **2.2. Contaminación atmosférica**

La contaminación atmosférica es un problema característico de las grandes ciudades, causado principalmente por el desarrollo urbano, industrial y demográfico; que demanda el uso de bienes y servicios con la consecuente emisión de contaminantes a la atmósfera.

Se denomina contaminación atmosférica a la presencia en el ambiente de cualquier agente (físico, químico o biológico) o bien de una combinación de varios agentes en lugares, formas y concentraciones tales que sean o puedan ser nocivos para la salud, la seguridad o para el bienestar de la población, así mismo que puedan ser perjudiciales para la vida vegetal o animal, o impidan el uso normal de las propiedades y lugares de recreación y goce de los mismos. Estos elementos pueden ser materia o energía (WHO 2017).

Aunque algunos contaminantes del aire son únicamente antropogénicos, muchos otros, incluidos el ozono, las partículas, el dióxido de azufre, el monóxido de carbono, y los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP); también pueden resultar de procesos naturales (IARC 2016).

La composición y los niveles de contaminantes son variables, lo que refleja tanto la diversidad de las fuentes como la influencia de los procesos atmosféricos. Sin embargo, en gran parte del mundo, el transporte, la generación de energía, la industria, la quema de biomasa y la calefacción y cocción domésticas son las fuentes antropogénicas predominantes (Unger *et al.* 2010).

### **2.2.1. Clasificación de los contaminantes atmosféricos**

La Organización Mundial de la Salud (WHO, World Health Organization) sugiere cuatro criterios para clasificar a la contaminación atmosférica (IARC 2016):

#### *I. Fase del contaminante*

Los contaminantes se encuentran en estado gaseoso, líquido o sólido del aerosol atmosférico.

#### *II. Fuente de emisión*

Primaria: Es el resultado de las emisiones directas de los contaminantes al aire.

Secundaria: Resulta de la formación de un contaminante en la atmósfera a partir de la reacción química de precursores emitidos por fuentes de contaminación primaria.

Reemisión: Proviene de contaminantes primarios o secundarios que se depositan en las superficies terrestres o acuáticas de la Tierra, seguidos de una re-emisión a la atmósfera.

### *III. Lugar*

El sitio en el que se lleva a cabo la exposición, por ejemplo, si es en un ambiente abierto o cerrado.

### *IV. Origen*

Procedencia de la emisión del contaminante, por ejemplo, quema de pastizales.

#### **2.2.2. Normas de calidad del aire**

La EPA (Environmental Protection Agency) de los Estados Unidos, establece normas de calidad del aire para proteger la salud pública, incluida la salud de las poblaciones "sensibles", como son las personas con asma, niños y adultos mayores. La EPA también establece límites para proteger el bienestar público. Esto incluye la protección de los ecosistemas, daños a cultivos, vegetación y edificios. La EPA ha establecido normas nacionales de calidad del aire para seis contaminantes atmosféricos comunes, también llamados contaminantes criterio: monóxido de carbono, plomo, ozono, dióxido de nitrógeno, partículas y dióxido de azufre (EPA 2017b).

En México, específicamente en la Zona Metropolitana del Valle de Toluca, la Red Automática de Monitoreo Atmosférico (RAMA), se encarga del monitoreo de la calidad del aire y se centra en los siguientes contaminantes normados (Tabla II):

Gases: O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, CO y SO<sub>2</sub>

Partículas: ≤ 2.5 μm (PM<sub>2.5</sub>), ≤ 10 μm (PM<sub>10</sub>)

Las normas de calidad del aire fijan valores máximos permisibles de concentración de contaminantes, con el propósito de proteger la salud de la población en general y grupos con mayor susceptibilidad. Las normas de calidad del aire se publican por la Secretaría de Salud en el Diario Oficial de la Federación.

La tabla II muestra los contaminantes que se monitorean en la Ciudad de Toluca, así como la concentración y tiempo promedio de exposición para la población en general y para los grupos susceptibles. Además, se muestran los valores límite publicados por la Comisión Federal para la Protección contra Riesgos Sanitarios en las Normas Oficiales Mexicanas (NOM-025-SSA1-2014) de Calidad del Aire Ambiente del 31 de diciembre de 2017.

Tabla II. Normas de Calidad del Aire Vigentes. Tomado de RAMA (2014) y Comisión Federal para la Protección contra Riesgos Sanitarios (2017).

<b>NORMAS DE CALIDAD DEL AIRE VIGENTES</b>			
<b>CONTAMINANTE</b>	<b>Concentración y tiempo promedio de exposición</b>	<b>Para protección de la salud de la población susceptible</b>	<b>Norma Oficial Mexicana</b>
<b>OZONO</b>	0.095 ppm promedio de 1 h	0.070 ppm Promedio móvil de 8 h	0.095 ppm máximo por hora 0.070 ppm Promedio móvil de 8 h
<b>MONÓXIDO DE CARBONO</b>	11 ppm Promedio móvil de 8 h	1 vez al año	11 ppm Promedio móvil de 8 h
<b>PARTÍCULAS SUSPENDIDAS TOTALES</b>	210 µg/m <sup>3</sup> Percentil 98 promedios de 24 h	75 µg/m <sup>3</sup> Media aritmética anual	Derogada
<b>PARTÍCULAS SUSPENDIDAS PM<sub>10</sub></b>	75 µg/m <sup>3</sup> Promedio de 24 h	40 µg/m <sup>3</sup> Media aritmética anual	Exposición aguda: 75 µg/m <sup>3</sup> Exposición crónica: 40 µg/m <sup>3</sup> (promedio anual)
<b>PARTÍCULAS SUSPENDIDAS PM<sub>2.5</sub></b>	45 µg/m <sup>3</sup> Percentil 98 promedio de 24 h	12 µg/m <sup>3</sup> Media aritmética anual	Exposición aguda: 45 µg/m <sup>3</sup> Crónica: 12 µg/m <sup>3</sup> (promedio anual)
<b>DIÓXIDO DE AZUFRE</b>	0.11 ppm Promedio de 24 h 1 vez al año	0.025 ppm Media aritmética anual	Exposición aguda. Promedio de 8 h 0.200 ppm 0.110 ppm Máximo Promedio de 24 h
<b>DIÓXIDO DE NITROGENO</b>	0.21 ppm Promedio de 1 h	1 vez al año	Exposición aguda 0.210 ppm Segundo máximo. Dato horario

Existen contaminantes atmosféricos que en nuestro país no se encuentran regulados; por ejemplo, en la Unión Europea existen normas que regulan los límites de contaminantes como benceno, arsénico, cadmio, níquel y HAP (1 ng/m<sup>3</sup>, expresado como concentración de benzo[a]pireno) (European Commission 2018). Así mismo, en Japón existen estándares para benceno, tricloroetileno, tetracloroetileno, diclorometano y dioxinas (Ministry of the environment Government of Japan 1997).

### ***2.3. Material particulado (PM)***

El material particulado (PM, Particulate Matter) es un contaminante atmosférico que consiste en una mezcla de partículas sólidas ó líquidas que se encuentran en el aire. Algunas partículas como polvo, hollín o humo, son lo suficientemente grandes para verse a simple vista; sin embargo, otras son tan pequeñas que solo pueden detectarse usando un microscopio electrónico (EPA 2016b). Los indicadores utilizados para describir al material particulado relevante para la salud hacen referencia a la concentración de la masa de partículas con diámetro inferior a 10 µm (PM<sub>10</sub>) y de partículas con diámetro menor a 2.5 µm (PM<sub>2.5</sub>) (Figura 1). Los componentes químicos comunes en el material particulado incluyen sulfatos, nitratos, amonio y otros iones inorgánicos tales como sodio, potasio, calcio, magnesio y cloruro, carbono orgánico y elemental, agua ligada a partículas, metales (como cadmio, cobre, níquel, vanadio y zinc) e hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP). Además, en el material particulado se encuentran componentes biológicos como alérgenos y compuestos microbianos (WHO 2013).

El material particulado puede emitirse directamente de fuentes antropogénicas ó naturales (es decir, PM primario) o, bien, formarse en la atmósfera a partir de precursores como compuestos orgánicos volátiles (COVs), amoniaco (NH<sub>3</sub>), óxidos de azufre (SO<sub>x</sub>) y óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) (es decir, PM secundario). El material particulado primario generalmente se origina por combustión (por ejemplo, motores de vehículos) y procesos de alta temperatura (por ejemplo, fundición y soldadura de operaciones industriales), así como por eventos inducidos por el hombre o el viento

que causan la suspensión de partículas (por ejemplo, tráfico y resuspensión del polvo de la calle) (Guevara 2016).

El material particulado secundario se forma por la conversión de gas a partículas en la atmósfera y/o la condensación de compuestos gaseosos en partículas de aerosol preexistentes, principalmente con  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NH}_3$  y COVs, que pueden reaccionar con  $\text{O}_3$ , OH y otras moléculas reactivas que forman aerosoles inorgánicos secundarios (SIA) y aerosoles orgánicos secundarios (Guevara 2016).

Las fuentes naturales pueden presentar gran contribución a las emisiones totales del material particulado. Las fuentes incluidas en esta categoría son: polvo, aerosoles de sal marina, volcanes, partículas de aerosoles biológicos e incendios forestales (Liora *et al.* 2015).

De acuerdo con la EPA de los Estados Unidos (US EPA); la contaminación por partículas proviene de fuentes específicas en función de su tamaño: las partículas finas ( $\text{PM}_{2.5}$ ) provienen de centrales eléctricas, procesos industriales, tubos de escape de vehículos, cocinas de leña e incendios forestales, mientras que las partículas gruesas ( $\text{PM}_{10}$ ) provienen de las operaciones de molienda y trituración, del polvo de las carreteras y de algunas operaciones agrícolas (EPA 2016a).

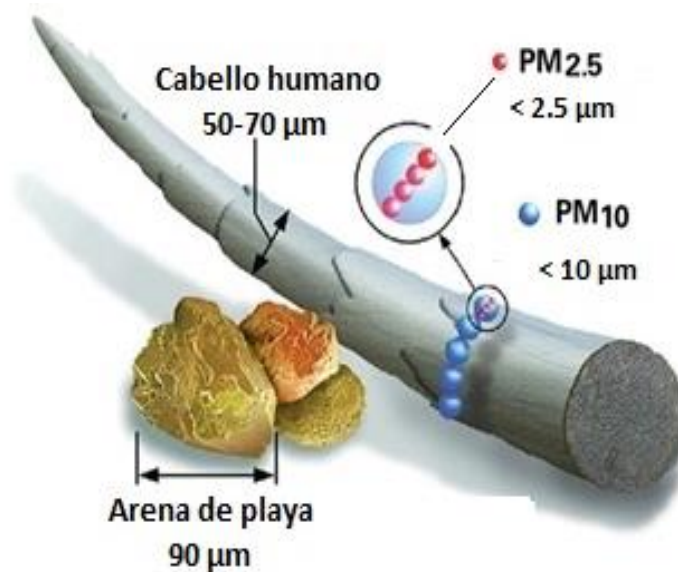


Figura 1. Comparación del tamaño de  $\text{PM}_{2.5}$  y  $\text{PM}_{10}$  contra el diámetro de un cabello humano (Department of Ecology State of Washington, 2015).



La IARC clasificó al material particulado como carcinogénico para humanos (Grupo 1), basado en evidencia suficiente de carcinogenicidad en humanos y animales de experimentación (IARC 2013).

### **2.3.1. PM<sub>2.5</sub>**

#### **2.3.1.1. Efectos de PM<sub>2.5</sub> en la salud**

Las partículas  $\leq 2.5 \mu\text{m}$  (PM<sub>2.5</sub>) se usan frecuentemente como un indicador de la contaminación del aire (Loomis 2014). La importancia en su estudio radica en su asociación con la morbilidad y la mortalidad humana. La IARC (2013) clasificó al material particulado como carcinogénico para humanos dentro del Grupo 1.

Los principales órganos que dañan las PM<sub>2.5</sub> son el pulmón, el cerebro y el corazón, afectando principalmente los sistemas respiratorio, cardiovascular y neurológico. La población más susceptible son los niños menores a 5 años, los adultos mayores y las personas con padecimientos previos (por ejemplo, asma). Los efectos más documentados son la exacerbación de los síntomas y aumento de la necesidad de terapia en asmáticos (Escamilla-Nuñez *et al.* 2008), inflamación de las vías respiratorias, inflamación sistémica (Barraza-Villarreal *et al.* 2008), aumento de muertes a causa de problemas cardiovasculares (Pope 2000, Brook *et al.* 2010, Lanzaco *et al.* 2017) y cáncer de pulmón (WHO 2013).

La composición química de las PM<sub>2.5</sub> es la principal responsable de los efectos en la salud humana. Su contenido tanto inorgánico como orgánico ha sido ampliamente estudiado (Pöschl 2005). La fracción carbonosa es de especial interés por sus efectos sobre el clima, la química atmosférica, la formación de nubes y los efectos en la salud. El carbón negro, por ejemplo, es un forzador del clima que calienta la atmósfera, mientras que el carbón orgánico, aparentemente la enfría (IPCC 2013). La fracción orgánica contiene la familia poliaromática, que es uno de los grupos más importantes relacionados con efectos en la salud humana (Kim *et al.* 2013). Esta familia incluye hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), HAP-oxigenados, nitro-HAP, amino-HAP y compuestos aromáticos heterocíclicos. HAP y nitro-HAP son

potentes agentes mutágenos; y están considerados entre los compuestos orgánicos extraídos más peligrosos debido a sus propiedades carcinógenas. Una de las vías de ingreso principal en humanos es el sistema respiratorio (Amador-Muñoz *et al.* 2011). Muchos componentes del material particulado unidos al carbón negro se consideran actualmente responsables de los efectos sobre la salud, por ejemplo, compuestos orgánicos como los HAP conocidos como carcinógenos y directamente tóxicos para las células, así como metales y sales inorgánicas (WHO 2013).

#### **2.4. Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP)**

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), que son objeto del presente estudio; representan un grupo de compuestos orgánicos con carbón e hidrógeno, ampliamente distribuidos y localizados en ambientes abiertos y cerrados (Das 2014). Los HAP son semivolátiles, altamente lipofílicos, resistentes al calor y a la corrosión y algunos pueden ser considerados fotosensibles, pero también como contaminantes orgánicos persistentes (Kamal *et al.* 2015). Estas propiedades permiten que los HAP se encuentren simultáneamente en la fase particulada y en la fase gaseosa del aerosol atmosférico (Wang *et al.* 2013).

En la atmósfera, la reactividad de los HAP se incrementa cuando se encuentran adsorbidos en la superficie de compuestos inorgánicos o en la superficie exterior de las partículas (Kamal *et al.* 2015). Los HAP pueden transportarse grandes distancias antes de depositarse al suelo o agua, vía húmeda o seca. Los HAP pueden degradarse en productos de larga duración al reaccionar con la luz solar y otras sustancias químicas presentes en el aire, generalmente durante un periodo que dura de días a semanas (ATSDR 2016).

Los HAP de bajo peso molecular (es decir, con 2 y 3 anillos) son más volátiles y se encuentran principalmente en la fase gaseosa. Sin embargo, también se pueden encontrar en la fase particulada a través de la condensación después de la emisión (Kameda 2011). A pesar de que los HAP ligeros son considerados menos tóxicos; son capaces de reaccionar con otros contaminantes como ozono, óxidos de

nitrógeno y dióxido de azufre, para formar nitro, dinitro-HAP y ácidos sulfónicos, donde su toxicidad puede ser más significativa (Park et al. 2001). Los HAP con 3 y 4 anillos se encuentran entre las fases gaseosa y particulada, mientras que los de 5 o más anillos se encuentran en la fase particulada de la atmósfera, debido a su baja presión de vapor (Kim et al. 2013).

La tabla III muestra algunas estructuras de HAP y sus propiedades fisicoquímicas (ATSDR 2005).

Tabla III. Propiedades de los 16 HAP considerados como prioritarios por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (ATSDR 2005)

HAP	Peso Molecular (g · mol <sup>-1</sup> )	Solubilidad en agua (mg · L <sup>-1</sup> )	Presión de Vapor (mmHg)
<b>Naftaleno</b>	128.17	31	8.89x10 <sup>-2</sup>
<b>Acenaftileno</b>	152.20	16.1	2.90x10 <sup>-2</sup>
<b>Acenafteno</b>	154.21	3.8	3.75x10 <sup>-3</sup>
<b>Fluoreno</b>	166.22	1.9	3.24x10 <sup>-3</sup>
<b>Fenantreno</b>	178.23	1.1	6.80x10 <sup>-4</sup>
<b>Antraceno</b>	178.23	0.045	2.55x10 <sup>-5</sup>
<b>Fluoranteno</b>	202.26	0.26	8.13x10 <sup>-6</sup>
<b>Pireno</b>	202.26	0.132	4.25x10 <sup>-6</sup>
<b>Benzo[a]antraceno</b>	228.29	0.011	1.54x10 <sup>-7</sup>
<b>Criseno</b>	228.29	0.0015	7.80x10 <sup>-9</sup>
<b>Benzo[b]fluoranteno</b>	252.32	0.0015	8.06x10 <sup>-8</sup>
<b>Benzo[k]fluoranteno</b>	252.32	0.0008	9.59x10 <sup>-11</sup>
<b>Benzo[a]pireno</b>	252.32	0.0038	4.89x10 <sup>-9</sup>
<b>Dibenzo[a,h]antraceno</b>	278.35	0.0005	2.10x10 <sup>-11</sup>
<b>Indeno[1,2,3-cd]pireno</b>	276.34	0.062	1.40x10 <sup>-10</sup>
<b>Benzo[ghi]perileno</b>	276.34	0.00026	1.00x10 <sup>-10</sup>

#### 2.4.1. Fuentes de emisión de HAP

Los HAP se emiten a la atmósfera principalmente por la combustión incompleta de materia orgánica. Las fuentes de combustión pueden ser naturales o antropogénicas.

Las fuentes naturales incluyen volcanes e incendios forestales; mientras que las fuentes antropogénicas incluyen escape de vehículos, incendios agrícolas programados, centrales eléctricas, plantas de coque, plantas siderúrgicas, fundiciones y otras fuentes industriales (Figura 2). Los HAP tienden a encontrarse en mayores concentraciones en ambientes urbanos que en ambientes rurales, ya que la mayoría de las fuentes de HAP se han encontrado en o cerca de los centros urbanos (Abdel-Shafy y *Mansour* 2016).



Figura 2. Fuentes de emisión de HAP. 1) Agricultura. 2) Industria. 3) Fuentes naturales. 4) Quema de combustibles fósiles. 5) Fuentes domésticas (European Environment Agency 2017).

#### 2.4.1.1. Fuentes antropogénicas

Los HAP provenientes de actividades humanas, tienen dos orígenes: petrogénico (relacionado con petróleo crudo, productos refinados del petróleo y carbón) y pirogénico (relacionado con la combustión incompleta de materia orgánica) (Pies 2008).

Los HAP originados por fuentes petrogénicas, tienen la característica de ser compuestos de bajo peso molecular (respecto a los HAP proveniente de fuentes pirogénicas), conformados por dos o tres anillos aromáticos. En contraste, los HAP

provenientes de fuentes pirogénicas tienen alto peso molecular y constan de 4 a 6 anillos aromáticos (Neff *et al.* 2005, Lorenzi *et al.* 2011, Jaegger-Franco *et al.* 2017).

#### **2.4.1.1.1. Fuentes domésticas**

Las principales fuentes domésticas de HAP que pueden influir en la calidad del aire son la calefacción y la cocción de alimentos; generalmente se asocian con la quema de carbón, petróleo, gas, basura y otras sustancias orgánicas como el tabaco. Todo esto con la finalidad de producir energía (European Commission 2001). La Organización Mundial de la Salud (OMS 2002) estima que más del 75 % de la población en China, India y el sur este de Asia, y entre 50 y 75 % de la población en algunas partes de Sudamérica y África utiliza combustibles sólidos para cocinar (OMS 2002).

#### **2.4.1.1.2. Fuentes móviles**

Las fuentes móviles incluyen la emisión por la quema de combustible en vehículos tales como aviones, barcos, ferrocarriles, automóviles, vehículos todoterreno y maquinaria. La emisión de HAP depende del tipo de motor, la carga y la edad, el tipo y la calidad del combustible (por ejemplo, la aromaticidad), la acumulación de HAP en el aceite lubricante, la combustión del aceite lubricante y el modo de conducción, incluido el arranque en frío y el control de emisiones (Ravindra *et al.* 2008).

Los HAP que han sido reportados en la literatura como marcadores de fuentes móviles (Miguel *et al.* 1998, Ravindra *et al.* 2006, Ravindra *et al.* 2008) son:

- Emisiones de motores de vehículos: benzo[ghi]perileno, coroneno y fenantreno.
- Emisiones de gasolina: principalmente HAP de alto peso molecular, benzo[a]antraceno, benzo[a]pireno, benzo[e]pireno, dibenzo[a,h]antraceno, criseno, coroneno, indeno[1,2,3-cd]pireno, benzo[ghi]perileno.

- Emisiones de diesel: HAP de menor peso molecular como pireno, fluoranteno, fenantreno, naftaleno, acenaftileno, antraceno, benzo[a]antraceno.

Las emisiones de los vehículos producen mayores niveles de partículas en las zonas urbanas y en las carreteras. El material particulado y los HAP pueden derivarse de componentes que no provienen del escape; por ejemplo, emisiones debidas al desgarramiento/desgaste de frenos, neumáticos y embrague, y por abrasión de la superficie de la carretera. Las emisiones provenientes del escape del vehículo contribuyen predominantemente al material particulado fino (Riccio *et al.* 2016)

Los efectos en la salud dependen de la concentración y del tiempo de exposición, es por ello que las poblaciones cercanas a caminos con alto flujo vehicular son más susceptibles a los efectos en la salud relacionados con material particulado (Kam *et al.* 2012).

#### **2.4.1.1.3. Fuentes industriales**

Entre las fuentes industriales más importantes se encuentran las plantas de producción de coque, la producción primaria de aluminio, creosota para la conservación de la madera, incineración de residuos, fabricación de cemento, industrias petroquímicas y relacionadas, fabricación de neumáticos de caucho y producción comercial de calor/electricidad (European Commission 2001).

Los HAP marcadores de fuentes industriales (Khalili *et al.* 1995, Harrison *et al.* 1996, Ravindra *et al.* 2008) son:

- Combustión de carbón: criseno, benzo[k]fluoranteno, antraceno y fluoranteno.
- Hornos de coque: fluoranteno, naftaleno, acenaftileno, fenantreno, fluoreno y antraceno (mayormente HAP de dos y tres anillos).
- Emisiones de incineradores: fenantreno, pireno y fluoranteno.
- Combustión de petróleo: fluoreno, pireno y fluoranteno.

#### **2.4.1.1.4. Fuentes agrícolas**

Las fuentes agrícolas incluyen las siguientes actividades:

- La quema de rastrojos (restos de tallos y hojas que quedan en el terreno tras cortar un cultivo).
- La quema a cielo abierto de pastizales para la eliminación de residuos de cultivos y bosques para la preparación de tierras.
- Quema abierta de maleza, paja, etc.

Todas estas actividades implican la quema de materiales orgánicos bajo condiciones de combustión no óptimas, por lo tanto, se produce una cantidad significativa de HAP (Ravindra *et al.* 2008).

Los principales marcadores de la quema de madera son: fluoranteno, fenantreno, pireno, benzo[a]pireno, y reteno (Ramdahl 1983, Tavendale *et al.* 1997, Yunker *et al.* 2002, Ravindra *et al.* 2006, Ravindra *et al.* 2008).

#### **2.4.1.2. Fuentes naturales**

Los HAP pueden ser sintetizados o formados durante la degradación de la materia vegetativa por ciertas bacterias y algas. Las fuentes de los HAP de origen natural también incluyen: emisiones de incendios forestales, erupciones volcánicas, filtraciones de petróleo y erosión de rocas sedimentarias que contienen hidrocarburos de petróleo (Ravindra *et al.* 2008, Abdel-Shafy y Mansour 2016).

### **2.5. Usos comerciales de HAP**

Los HAP no se sintetizan químicamente para fines industriales, sin embargo, tienen algunos usos comerciales. Se utilizan principalmente como intermediarios en productos farmacéuticos, productos agrícolas, productos fotográficos, plásticos termoestables y materiales lubricantes (Abdel-Shafy y Mansour 2016).

Algunos de los usos de los HAP son (Abdel-Shafy y *Mansour* 2016):

- Acenafteno: fabricación de pigmentos, tintes, plásticos, pesticidas y productos farmacéuticos.
- Antraceno: diluyente para conservantes de la madera y fabricación de tintes y pigmentos.
- Fluoranteno: fabricación de productos agroquímicos, colorantes y productos farmacéuticos.
- Fluoreno: fabricación de productos farmacéuticos, pigmentos, tintes, pesticidas y plásticos termoestables.
- Fenantreno: fabricación de resinas y pesticidas.
- Pireno: fabricación de pigmentos.

Otros HAP pueden estar contenidos en el asfalto utilizado para la construcción de carreteras, además del alquitrán para techos. Además, los productos refinados específicos, de HAP precisos, se utilizan también en el campo de la electrónica, plásticos funcionales y cristales líquidos (Abdel-Shafy y *Mansour* 2016).

## ***2.6. Efectos de los HAP en la salud humana***

Los efectos de los HAP en la salud humana dependen en gran medida del grado de exposición (p.ej: la duración del tiempo de exposición), la concentración de HAP durante la exposición, la toxicidad de los HAP y la vía de exposición. Por ejemplo, por inhalación, ingestión o contacto de la piel (Kim *et al.* 2013).

### ***2.6.1. Efectos a corto plazo (exposición aguda)***

La capacidad de los HAP para causar efectos a corto plazo en la salud humana no es clara. Las exposiciones ocupacionales a niveles elevados de mezclas de contaminantes que contienen HAP han dado como resultado síntomas como irritación de los ojos, náuseas, vómitos, diarrea y confusión; sin embargo, estos



síntomas no pueden atribuirse únicamente a los HAP. Antraceno, benzo[a]pireno y naftaleno, causan reacciones alérgicas en la piel de animales y humanos (Abdel-Shafy y *Mansour* 2016). La exposición ocupacional a los HAP puede ocurrir en los trabajadores que respiran gases de escape (como mecánicos, vendedores ambulantes o conductores de vehículos de motor) y aquellos involucrados en la minería, el trabajo con metales o el refinado de petróleo (Kim *et al.* 2013).

### **2.6.2. Efectos a largo plazo (exposición crónica)**

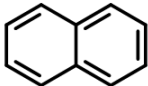
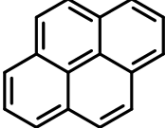
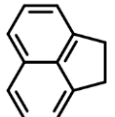
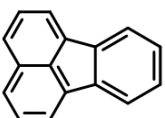
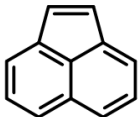
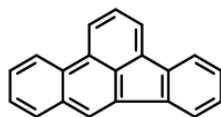
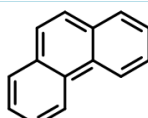
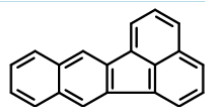
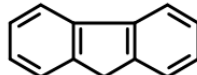
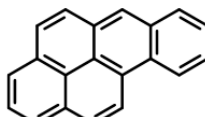
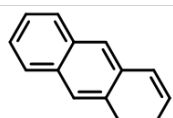
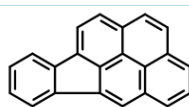
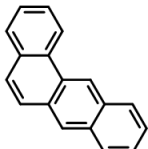
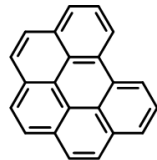
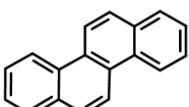
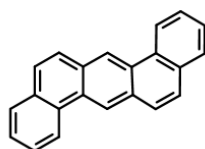
Los efectos en la salud por la exposición prolongada o crónica a los HAP pueden incluir disminución de la función inmune, cataratas, daño renal y hepático (por ejemplo, ictericia), problemas respiratorios, síntomas parecidos al asma y anomalías en la función pulmonar (Abdel-Shafy y *Mansour* 2016). El efecto de salud más significativo que se espera de la exposición por inhalación a los HAP es un riesgo excesivo de cáncer de pulmón (Armstrong *et al.* 2004, Olsson *et al.* 2010). El naftaleno, puede causar la descomposición de los glóbulos rojos si se inhala o se ingiere durante largos periodos de tiempo (Abdel-Shafy y *Mansour* 2016).

### **2.6.3. Carcinogenicidad**

Aunque los HAP no metabolizados pueden tener efectos tóxicos, una de las principales preocupaciones es la capacidad de los metabolitos reactivos, como los epóxidos y los di-hidrodiolos, de algunos HAP para unirse a las proteínas celulares y al ADN. Las interrupciones bioquímicas y la aparición de daño celular conducen a mutaciones, malformaciones del desarrollo, tumores y cáncer (Armstrong *et al.* 2004).

La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US EPA), ha clasificado como prioritarios 16 HAP cuyos nombres y estructura se muestran en la tabla **IV**.

Tabla IV. Estructura química de los 16 HAP considerados como prioritarios por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (Yan *et al.* 2004)

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

A su vez; la IARC (2010), ha clasificado a los HAP de acuerdo con su carcinogenicidad (tabla V).

Tabla V. Clasificación de los HAP por su carcinogenicidad (IARC 2010).

<b>Clasificación</b>	<b>HAP</b>
<b>Grupo 1</b>	Benzo[a]pireno
<b>Grupo 2A</b>	Dibenzo[a,h]antraceno
<b>Grupo 2B</b>	Criseno, indeno[1,2,3-cd]pireno, benzo[a]antraceno, benzo[k]fluoranteno y benzo[b]fluoranteno.
<b>Grupo 3</b>	Acenafteno, antraceno, benzo[ghi]perileno, fluoranteno, fluoreno, fenantreno y pireno

Definición de la IARC (2013) para cada uno de los grupos:

**Grupo 1** (carcinogénico para humanos): Un agente puede colocarse en este grupo cuando la evidencia de carcinogenicidad en humanos no es suficiente, pero se sabe que el agente actúa a través de un mecanismo relevante de carcinogenicidad en experimentación animal y en humanos expuestos.

**Grupo 2A** (probable carcinogénico para humanos): Un agente puede colocarse en esta clasificación cuando la evidencia de carcinogenicidad en humanos es limitada, pero suficiente en animales de experimentación y hay una fuerte certeza de que la carcinogénesis está mediada por un mecanismo que también opera en humanos.

**Grupo 2B** (posiblemente carcinógenos para los seres humanos): Un agente puede colocarse en esta clasificación cuando hay limitada evidencia de carcinogenicidad en humanos e insuficiente de carcinogenicidad en animales de experimentación.

**Grupo 3** (el agente no es clasificable en cuanto a su carcinogenicidad para los seres humanos): Los agentes para los cuales la evidencia de carcinogenicidad es inadecuada en humanos, e insuficiente o limitada en animales de experimentación. Se pueden ubicar en esta categoría cuando existe una fuerte evidencia de que el mecanismo de carcinogenicidad en animales de experimentación no opera en humanos.

Los agentes que no pertenecen a ningún otro grupo también se incluyen en esta categoría.

El Grupo 3 no es una aseveración de no carcinogenicidad o seguridad general. A menudo significa que se necesita más investigación.

### **3. Objetivo**

Comparar el tipo y la concentración de hidrocarburos aromáticos policíclicos en PM<sub>2.5</sub> entre un sitio urbano y otro periurbano de la Ciudad de Toluca.

### **4. Objetivos secundarios**

- Determinar el tipo y la concentración de HAP entre Paseo Tollocan (sitio urbano) y el Instituto Tecnológico de Estudios Superiores de Monterrey (ITESM) (sitio periurbano)
- Comparar las concentraciones de HAP entre los periodos diurno y nocturno
- Determinar la variabilidad temporal de HAP
- Determinar la asociación entre HAP y contaminantes criterio, contaminantes no regulados y parámetros meteorológicos
- Asignar fuentes de emisión

### **5. Hipótesis**

- Se esperan diferencias en el tipo de HAP entre Tollocan e ITESM, así como entre los períodos diurno y nocturno. Los marcadores de la combustión del diésel y gasolina predominarán en Tollocan, mientras que de la quema de biomasa en el ITESM.

## 6. Desarrollo experimental

### 6.1. Acondicionamiento de filtros

La colecta de las  $PM_{2.5}$  se llevó a cabo en filtros de teflón TX40H175 (PALLFLEX) de 47 mm de diámetro. Los filtros se hornearon a  $180^{\circ}C$  durante 96 horas para eliminar impurezas orgánicas y se almacenaron en sobres de papel aluminio previamente horneado a  $180^{\circ}C$  durante 24 horas, hasta el muestreo (figura 3).

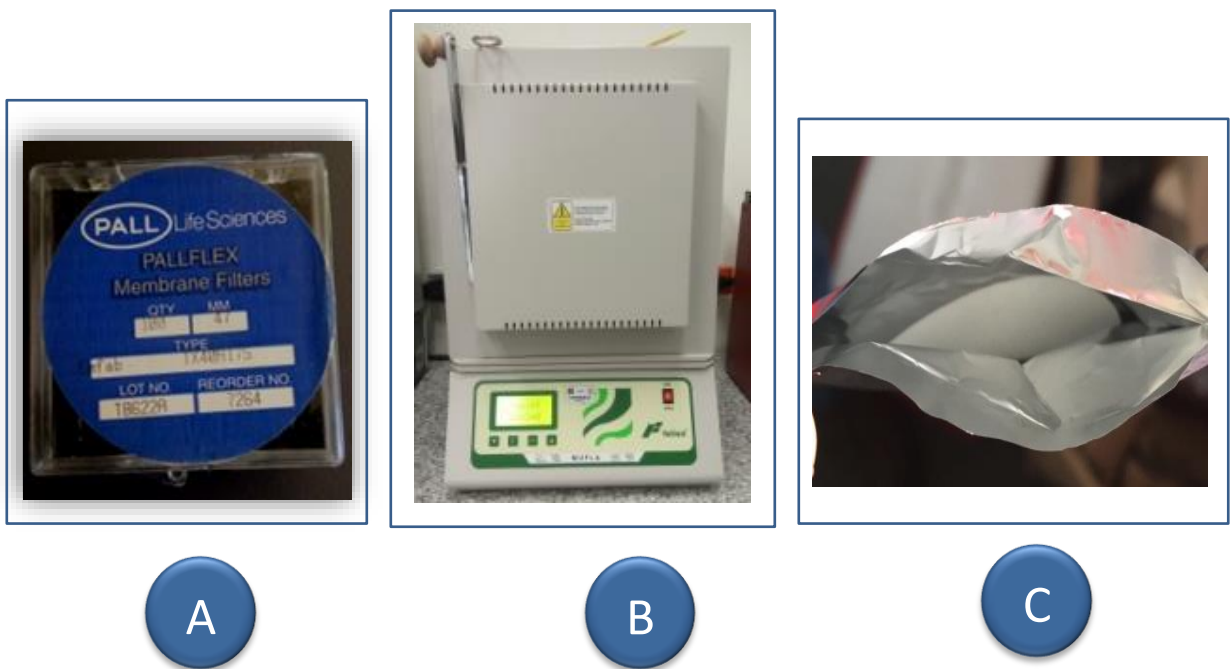


Figura 3. A. Filtros PALLFLEX de 47 mm directos de fábrica, B. mufla para hornear los filtros y C. Filtro preparado para el muestreo.

### 6.2. Muestreo de $PM_{2.5}$

El muestreo se realizó en dos sitios de la Ciudad de Toluca: Paseo Tollocan y el Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey (ITESM). En Paseo Tollocan, se realizaron colectas durante un periodo continuo de 12 horas. Se colectaron 14 muestras durante el periodo diurno (de 7:00 a 19:00 h) y 10 durante el

periodo nocturno (de 19:00 a 7:00 h). En el ITESM las colectas fueron de 24 horas. Se tomaron 26 muestras.

Los muestreos en ambos sitios se llevaron a cabo con un muestreador de partículas de bajo volumen URG 3000-02QA, con un cabezal específico para  $PM_{2.5}$  a flujo de  $16.7 \text{ L min}^{-1}$  (figura 4).



Figura 4. Muestreador de partículas de bajo volumen URG 3000-02QA.

La figura 5 muestra la comparación entre un filtro nuevo y uno con material particulado colectado después de 12 h en Paseo Tollocan durante el periodo nocturno.

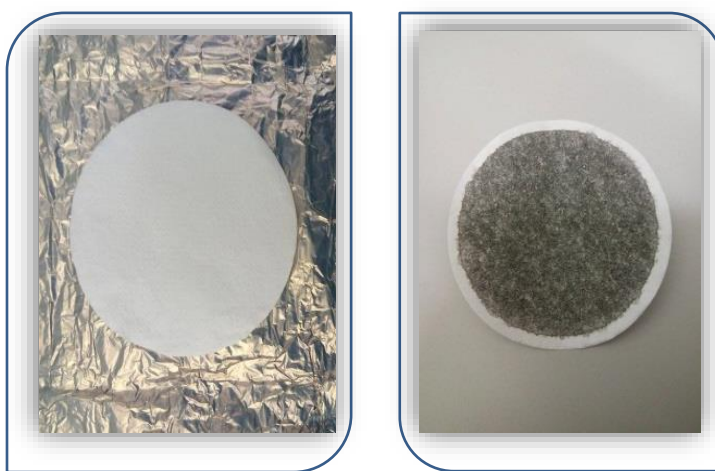


Figura 5. Izquierda: Filtro acondicionado. Derecha: Filtro con  $PM_{2.5}$  colectado en Paseo Tollocan durante 12 horas.



### 6.2.1. Características de los sitios

Se eligió el Instituto Tecnológico de Estudios Superiores de Monterrey como un sitio periurbano a la Ciudad de Toluca. En contraste, avenida Paseo Toluca, representa uno de los ejes viales de mayor importancia y afluencia vehicular para la ciudad de Toluca. En la actualidad, tiene triple función de movilidad: eje de circulación, medio de comunicación o carretera y eje de expansión urbana, así como un importante papel económico. Es una vialidad de cuatro cuerpos, dos centrales de alta velocidad y dos laterales de baja velocidad; por la cual transitan diversos tipos de vehículos particulares, pesados, de carga y de pasajeros. Los dos últimos en los carriles de baja velocidad; además, en el lado norte soporta las vías férreas que dan servicio al sector productivo privado (Hoyos-Castillo *et al.* 2010). La figura 6 muestra la ubicación de ambos sitios.

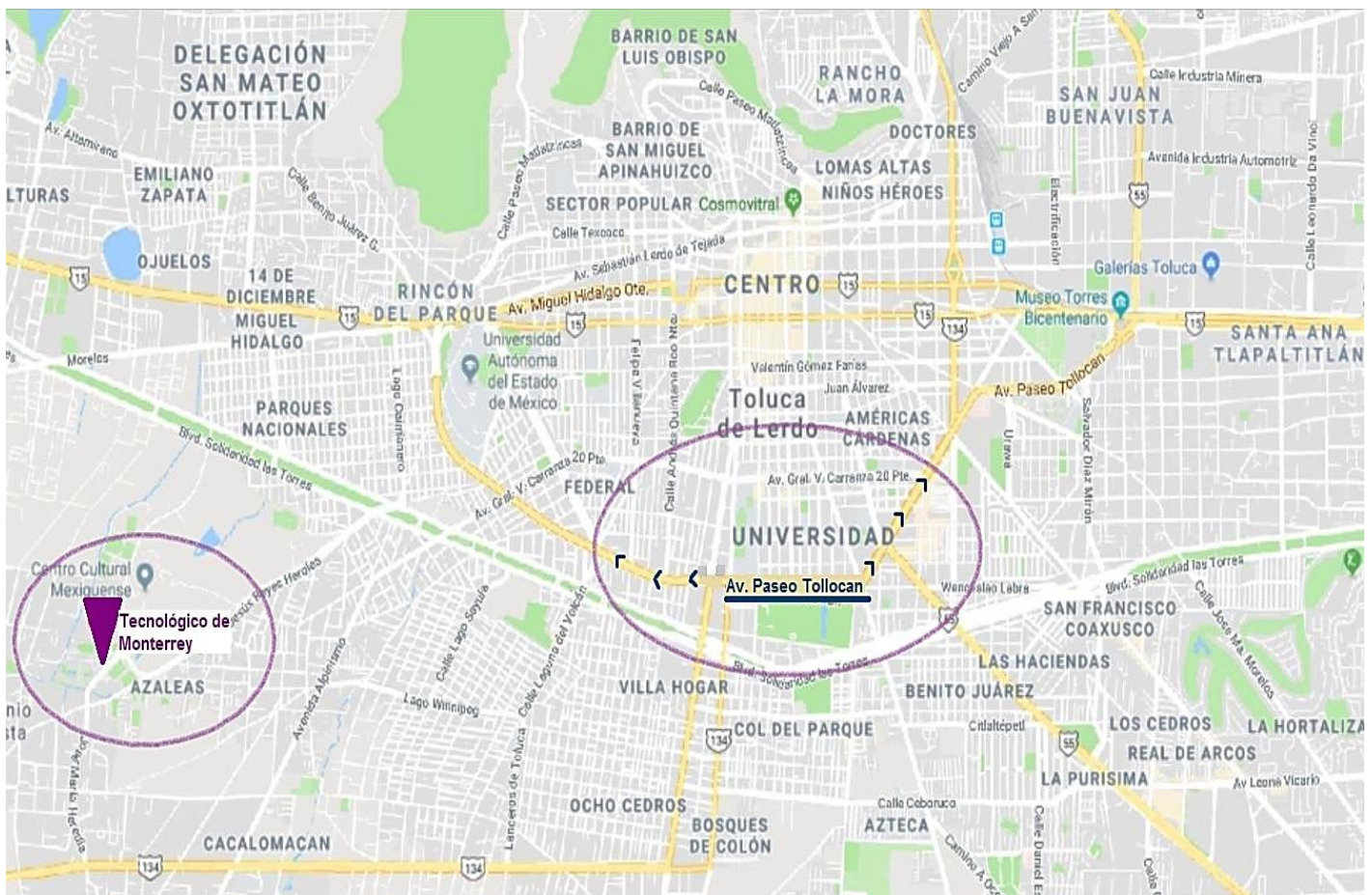


Figura 6. Mapa de Toluca y alrededores (Google 2018).



En Avenida Tollocan, la campaña de medición tuvo una duración de tres semanas, entre el 1 y el 17 de marzo de 2017 (en total se colectaron 24 filtros) (figura 7). En el ITESM, la campaña de medición tuvo una duración de cuatro semanas, del 21 de febrero al 18 de marzo del 2017 (Se colectaron 26 filtros) (figura 8).

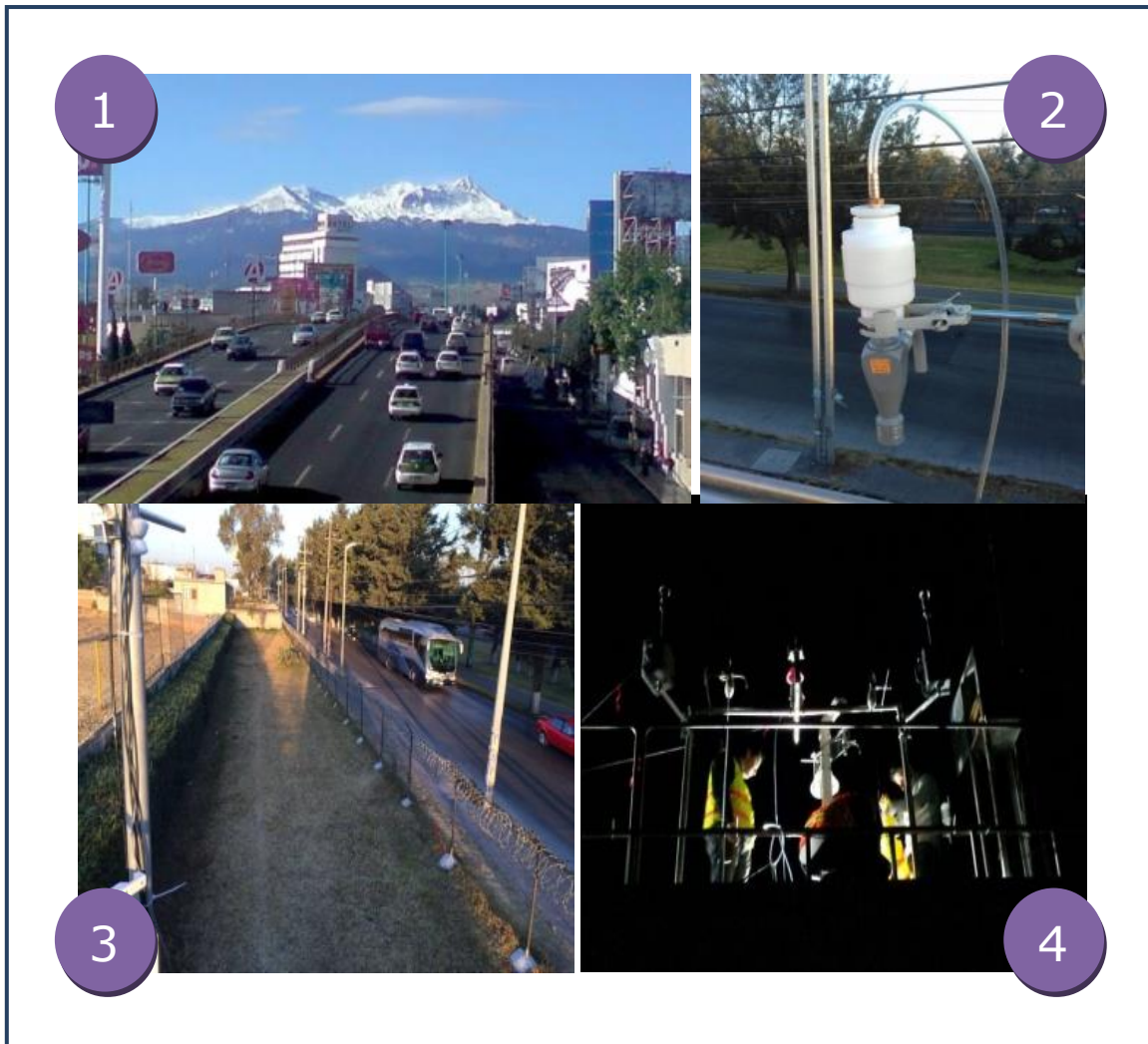


Figura 7. 1) Paseo Tollocan. 2) Cabezal para  $PM_{2.5}$ . 3) Muestreador en Paseo Tollocan. 4) Colecta nocturna.



Figura 8. Muestreo en ITESM

### **6.3. Fortificación de filtros con $PM_{2.5}$**

El análisis por dilución isotópica consiste en mezclar una cantidad conocida de un estándar marcado isotópicamente (denominado trazador o “spike”) con la muestra que se desea analizar.

La cuantificación del analito se realiza comparando su señal con la de un compuesto idéntico marcado isotópicamente, o en su ausencia con uno de similar estructura, masa molecular y con propiedades fisicoquímicas similares (Boden y Reiner 2004, Wnorowski *et al.* 2006).

Asumiendo un equilibrio completo entre el analito y el estándar marcado isotópicamente y conociendo la cantidad que se adicionó a la muestra, se determina

la concentración del analito de interés mediante la relación analito/estándar marcado isotópicamente (Wnorowski *et al.* 2006).

Se utilizó una disolución de 16 HAP-d, para cuantificar los 16 HAP clasificados por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US EPA) como prioritarios y estimar la concentración de los otros 17 HAP que no tenían su correspondiente deuterado, como se muestra en la tabla VI.

Tabla VI. HAP cuantificados y estimados por la disolución de 16 HAP-d

HAP	HAP cuantificados	HAP Estimados
<b>Naftaleno-d8</b>	Naftaleno	
<b>Acenaftileno-d8</b>	Acenaftileno	
<b>Acenafteno-d10</b>	Acenafteno	
<b>Fluoreno-d10</b>	Fluoreno	
<b>Fenantreno-d10</b>	Fenantreno	
<b>Antraceno-d10</b>	Antraceno	2-Metilantraceno 1-Metilantraceno 4,5-Metilenfenantreno 9-Metilantraceno 3,6-Dimetilfenantreno
<b>Fluoranteno-d10</b>	Fluoranteno	9,10-Dimetilantraceno
<b>Pireno-d10</b>	Pireno	Reteno Tripticeno Benzo[a]fluoreno
<b>Benzo[a]antraceno-d12</b>	Benzo[a]antraceno	
<b>Criseno-d12</b>	Criseno	Trifenileno Ciclopenta[c,d]pireno 5-Metilcriseno
<b>Benzo[b]fluoranteno-d12</b>	Benzo[b]fluoranteno	7,12-Dimetilbenzo[a]antraceno
<b>Benzo[k]fluoranteno-d12</b>	Benzo[k]fluoranteno	Benzo[j]fluoranteno Benzo[e]pireno
<b>Benzo[a]pireno-d12</b>	Benzo[a]pireno	Perileno
<b>Dibenzo[a,h]antraceno-d14</b>	Dibenzo[a,h]antraceno	Dibenzo[a,c]antraceno
<b>Indeno[1,2,3-cd]pireno-d12</b>	Indeno[1,2,3-cd]pireno	
<b>Benzo[ghi]perileno-d12</b>	Benzo[ghi]perileno	

La tabla VII muestra los HAP, HAP-deuterados (HAP-d), HAP fluorados (estándares internos, EI); masa molecular ( $\text{g mol}^{-1}$ ), ión principal (subrayado) y secundarios ( $m/z$ ) así como los tiempos de retención (min) de cada compuesto. El análisis se llevó a cabo en un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas.

Tabla VII. Masa molecular, iones característicos y tiempo de retención de HAP, HAP-d y HAP-F analizados

No.	HAP	Abreviatura	Masa molecular ( $\text{g mol}^{-1}$ )	Iones característicos ( $m/z$ )	tr (min)
<b>EI1</b>	1-Fluoronaftaleno		146	<u>146</u> ,120,75	12.170
<b>d-1</b>	Naftaleno-d8	Naf-d8	136	<u>136</u> ,137,68	12.301
<b>1</b>	Naftaleno	Naf	128	<u>128</u> ,129,102	12.402
<b>EI2</b>	4-Fluorobifenilo		172	<u>172</u> ,171,152	17.050
<b>d-2</b>	Acenaftileno-d8	Actil-d8	160	<u>160</u> ,80,161	19.545
<b>2</b>	Acenaftileno	Actil	152	<u>152</u> ,153,126	19.612
<b>d-3</b>	Acenafteno-d10	Acno-d10	164	<u>164</u> ,165,88	20.170
<b>3</b>	Acenafteno	Acno	154	<u>154</u> ,155,153	20.250
<b>d-4</b>	Fluoreno-d10	Fno-d10	176	<u>176</u> ,177,88	22.607
<b>4</b>	Fluoreno	Fno	166	<u>166</u> ,165,167	22.774
<b>EI3</b>	3-Fluorofenantreno		196	<u>196</u> ,98,170	27.510
<b>d-5</b>	Fenantreno-d10	Fen-d10	188	<u>188</u> ,189,94	27.881
<b>5</b>	Fenantreno	Fen	178	<u>178</u> ,179,89	27.992
<b>d-6</b>	Antraceno-d10	Ant-d10	188	<u>188</u> ,189,94	28.103
<b>6</b>	Antraceno	Ant	178	<u>178</u> ,179,89	28.214
<b>7</b>	2-Metilantraceno		192	<u>192</u> ,193,165	30.508
<b>8</b>	1-Metilantraceno		192	<u>192</u> ,193,165	30.785
<b>9</b>	4,5-Metilenfenantreno		190	<u>190</u> ,189,191	31.062
<b>10</b>	9-Metilantraceno		192	<u>192</u> ,193,165	31.928
<b>11</b>	3,6-Dimetilfenantreno		206	<u>206</u> ,207,189	32.067
<b>d-7</b>	Fluoranteno-d10	Flt-d10	212	<u>212</u> ,213,106	34.098
<b>12</b>	Fluoranteno	Flt	202	<u>202</u> ,203,101	34.202
<b>EI4</b>	1-Fluoropireno		220	<u>220</u> ,110,91	35.120
<b>13</b>	9,10-Dimetilantraceno		206	<u>206</u> ,207,189	35.488
<b>d-8</b>	Pireno-d10	Pir-d10	212	<u>212</u> ,213,106	35.488
<b>14</b>	Pireno	Pir	202	<u>202</u> ,203,101	35.593

Tabla VII. Continuación

<b>15</b>	Reteno	Ret	219	<u>219,234,235</u>	35.697
<b>16</b>	Tripticeno		254	<u>254,253,255</u>	36.262
<b>17</b>	Benzo[a]fluoreno		216	<u>216,217,108</u>	36.884
<b>E15</b>	3-Fluorocriseno		246	<u>246,123,91</u>	41.400
<b>d-9</b>	Benzo[a]antraceno-d12	BaA-d12	240	<u>240,120,241</u>	41.469
<b>18</b>	Benzo[a]antraceno	BaA	228	<u>228,229,114</u>	41.588
<b>d-10</b>	Criseno-d12	Cris-d12	240	<u>240,120,241</u>	41.788
<b>19</b>	Trifenileno		228	<u>228,229,114</u>	42.198
<b>20</b>	Criseno	Cris	228	<u>228,229,114</u>	41.907
<b>21</b>	Ciclopenta[cd]pireno		226	<u>226,227,113</u>	41.931
<b>22</b>	5-Metilcriseno		242	<u>242,243,215</u>	43.515
<b>E16</b>	9-Fluorobenzo[k]fluoranteno		270	<u>270,135</u>	45.640
<b>d-11</b>	Benzo[b]fluoranteno-d12	BbF-d12	264	<u>264,132,265</u>	45.753
<b>23</b>	Benzo[b]fluoranteno	BbF	252	<u>252,253,126</u>	45.862
<b>d-12</b>	Benzo[k]fluoranteno-d12	BkF-d12	264	<u>264,132,265</u>	45.862
<b>24</b>	Benzo[k]fluoranteno	BkF	252	<u>252,253,126</u>	45.971
<b>25</b>	7,12-Dimetilbenzo[a]antraceno		256	<u>256,241,239</u>	46.003
<b>26</b>	Benzo[j]fluoranteno		252	<u>252,253,126</u>	46.026
<b>27</b>	Benzo[e]pireno		252	<u>252,253,126</u>	47.336
<b>d-13</b>	Benzo[a]pireno-d12	BaP-d12	264	<u>264,132,265</u>	47.499
<b>28</b>	Benzo[a]pireno	BaP	252	<u>252,253,126</u>	47.609
<b>29</b>	Perileno		252	<u>252,253,126</u>	48.413
<b>d-14</b>	Dibenzo[a,h]antraceno-d14	DahA-d14	292	<u>292,293,146</u>	53.114
<b>30</b>	Dibenzo[a,h]antraceno	DahA	278	<u>278,279,139</u>	53.259
<b>31</b>	Dibenzo[a,c]antraceno		278	<u>278,279,139</u>	53.320
<b>d-15</b>	Indeno[1,2,3-cd]pireno-d12	Ind-d12	288	<u>288,289,144</u>	53.357
<b>32</b>	Indeno[1,2,3-cd]pireno	Ind	276	<u>276,277,138</u>	53.478
<b>d-16</b>	Benzo[ghi]perileno-d12	BghiP-d12	288	<u>288,289,144</u>	54.454
<b>33</b>	Benzo[ghi]perileno	BghiP	276	<u>276,277,138</u>	54.626
<b>34</b>	Dibenzo[a,e]pireno		302	<u>302,301,150</u>	55.214
<b>35</b>	Coroneno		300	<u>300,301,151</u>	55.984
<b>36</b>	Dibenzo[a,l]pireno		302	<u>302,301,150</u>	56.541



Los filtros con PM<sub>2.5</sub> colectados en avenida Tollocan, se fortificaron con 20 ng en 200 µL de una dilución isotópica de 16 HAP-d. Los filtros colectados en el ITESM se fortificaron con 10 ng en 100 µL de la misma disolución isotópica; para este sitio, se utilizó únicamente la mitad de cada filtro. En ambos casos, los filtros fortificados se dejaron en contacto con los HAP-d durante 24 h a -5 °C (figura 9).



Figura 9. Fortificación de PM<sub>2.5</sub> con una disolución isotópica de 16 HAP-d.

#### 6.4. Extracción

La extracción se llevó a cabo en una celda de extracción a microescala patentada por Amador-Muñoz *et al.* (2014a). Este dispositivo permite extraer, filtrar, coleccionar y evaporar el disolvente en línea; reduciendo la manipulación de la muestra, el consumo de disolvente y la generación de residuos. Además, minimiza el tiempo de extracción y el uso de energía. Cumpliendo con algunas recomendaciones de la química verde.

La figura 10 ilustra los componentes de la celda. Su diseño consiste en una celda de vidrio a microescala (1) que contiene la muestra y el disolvente; en la parte inferior

se conecta un filtro de PTFE (2) (Politetrafluoroetileno, comercialmente conocido como teflón) y una válvula de contención rotatoria de teflón (3), en la parte superior, se encuentra conectada a un condensador (4) que impide la pérdida del analito por evaporación. La celda se encuentra protegida con una chaqueta de vidrio (5). Todos los componentes se sumergen en un baño ultrasónico (6) con temperatura y potencia ultrasónica controladas (Amador-Muñoz *et al.* 2014a).

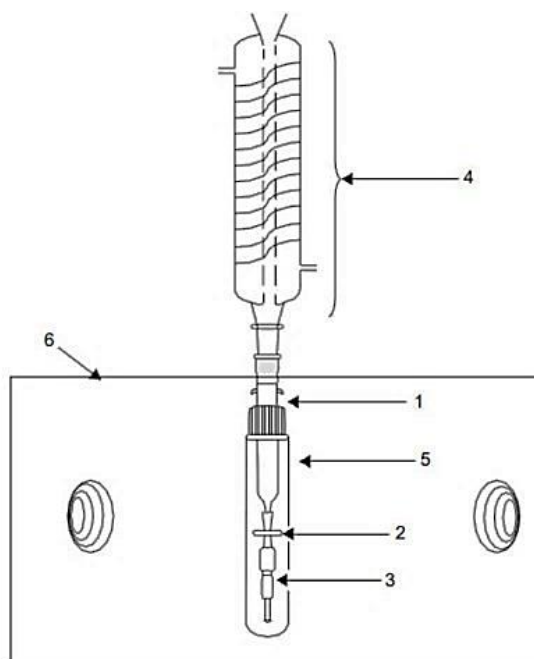


Figura 10. Esquema de la celda de extracción a micro-escala asistida por ultrasonido (UAE-MS).  
1.Celda micro-escala, 2.Filtro, 3.Válvula, 4.Condensador, 5.Chaqueta de vidrio, 6.Baño ultrasónico.

Al finalizar con el proceso de extracción, la válvula se abre y se colecta el extracto orgánico en un vial, empleando vacío.

#### **6.4.1. Condiciones de extracción**

La tabla VIII contiene las condiciones del proceso de extracción. Las muestras correspondientes a Av. Paseo Tolloca fueron las primeras en colectarse y extraerse; sin embargo, al momento de su arribo al laboratorio, aún no se contaban con las

mejores condiciones de extracción. En cambio, las muestras del ITESM fueron extraídas con las condiciones óptimas sugeridas por un diseño de experimentos factorial 2<sup>3</sup> centrado llevado a cabo en el laboratorio (Diosdado-Martínez, *en prep*).

Tabla VIII. Condiciones de extracción de HAP de las PM<sub>2.5</sub>

	<b>Condiciones no óptimas (Av. Paseo Tollocan)</b>	<b>Condiciones óptimas (ITESM)</b>
<b>Volumen de disolvente (Diclorometano)</b>	5 mL	5 mL
<b>Temperatura</b>	30 °C	30 °C
<b>Potencia</b>	80 % (37 Hz)	40 % (37 Hz)
<b>Tiempo</b>	5 min	15 min

### **6.5. Evaporación del disolvente**

El exceso de disolvente se eliminó mediante un sistema de evaporación “Baffled Liner System (BLS)”, también patentado (Figura 11) (Amador-Muñoz *et al.* 2014b). El sistema consta de un vial (1) con una tapa que tiene dos orificios, en uno de ellos se introduce una cánula por donde fluye un suave flujo de nitrógeno (2) y en el otro, se coloca un “liner” cromatográfico con múltiples deflexiones (3). El nitrógeno entra en el vial hasta alcanzar la superficie del disolvente, provocando que se evapore y se dirija hacia el “liner”. Durante este proceso algunos compuestos orgánicos podrían evaporarse junto con el disolvente; sin embargo, a causa de la temperatura generada por el flujo de nitrógeno y a las deflexiones del “liner”, los compuestos orgánicos se condensan y se adhieren a las paredes internas del “liner”. Al obtener el volumen deseado, se detiene el flujo de nitrógeno y el “liner” se enjuaga con gotas de disolvente para finalmente ajustar el volumen del extracto y realizar el análisis por cromatografía de gases-espectrometría de masas.



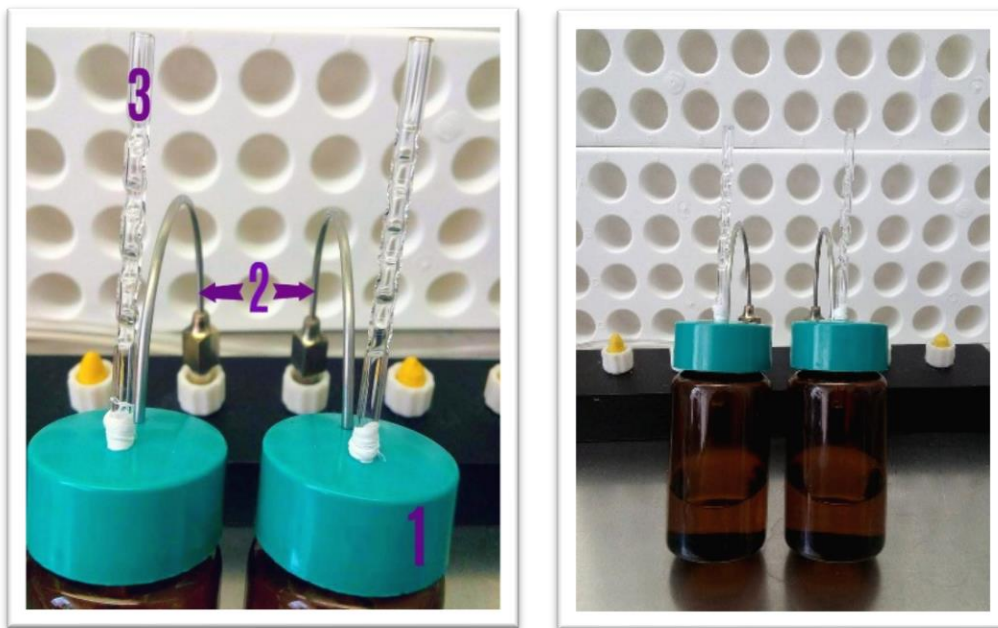


Figura 11. Sistema de evaporación “Baffled liner system (BLS)”. 1.Contenedor del extracto orgánico, 2.Tubería con flujo de nitrógeno, 3.Baffled Liner.

Los extractos orgánicos correspondientes a las muestras de  $PM_{2.5}$  colectadas en avenida Tollocan, se ajustaron a un volumen de 200  $\mu\text{L}$ . Se añadieron 20  $\mu\text{L}$  de estándar interno de fluorados, para un volumen final de 220  $\mu\text{L}$ . Los extractos orgánicos del ITESM se redujeron a 100  $\mu\text{L}$ , se añadieron 20  $\mu\text{L}$  de estándar interno de fluorados, para un volumen final de 120  $\mu\text{L}$ .

Finalmente, los extractos se inyectaron en un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas.

### **6.6. Curvas de calibración de HAP**

Se construyeron curvas de calibración de los 16 HAP clasificados como prioritarios por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US EPA) únicamente para demostrar que las concentraciones de HAP deuterados adicionados a las muestras, se encontraban en el intervalo lineal de trabajo. Las curvas de calibración se utilizaron únicamente para calificar al cromatógrafo de gases acoplado a espectrometría de masas. Las curvas de calibración se construyeron con siete

niveles de calibración: 6, 15, 31, 63, 125, 250 y 500 pg  $\mu\text{L}^{-1}$ . En el apéndice A se detalla la preparación de las curvas de calibración. Cada nivel se inyectó por duplicado. Se calculó la pendiente y el intercepto ponderados (Miller y Miller 2002).

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

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

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

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

Donde:

LD = Límite de detección

LC = Límite de cuantificación

$\alpha$  = Ordenada ponderada al origen instrumental calculada con las áreas relativas de HAP/HAP fluorados

$S_{(y/x)}$  = Estimador de los errores aleatorios en la dirección “y”

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

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

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

Donde:

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

### 6.7. Análisis instrumental

El análisis de los HAP se hizo en un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas (Agilent Technologies 6890/5973N). Las tablas IX y X muestran las condiciones de operación del equipo.

Tabla IX. Condiciones de operación del cromatógrafo de gases

	Condiciones
<b>Inyector</b>	Inyector de vaporización con temperatura programable (PTV). Temperatura 310 °C, volumen: 2 $\mu$ L (ITESM), 1 $\mu$ L (Tollocan). Modo sin división (splitless).
<b>Columna cromatográfica</b>	Tubo abierto DB-35MS marca J&W Scientific. Dimensiones: 60 m x 0.25 mm x 0.25 $\mu$ m. No. Serie: USN440816H
<b>Fase móvil</b>	Helio grado cromatográfico (Infra), pureza 99.997 % con flujo de 1.2 mL/min.
<b>Horno</b>	Temperatura inicial 40 °C durante 1 min, primer incremento a 110 °C con tasa 50 °C min <sup>-1</sup> , segundo incremento a 303 °C una tasa de 5 °C min <sup>-1</sup> , Incremento a 335 °C durante 17.4 min con tasa de 20 °C. Tiempo de corrida: 60 min.
<b>Línea de transferencia</b>	300 °C

Tabla X. Condiciones de operación del espectrómetro de masas

	Condiciones
<b>Ionización</b>	Electrónica a 70 eV
<b>Fuente de ionización</b>	230°C

Tabla X. Continuación

<b>Cuadrupolo</b>	150 °C
<b>Filamento</b>	No. 1 encendido a 6 min del inicio de la corrida (solvent delay).
<b>Modo de adquisición</b>	Monitoreo de iones seleccionados "SIM" Tollocan: 7 grupos con 157 iones (HAPs+Ftal); ITESM: 7 grupos con 201 iones (HAPs, Ftalatos y alcanos).

### **6.8. Determinación de la eficiencia y exactitud del método para la recuperación de HAP y HAP-d en PM<sub>2.5</sub>**

La eficiencia del método analítico se evaluó considerando el área relativa del HAP-d/HAP-F de las muestras fortificadas y extraídas, entre el área relativa HAP-d/HAP-F de la referencia.

La exactitud del método se evaluó utilizando material de referencia certificado del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST): Urban Dust SRM 1649b (National Institute of Standards & Technology 2016). Se pesaron 2.5, 5, 10, 15, 20 y 25 mg. Este material fue procesado con las dos condiciones de extracción indicadas en la Tabla IX.

Los HAP fluorados sirvieron como estándares internos de los HAP posteriores a su elución, de acuerdo con la tabla VII. La eficiencia de la extracción se calculó aplicando la ecuación 5.

$$\% \text{ Eficiencia} = \frac{Ar_{fort}}{Ar_{ref}} * 100 \quad \text{Ecuación (5)}$$

Donde:

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

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

El sesgo y la exactitud del método de extracción se evaluaron aplicando las ecuaciones 6 y 7

$$\text{Exactitud (\%)} = \frac{\text{Valor certificado} - \text{valor obtenido}}{\text{valor certificado}} * 100 \quad \text{Ecuación (6)}$$

Valor certificado: Concentración de HAP en el Certificado del NIST SRM1649b, mg/Kg

Valor obtenido: Concentración de HAP en este estudio, aplicando la CEMAUF, mg/Kg

$$\text{Sesgo (\%)} = 100 - \text{Exactitud} \quad \text{Ecuación (7)}$$

### **6.9. Determinación de HAP en PM<sub>2.5</sub> por Cromatografía de Gases/Espectrometría de Masas**

Para la identificación de los HAP en los extractos orgánicos de las PM<sub>2.5</sub>, se consideraron los tiempos de retención absolutos del pico base, que en el caso de los HAP, generalmente es del ion molecular, y dos iones secundarios. El orden de elución se muestra en la tabla VII.

La cuantificación de HAP por el método de dilución isotópica se llevó a cabo relacionando el área de cada HAP y de su HAP-d correspondiente. Este mismo procedimiento se utilizó para estimar la concentración de los otros 17 HAP que no tenían su correspondiente deuterado, como se muestra en la tabla VI. Debido a que cada muestra se inyectó por duplicado, se calcularon coeficientes de variación de las áreas relativas de cada HAP con su correspondiente HAP-d (Tabla VII). Para descartar falsos positivos o errores en el análisis cuantitativo, se estableció una variación máxima del 15 % (valor establecido por la experiencia del laboratorio) en los coeficientes de variación. La concentración de los HAP en las PM<sub>2.5</sub> se calculó utilizando la ecuación 8.

$$\text{HAP} = \left[ \frac{A_{\text{HAP}}}{A_{\text{HAP-d}}} * M_{\text{HAP-d}} - \text{Blanco} \right] * \frac{1}{V_{\text{aire}}} \quad \text{Ecuación (8)}$$

Donde:

HAP = Concentración del HAP en el aire,  $\text{pg m}^{-3}$

$A_{\text{HAP}}$  = Área del HAP en el volumen inyectado del extracto orgánico

$A_{\text{HAP-d}}$  = Área del HAP-d en el volumen inyectado del extracto orgánico

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

Blanco = Masa del HAP en el filtro blanco, pg

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

### **6.10. Parámetros meteorológicos y contaminantes atmosféricos**

Además de coleccionar los filtros con  $\text{PM}_{2.5}$ , durante el muestreo se obtuvieron datos meteorológicos (por hora): dirección y velocidad del viento, presión atmosférica y temperatura, así como concentraciones de los contaminantes atmosféricos (por hora): ozono ( $\text{O}_3$ ), monóxido de carbono (CO) (indicador de combustión de gasolina), óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ), monóxido de nitrógeno (NO), dióxido de nitrógeno ( $\text{NO}_2$ ) y carbono negro (CN); indicadores de combustión de diésel. Se calcularon el promedio y las medianas de los días de muestreo para ambos sitios.

### **6.11. Análisis estadístico**

El análisis estadístico se realizó con el programa STATISTICA 12.5 (Dell, OK, EUA). Se utilizó estadística no paramétrica ya que es libre de distribución y el número de observaciones era reducido. Se utilizó U de Mann-Whitney para comparar medianas. Se empleó la prueba de rangos ordenados de Spearman (medida de la asociación entre dos variables) para observar correlaciones entre HAP, contaminantes atmosféricos y parámetros meteorológicos.

## 7. Resultados y discusión

### 7.1. Parámetros de calidad

#### 7.1.1. Identificación de HAP por el método de dilución isotópica y Cromatografía de gases/Espectrometría de Masas

La figura 12 muestra seis iones seleccionados (tomados como ejemplo) de la referencia a 10 pg/μL de HAP-d. El tiempo de elución, los iones considerados para la identificación de cada compuesto y las abreviaturas correspondientes a cada HAP se indican en la tabla VII.

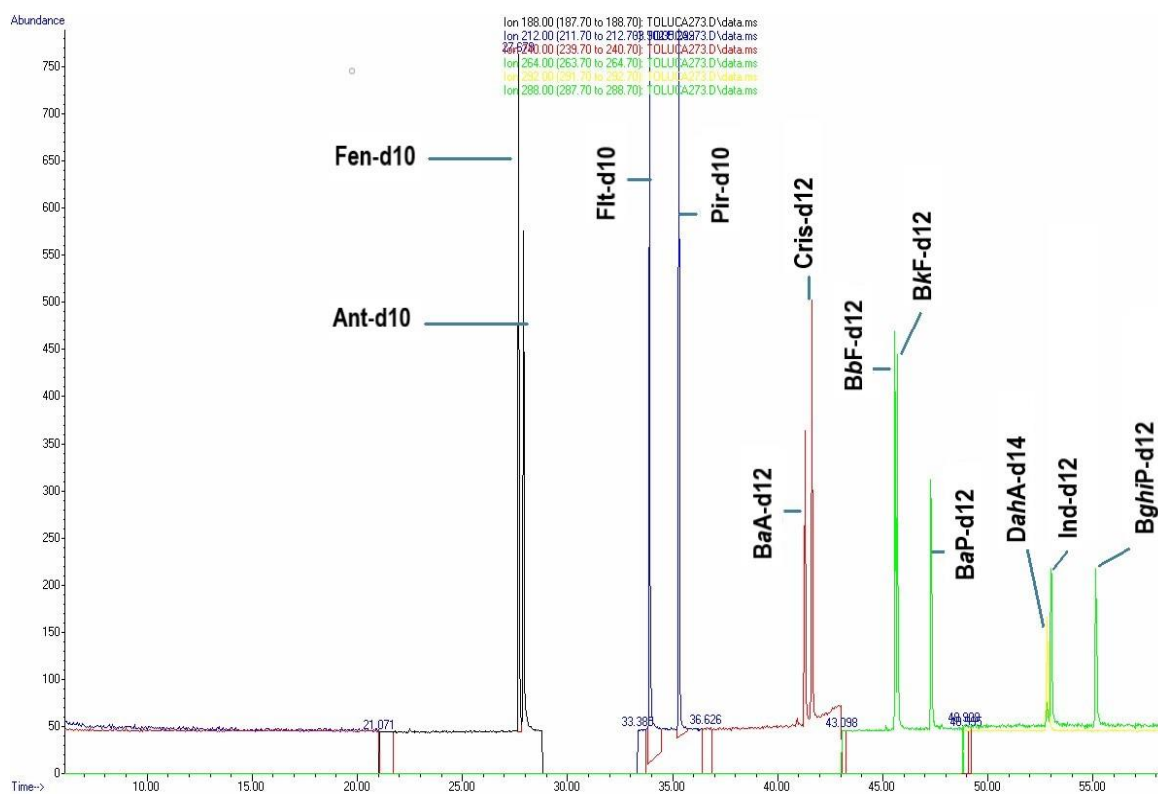


Figura 12. Cromatograma de los iones seleccionados del estándar de HAP-d a 10 pg/μL.

#### 7.1.2. Curvas de calibración de HAP

La tabla XI muestra los valores del modelo de regresión lineal para las curvas de calibración de los 16 HAP. En el intervalo de 6 a 500 pg/μL todos fueron lineales; con ello se demuestra que la masa de 100 pg/μL con la que se fortificaron los filtros de

ambos sitios (ITESM: 10 ng en 100  $\mu$ L, Tollocan: 20 ng en 200  $\mu$ L) fue adecuada para el modelo cuantitativo de HAP. Los límites de detección del CG-EM oscilaron entre 0.4 y 14.5  $\text{pg}/\mu\text{L}$ , mientras que los límites de cuantificación variaron entre 1.2 y 48.5  $\text{pg}/\mu\text{L}$ . La figura **13** muestra las gráficas del modelo de regresión lineal de algunos HAP y sus coeficientes de determinación.

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

No.	HAP	Pendiente ponderada	Ordenada ponderada	r	r <sup>2</sup>	LD $\text{pg}/\mu\text{L}$	LC $\text{pg}/\mu\text{L}$
1	Naftaleno	0.7	0.04	0.993	0.985	0.4	1.2
2	Acenaftileno	1.2	-0.16	0.998	0.996	14.5	48.5
3	Acenafteno	1.0	0.12	0.999	0.999	7.9	26.3
4	Fluoreno	0.8	-0.02	0.999	0.998	5.1	16.9
5	Fenantreno	0.9	0.00	0.999	0.998	4.3	14.3
6	Antraceno	0.7	0.02	0.999	0.998	9.6	31.8
7	Fluoranteno	1.0	0.01	0.999	0.999	1.4	4.6
8	Pireno	1.0	0.08	0.999	0.999	11.6	38.6
9	Benzo[a]antraceno	0.9	-0.01	0.999	0.998	12.6	42.1
10	Criseno	1.2	-0.04	0.999	0.999	1.4	4.8
11	Benzo[b]fluoranteno	2.1	0.05	0.999	0.998	9.0	29.9
12	Benzo[k]fluoranteno	1.8	0.03	0.999	0.999	3.3	11.1
13	Benzo[a]pireno	2.1	0.05	0.999	0.998	9.0	29.9
14	Dibenzo[a,h]antraceno	1.2	0.01	0.999	0.999	2.1	7.0
15	Indeno[1,2,3-cd]pireno	1.4	0.03	0.999	0.999	4.1	13.8
16	Benzo[ghi]perileno	1.5	0.23	0.999	0.999	8.5	28.2



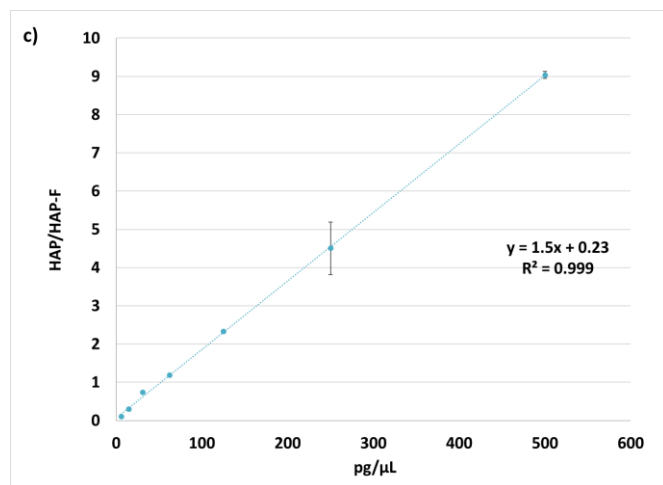
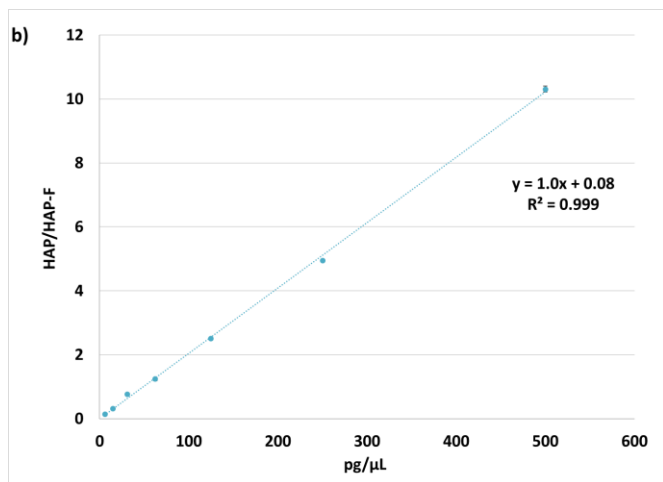
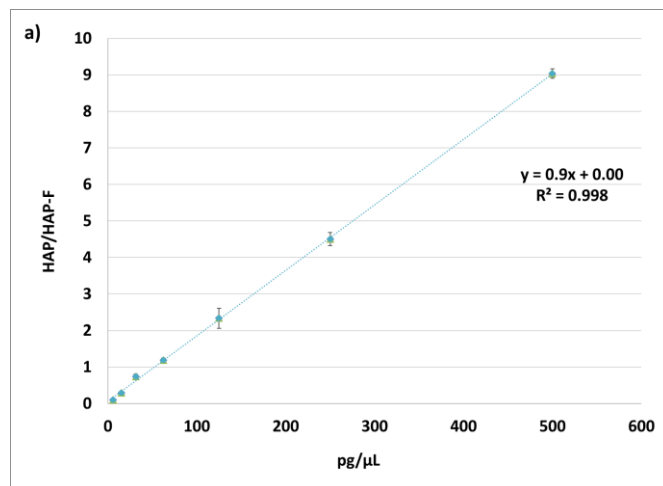


Figura 13. Modelos de regresión lineal para: a) fenantreno (3 anillos), b) pireno (4 anillos) y c) benzo[ghi]perileno (6 anillos) (tomados como ejemplo) obtenidos de las curvas de calibración. Técnica: Cromatografía de gases/Espectrometría de masas. Ecuación de la recta  $y=mx+b$ ,  $r^2$ : coeficiente de determinación.

### 7.1.3. Eficiencia y exactitud del método para la recuperación de HAP y HAP-d en PM<sub>2.5</sub>

#### 7.1.3.1. Eficiencia del método

La figura 14 muestra los porcentajes de recuperación para los HAP deuterados empleando las condiciones descritas en la tabla VIII. Condiciones no óptimas para las muestras de Tollocan: CEMAUF, 30°C, 15 min, 40 % a 37 Hz y condiciones óptimas para las muestras del ITESM: CEMAUF, 30°C, 5 min, 80 % a 37 Hz.

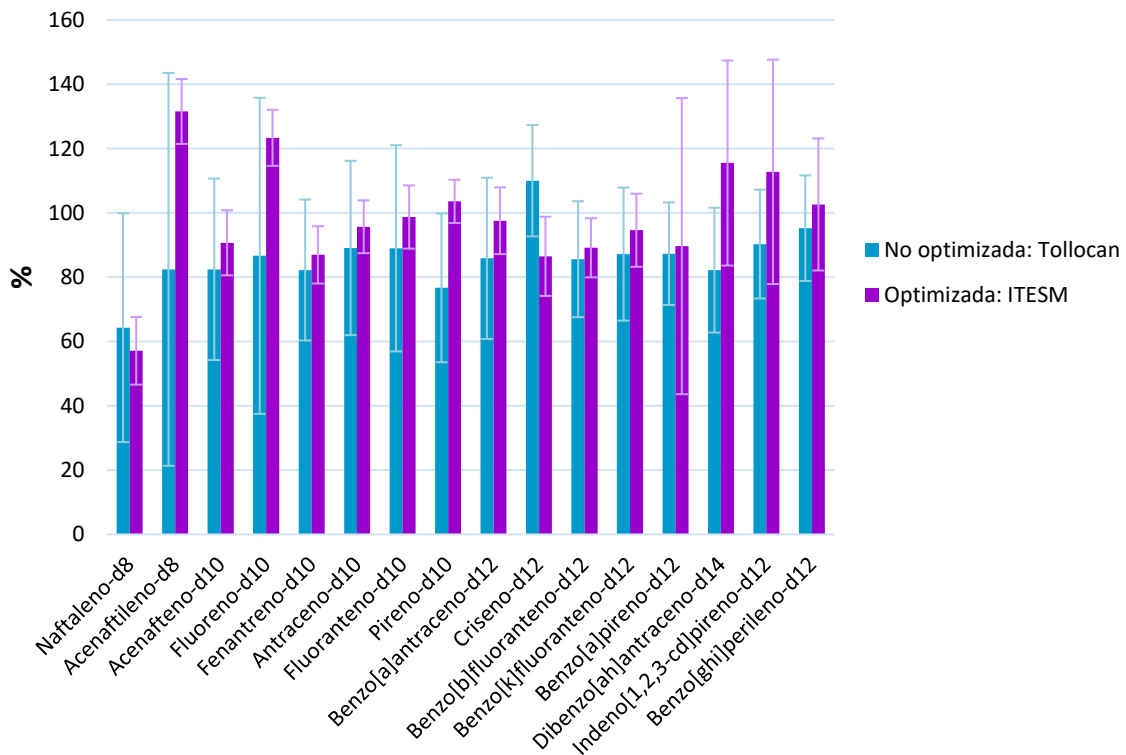


Figura 14. Porcentajes de recuperación de las muestras extraídas con las dos condiciones empleadas para la extracción de HAP de las PM<sub>2.5</sub> en dos sitios de Toluca.

La tabla XII, muestra los porcentajes de recuperación promedio, sus desviaciones estándar y los coeficientes de variación de los HAP-d en Tollocan y en ITESM. En Tollocan (condiciones no optimizadas) se obtuvieron recuperaciones entre  $77 \pm 7$  % y  $110 \pm 12$  % (excepto naftaleno), mientras que en el ITESM (condiciones optimizadas) se recuperaron entre  $87 \pm 17$  y  $132 \pm 61$  % (excepto naftaleno). El

método por CEMAUF no es eficiente para recuperar naftaleno. Los porcentajes de recuperación mayores al 100 % indican que el método no es selectivo para algunos compuestos.

Tabla XII. Porcentajes de recuperación promedio, desviación estándar y coeficientes de variación de HAP-d en ambos sitios. N=25 en Tollocan, N=26 en ITESM.

	TOLLOCAN			ITESM		
	Promedio	DE	%CV	Promedio	DE	%CV
Naftaleno-d8	64	11	16	57	36	62
Acenaftileno-d8	82	10	12	132	61	46
Acenafteno-d10	82	10	12	91	28	31
Fluoreno-d10	87	9	10	123	49	40
Fenantreno-d10	82	9	11	87	22	25
Antraceno-d10	89	8	9	96	27	28
Fluoranteno-d10	89	10	11	99	32	32
Pireno-d10	77	7	9	104	23	22
Benzo[a]antraceno-d12	86	10	12	98	25	26
Criseno-d12	110	12	11	87	17	20
Benzo[b]fluoranteno-d12	86	9	11	89	18	20
Benzo[k]fluoranteno-d12	87	11	13	95	21	22
Benzo[a]pireno-d12	87	46	53	90	16	18
Dibenzo[a,h]antraceno-d14	82	32	39	116	19	17
Indeno[1,2,3-cd]pireno-d12	90	35	39	113	17	15
Benzo[ghi]perileno-d12	95	21	22	103	16	16

### 7.1.3.2. Exactitud del método con material de referencia certificado

Con la finalidad de demostrar la exactitud de la CEMAUF y comprobar que las condiciones de extracción optimizadas por el diseño de experimentos 2<sup>3</sup> centrado desarrollado en el laboratorio (Diosdado-Martínez *in prep.*) fueron las mejores para extraer HAP del material particulado; se llevó a cabo la extracción de material de referencia certificado por el Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST, Urban Dust 1649b). Se pesaron seis cantidades diferentes del material de referencia y se extrajeron empleando las condiciones optimizadas establecidas en la tabla VIII. La figura 15 muestra los porcentajes de recuperación de los HAP. El blanco consistió en adicionar a un filtro nuevo HAP-d y someterlo al mismo procesamiento que los demás filtros. Se observa que para la mayoría de los HAP el porcentaje de recobro

aumenta conforme lo hace la masa del material de referencia. Los porcentajes de recuperación varían entre HAP ya que las condiciones de extracción podrían no ser las adecuadas para ciertos HAP.

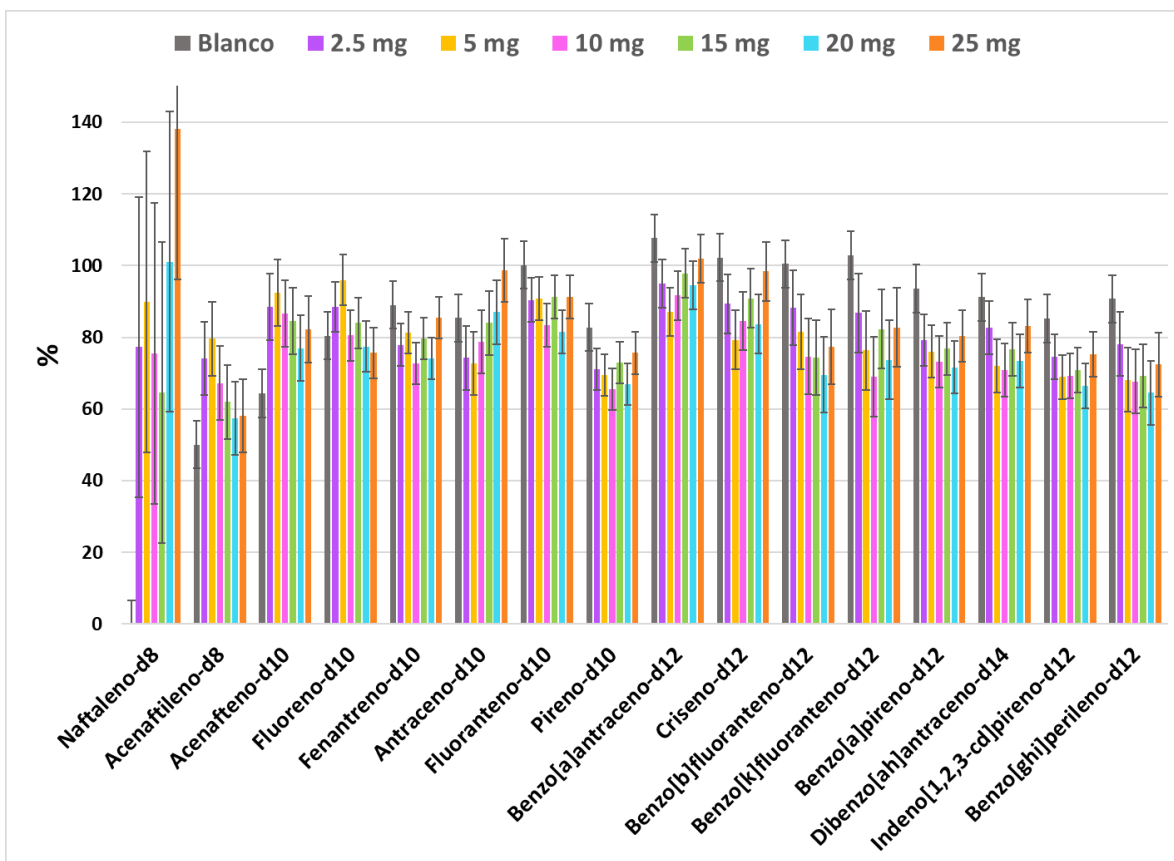


Figura 15. Porcentajes de recuperación de HAP del material de referencia SRM 1649b de la NIST, utilizando las condiciones optimizadas descritas en la tabla VIII.

La figura 16 muestra que las condiciones optimizadas fueron las que ofrecieron mejores porcentajes de recuperación de los HAP del SRM 1649b, los que oscilaron entre  $66 \pm 9 \%$  (acenaftileno-d8) y  $95 \pm 5 \%$  (benzo[a]antraceno-d12), mientras que con las condiciones no optimizadas los porcentajes oscilaron entre  $51 \pm 10 \%$  (acenaftileno-d8) y  $106 \pm 44 \%$  (naftaleno-d8). Los coeficientes de variación fueron menores para las condiciones optimizadas, sugiriendo mayor reproducibilidad del método. Se obtuvieron porcentajes de variación entre 4 y 29 % con las condiciones optimizadas, mientras que para las no optimizadas entre 10 y 42 %.

Los porcentajes de recuperación entre los experimentos llevados a cabo adicionando muestras reales y el polvo urbano de referencia, se debe principalmente al efecto matriz ocasionado por la cantidad de polvo extraído y la composición de las partículas. El polvo de referencia tenía mayor cantidad de partículas que las partículas colectadas en Tollocan y en ITESM y por lo tanto un mayor efecto matriz. Sin embargo, la diferencia en los porcentajes de recuperación entre ambas matrices osciló alrededor del 10 %, sugiriendo que el método analítico es una buena opción para la recuperación de HAP en polvo atmosférico.

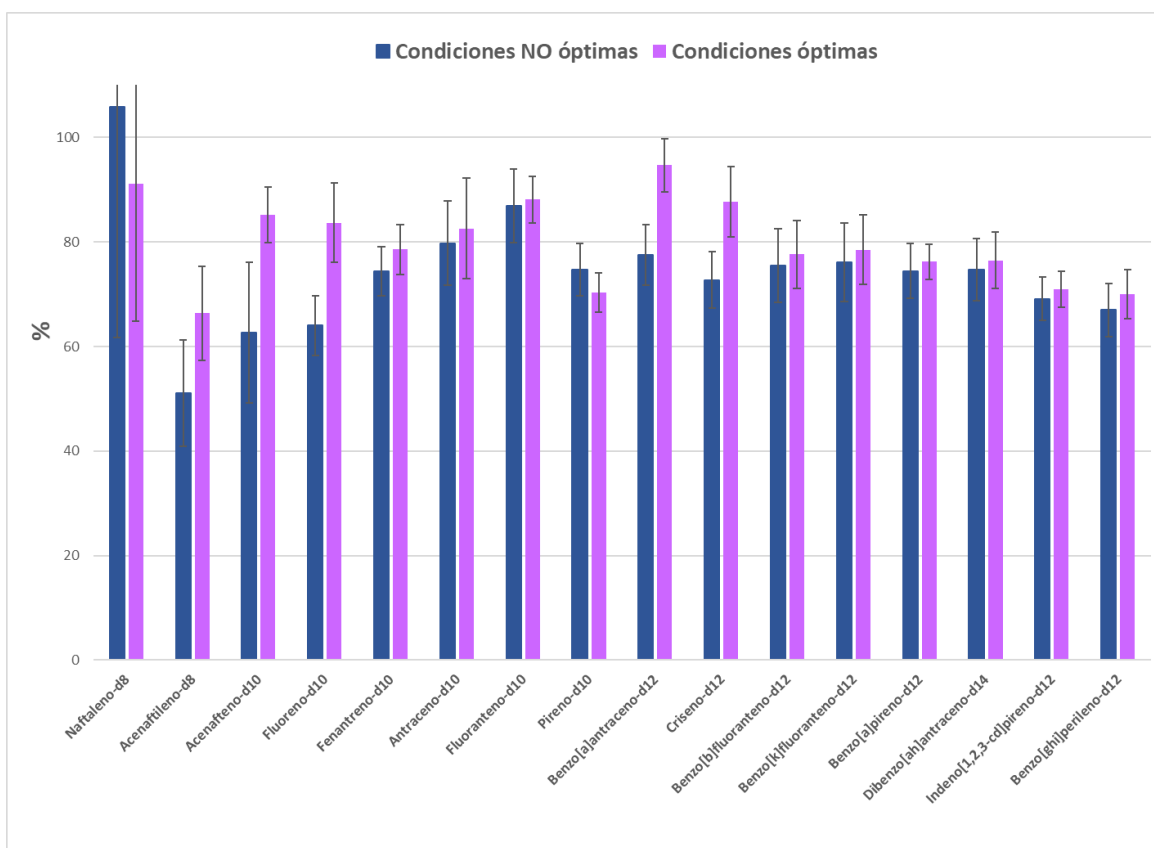


Figura 16. Promedios de los porcentajes de recuperación de los HAP-d (N=6) adicionados en el material de referencia certificado de la NIST 1649b, extraídas con las dos condiciones descritas en la tabla VIII.

La tabla XIII muestra la concentración de HAP extraída en el intervalo de masa de 2.5 a 25 mg de material de referencia NIST 1649b. Las concentraciones de los HAP en color rojo son las descritas como valores certificados por la NIST, mientras que aquellas en color azul, son valores de referencia (no certificados) (extracción con

Soxhlet a 100°C) (NIST 2016). La figura 17 muestra la comparación entre cada masa de material de referencia y la masa reportada en el certificado (NIST 2016).

Tabla XIII. HAP en el material de referencia SRM1649b de la NIST, en ng mg<sup>-1</sup>. (n.e.-no encontrado)

No	HAP	SRM 1649b	2.5 mg	5 mg	10 mg	15 mg	20 mg	25 mg
1	Naftaleno	0.95 ±0.09	3.64 ±0.30	2.01 ±0.18	1.15 ±0.06	1.20 ±0.10	0.87 ±0.02	0.55 ±0.03
2	Acenaftileno	0.19 ±0.02	n.e.	1.38 ±0.13	0.64± 0.02	0.25± 0.01	0.37± 0.04	0.22± 0.02
3	Acenafteno	0.20 ±0.04	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.
4	Fluoreno	0.22 ±0.04	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.
5	Fenantreno	4.03 ±0.06	4.54 ±0.31	4.29 ±0.47	3.94 ±0.37	4.44 ±0.07	4.12 ±0.01	3.82 ±0.22
6	Antraceno	0.41 ±0.00	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	0.42 ±0.05
7	Fluoranteno	6.60 ±0.04	7.60 ±0.20	5.76 ±0.31	6.40 ±0.78	7.23 ±0.64	7.13 ±0.10	6.72 ±0.28
8	Pireno	4.98 ±0.14	7.00 ±0.54	5.67 ±0.03	4.72 ±0.07	5.26 ±0.17	4.85 ±0.16	4.91 ±0.48
9	Reteno	0.24 ±0.01	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	0.20 ±0.02
10	Benzo[a]antraceno	2.35 ±0.12	3.99 ±0.09	2.37 ±0.31	2.31 ±0.14	2.52 ±0.13	2.20 ±0.04	2.10 ±0.05
11	Trifenileno	1.32 ±0.00	3.09 ±0.32	1.53 ±0.03	2.54 ±0.18	2.63 ±0.17	2.74 ±0.10	2.91 ±0.11
12	Ciclopenta[c,d]pireno	0.34 ±0.01	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.
13	Criseno	3.05 ±0.03	3.75 ±0.15	3.30 ±0.30	2.79 ±0.14	2.33 ±0.09	1.74 ±0.00	3.86 ±0.13
14	Benzo[b]fluoranteno	6.18 ±0.18	6.80 ±0.33	5.47 ±0.37	6.39 ±0.13	6.97 ±0.11	6.76 ±0.06	5.99 ±0.02
15	Benzo[k]fluoranteno	1.70 ±0.05	4.89 ±0.52	2.77 ±0.19	2.47 ±0.21	2.14 ±0.07	2.10 ±0.00	1.94 ±0.08
16	Benzo[j]fluoranteno	1.73 ±0.04	2.26 ±0.17	1.93 ±0.16	2.23 ±0.00	2.00 ±0.03	1.80 ±0.21	1.50 ±0.02
17	Benzo[e]pireno	2.97 ±0.05	4.89 ±0.52	4.34 ±0.27	3.72 ±0.26	3.63 ±0.06	3.52 ±0.15	3.21 ±0.16
18	Benzo[a]pireno	2.47± 0.24	6.44± 0.21	4.48± 0.55	2.59± 0.04	2.97± 0.01	2.78± 0.18	2.53± 0.26
19	Perileno	0.61 ±0.01	n.e.	n.e.	0.50 ±0.01	0.67 ±0.00	0.71 ±0.01	0.68 ±0.03
20	Dibenzo[a,h]antraceno	0.29 ±0.00	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.
21	Dibenzo[a,c]antraceno	0.20 ±0.02	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.
22	Indeno[1,2,3-cd]pireno	2.89 ±0.16	4.04 ±0.06	3.22 ±0.10	3.09 ±0.01	3.10 ±0.13	2.87 ±0.10	2.89 ±0.07
23	Benzo[ghi]perileno	4.31 ±0.08	5.61 ±0.36	3.84 ±0.31	4.00 ±0.12	4.10 ±0.12	4.16 ±0.13	3.69 ±0.00
24	Dibenzo[a,e]pireno	0.57 ±0.03	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.
25	Coroneno	3.16 ±0.05	2.30 ±0.15	2.64 ±0.16	3.71 ±0.02	4.31 ±0.10	4.01 ±0.01	3.20 ±0.11
26	Dibenzo[a,l]pireno	0.06 ±0.00	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.

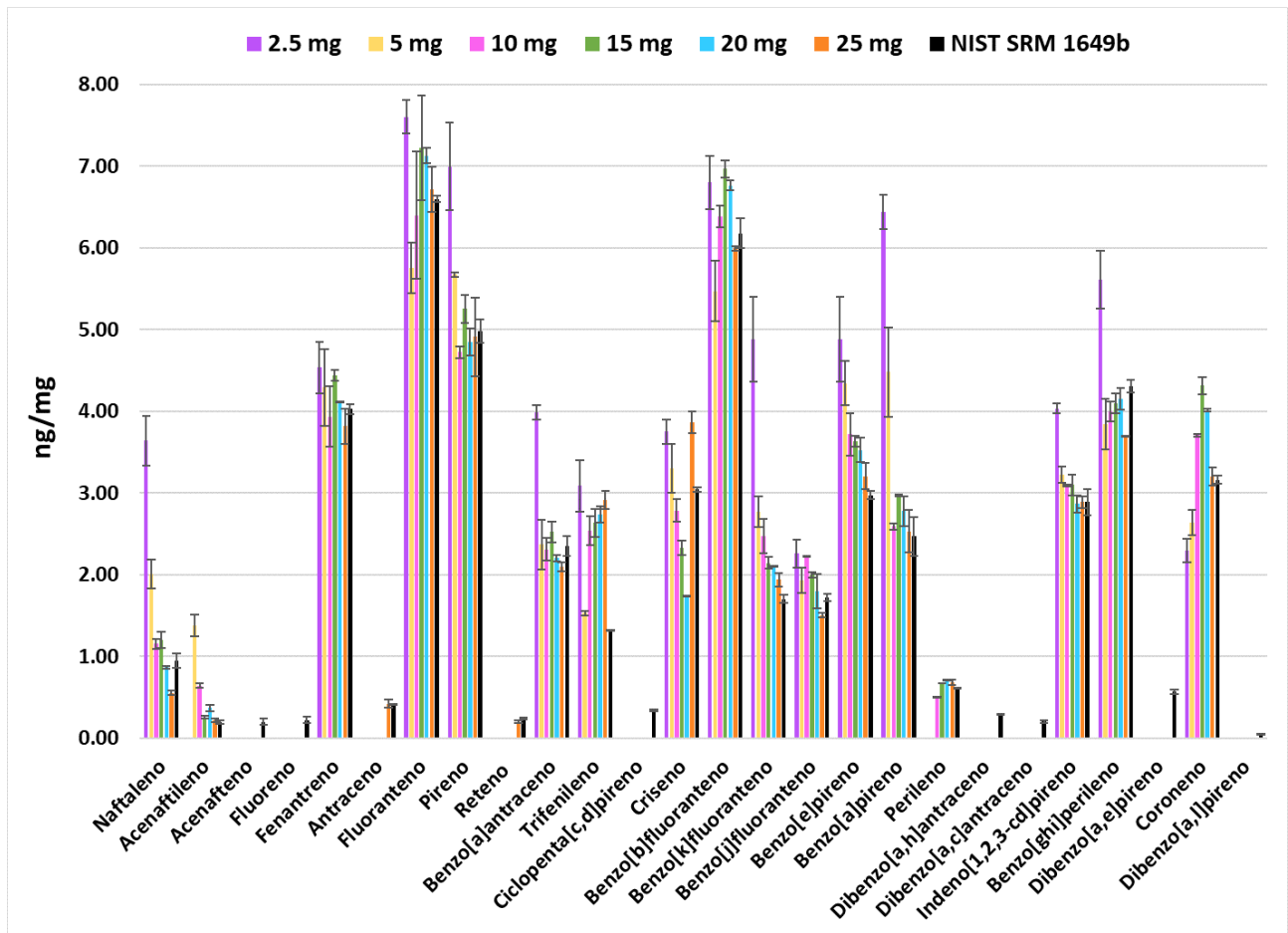


Figura 17. Comparación de HAP entre los valores reportados en el certificado del material de referencia NIST 1649b (NIST 2016) y los obtenidos para seis masas diferentes con condiciones optimizadas.

En la figura 17 se observa que el método es ineficiente e impreciso para extraer 2.5 y 5 mg, y es adecuado para extraer HAP del material de referencia de 10 a 25 mg. Probablemente, en la masa de 2.5 mg se sobreestimó la concentración de la mayoría de los HAP, debido a que las señales eran muy débiles y fácilmente se confundían con el ruido.

La figura 18 muestra la comparación entre el promedio de HAP encontrados en 10, 15, 20 y 25 mg de material de referencia y los valores reportados en el certificado. Ya que el antraceno y el reteno se encontraron únicamente en la muestra de 25 mg no se muestra su barra de desviación estándar, sus concentraciones fueron 0.42 ng/mg y 0.20 ng/mg respectivamente. Se observa que fue posible identificar y cuantificar 19 de los 26 HAP reportados en el certificado del SMR 1649b.

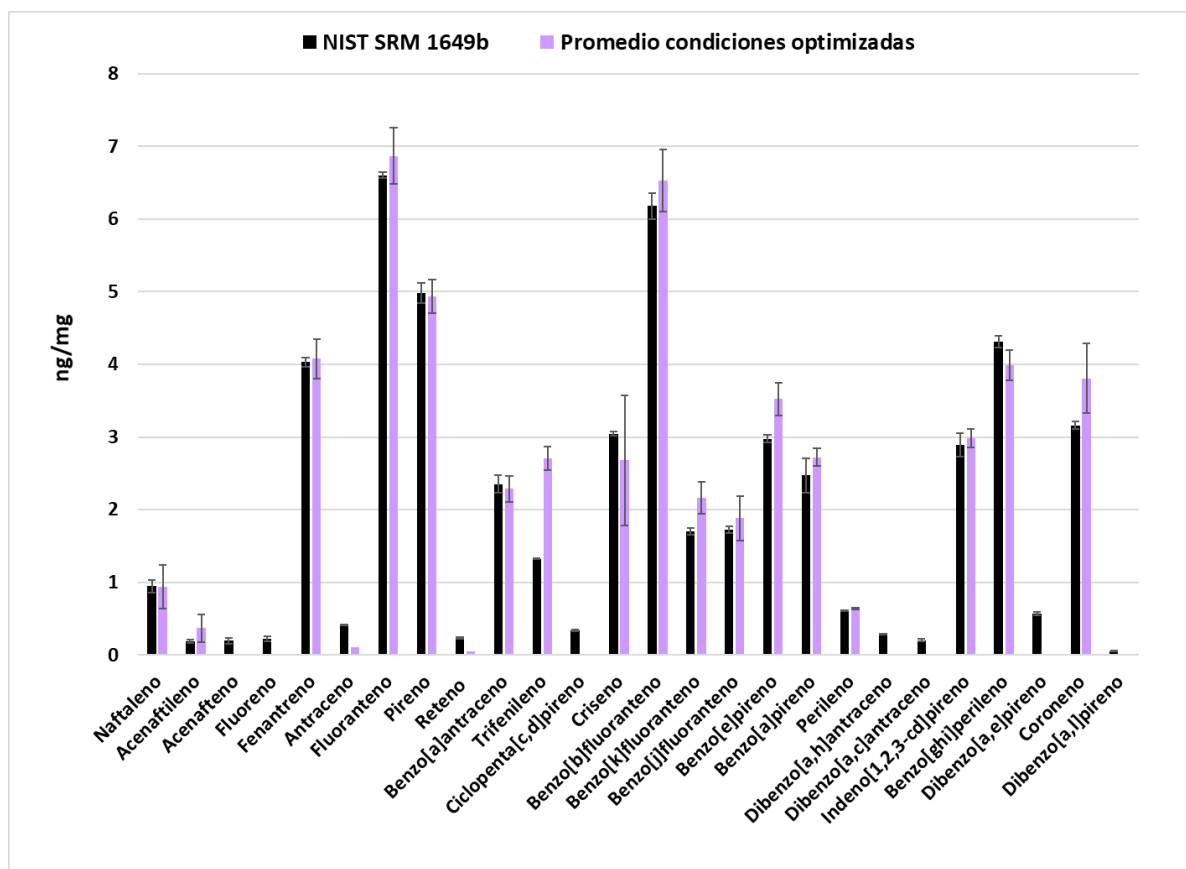


Figura 18. Comparación entre el promedio de HAP obtenidos con condiciones óptimas y los valores reportados en el certificado del material de referencia NIST 1649b (NIST 2016).

El método más utilizado para la determinación de compuestos orgánicos en material particulado atmosférico es el TO-13A de la EPA, que lleva a cabo una extracción con Soxhlet y utiliza aproximadamente 700 mL de disolvente durante 18 horas. Los porcentajes de extracción deben encontrarse entre 60 y 120 % para ser aceptables. La extracción con Soxhlet consiste en colocar la muestra en un matraz con el



disolvente adecuado y el analito se extrae por ciclos de reflujo. Entre las desventajas de este método se encuentran el uso de grandes volúmenes y el tiempo de extracción.

Otra técnica ampliamente utilizada es la extracción con microondas, en la cual tanto el disolvente como las muestras se someten a la energía de radiación térmica obtenida a partir de longitudes de onda electromagnéticas. El mayor inconveniente de esta técnica es que el disolvente necesita ser removido de la muestra (Lau *et al.* 2010).

Los fluidos supercríticos (FSC) se encuentran en condiciones de presión y temperatura superiores a su punto crítico, esto permite que se comporte como un híbrido entre un líquido y un gas. Sus características físicas, como la densidad de tipo líquido, la baja viscosidad, la alta conductividad y la tensión superficial nula, les permiten penetrar casi cualquier cosa y disolver la mayoría de los materiales en sus componentes (Lau *et al.* 2010). En un estudio realizado por Miége *et al.* (2003), se compararon Soxhlet y la extracción con fluidos supercríticos. Las recuperaciones de HAP con ambos métodos fueron casi similares. Si bien la técnica FSC fue más difícil de optimizar, proporcionó resultados de extracción con una desviación estándar relativa más baja y mayor selectividad (Miége *et al.* 2003).

La extracción acelerada con disolventes es otra técnica de extracción en la que se eleva la temperatura del disolvente más allá de su punto de ebullición, con lo que se eleva la presión al mantener el disolvente en estado líquido. Esto favorece la solubilización de los analitos en la matriz (Wang *et al.* 2007). Kim *et al.* (2018) emplearon esta técnica para extraer HAP de PM<sub>2.5</sub> (~34 mL DCM:Acetona 9:1, 15 min) con porcentajes de recobro entre 53 y 123 % para muestras adicionadas con bajas concentraciones de HAP (25 µg/L) y recobros entre 80 y 119 % en muestras con altas concentraciones de HAP (200 µg/L). Santos *et al.* (2016), extrajeron HAP del material de referencia "Urban dust 1649b" por sonicación (500 µL DCM/Acetonitrilo, 23 min), con porcentajes de recobro entre 77 y 145 %.

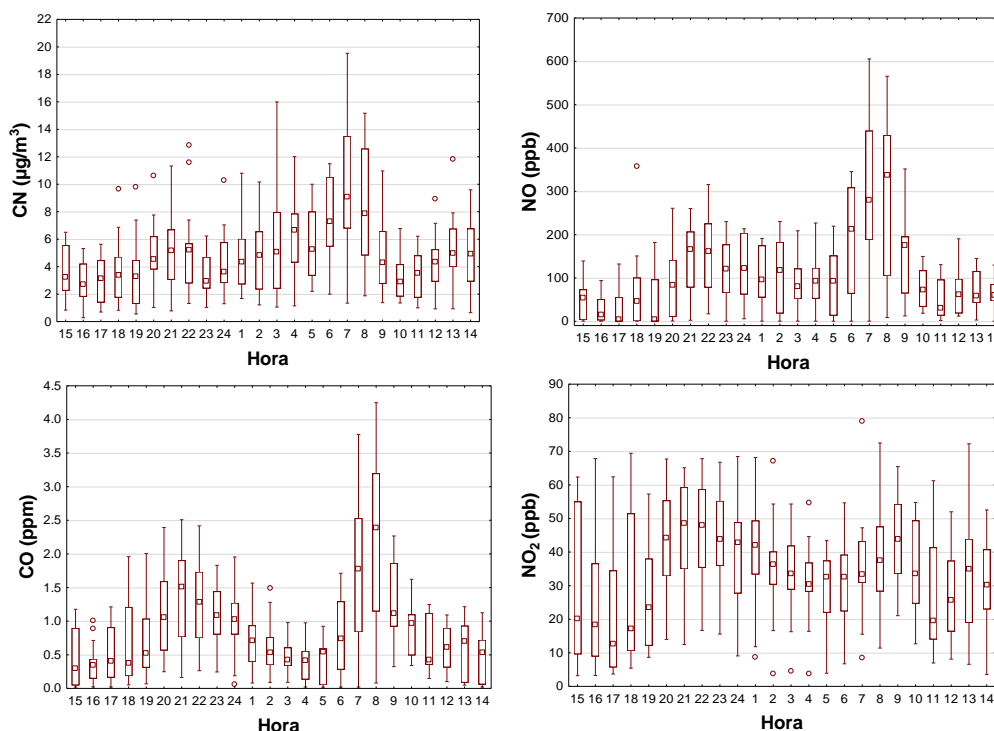
Los porcentajes de recuperación de los HAP en el material de referencia entre 66 ± 9 % (acenaftileno-d8) y 95 ± 5 % (benzo[*a*]antraceno-d12), obtenidos en el

presente estudio con la CEMAUF, utilizando 10 mL y 30 min, sugieren que la técnica es una alternativa eficiente, de bajo costo y amigable con el ambiente para determinar HAP en material particulado atmosférico.

## 7.2. Contaminantes atmosféricos

### 7.2.1. Tollocan

La figura 19 muestra las series de tiempo horario de los contaminantes criterio y CN en Tollocan. Las mayores concentraciones de carbono negro, NO y CO se presentaron entre 7 y 8 h, aunque también se observan incrementos de menor concentración entre 21 y 22 h. En el caso del NO<sub>2</sub>, dos máximos se observaron, el primero en la mañana a las 9 h y el segundo en la noche, entre 21 y 22 h. Las concentraciones más altas de O<sub>3</sub> se observaron entre 13 y 19 h, los valores máximos fueron entre 15 y 16 h.



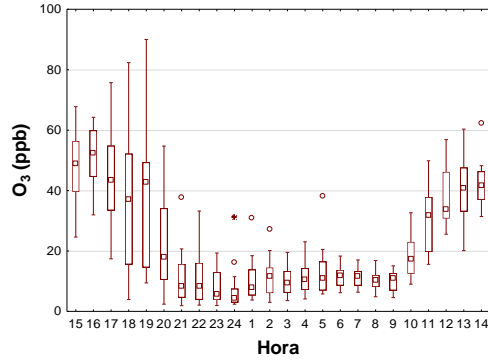
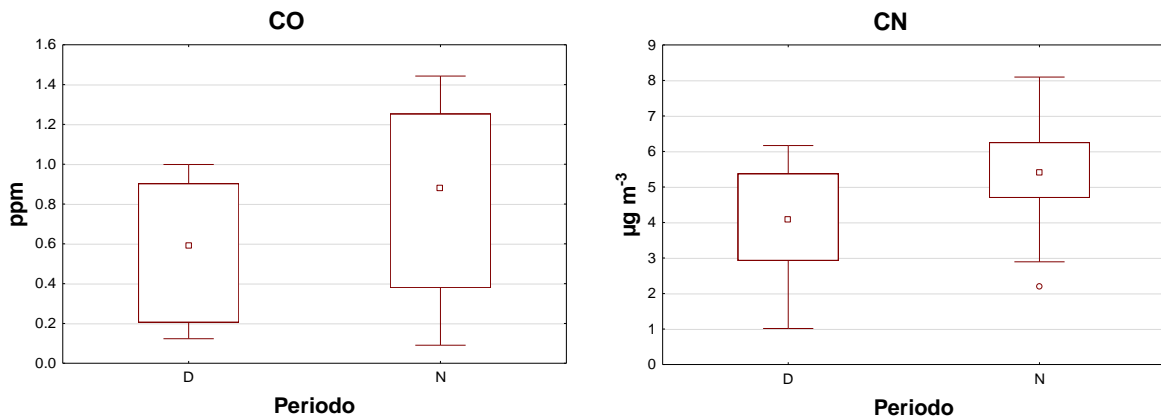


Figura 19. Contaminantes atmosféricos NO, CO, NO<sub>2</sub>, CN y O<sub>3</sub> agrupados por hora (Av. Paseo Tollocan). Medianas (cuadro interno), percentiles 25-75 % (caja) y percentiles 5-95 % (bigotes), círculos (extremos) y \* “outliers” de las concentraciones tomadas del 1 al 17 de marzo de 2017 (N=24)

Los resultados sugieren una mezcla de emisiones por combustión a gasolina y diésel. Las concentraciones máximas del NO<sub>2</sub> se observaron durante la noche. Yang *et al.* (2018) encontraron que el ozono oxida el NO a NO<sub>2</sub>, probablemente el remanente de NO proveniente de otros sitios durante el día reaccionó con el ozono, incrementando las concentraciones de NO<sub>2</sub> en la noche.

La figura 20 muestra la comparación de las medianas de las concentraciones de estos contaminantes en Tollocan entre los períodos diurno y nocturno. Las concentraciones de NO fueron mayores durante el periodo nocturno ( $p < 0.02$ ) mientras que la concentración de O<sub>3</sub> fue mayor durante el día ( $p < 0.001$ ). Para CO, NO<sub>2</sub> y CN no hubo diferencias significativas.



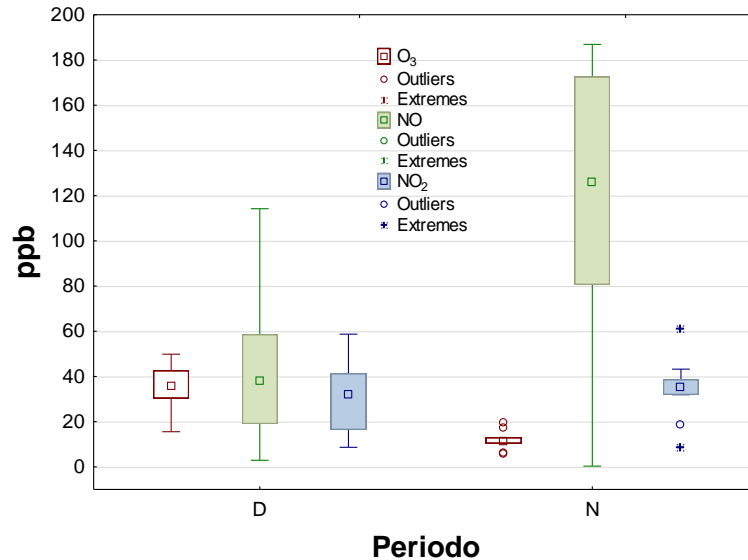


Figura 20. Variación espacial de contaminantes criterio en Av. Paseo Tollocan (N=14 periodo diurno, N=10 periodo nocturno). Medianas (cuadrado medio), percentiles 25-75 % cajas y percentiles 5-95 % – bigotes, círculos (extremos) y \* “outliers”.

De acuerdo con la tabla II, el valor límite permitido para la concentración de CO es de 11 ppm en un promedio de 8 horas, la concentración máxima no rebasó los 5 ppm. La concentración normada promedio en una hora de O<sub>3</sub> es 95 ppb y 70 ppb para la protección de la salud de la población susceptible. Durante el periodo diurno, el promedio de las concentraciones máximas en una hora fue 36 ppb, mientras que en la noche de 11 ppb, ambos valores inferiores a la norma. Por otra parte, el valor promedio normado en 1 h de NO<sub>2</sub> es 210 ppb, la concentración promedio de los valores máximos en 1 h durante el día fue 30 ppb, mientras que durante la noche fue 38 ppb. valores que no rebasaron el límite permitido.

### 7.2.2. ITESM

La figura 21 muestra que las mayores concentraciones de CN se registraron entre 10 y 11 h, mientras que, para NO, CO y NO<sub>2</sub> fue a las 9 h. Los máximos observados en ITESM se presentaron entre 1 y 2 horas después a los máximos observados en Tollocan, indicando actividades diferentes entre ambos sitios. Las concentraciones más altas de O<sub>3</sub> se observaron entre 13 y 15 h. La figura 22 muestra el comportamiento de los contaminantes atmosféricos en el ITESM. La concentración

de ozono fue mayor que la concentración de NO y NO<sub>2</sub> probablemente porque el ozono se origina por reacciones entre óxidos de nitrógeno y compuestos volátiles en presencia de luz solar.

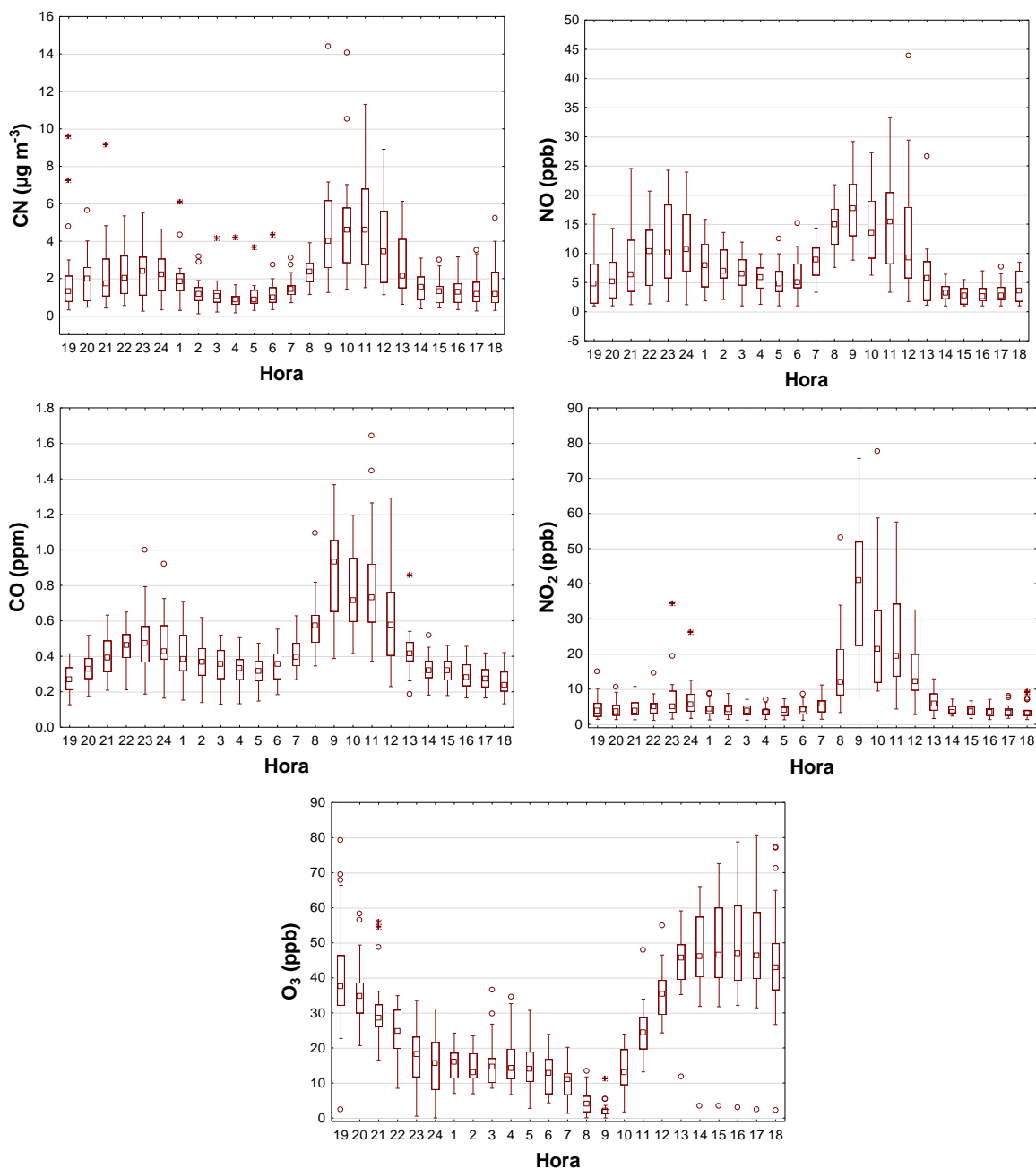


Figura 21. Contaminantes atmosféricos NO, NO<sub>2</sub>, CO, CN y O<sub>3</sub> agrupados por hora (ITESM). Medianas (cuadro interno), percentiles 25-75 % (caja) y percentiles 5-95 % (bigotes), círculos (extremos) y \* “outliers” de las concentraciones tomadas del 21 de febrero al 18 de marzo de 2017 (N=26)

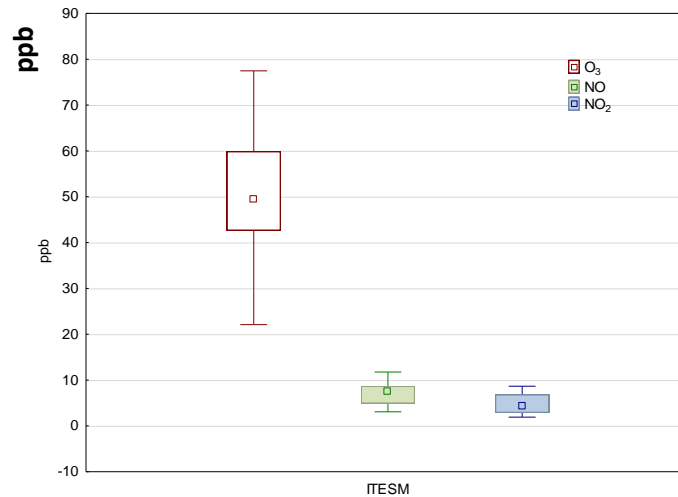


Figura 22. Comportamiento de los contaminantes atmosféricos en ITESM. Medianas (cuadrado medio), 25-75 % cajas, 5-95 percentiles – bigotes. N=26

### 7.2.3. Comparación de contaminantes atmosféricos entre ambos sitios de muestreo

Se compararon los contaminantes atmosféricos entre Tolloca y el ITESM (Figura 23). Todas las concentraciones fueron mayores en Tolloca (figura 23) ( $p < 0.001$ ), excepto el ozono ( $p > 0.05$ ). Este resultado es congruente por la gran afluencia vehicular presente en Tolloca. Los óxidos de nitrógeno se emiten a la atmósfera por la quema de combustible y reaccionan con compuestos orgánicos volátiles y luz solar para formar al ozono. Es probable que, durante el transporte de los contaminantes, los óxidos de nitrógeno reaccionaran con hidrocarburos durante el día, formando ozono que llegaba al ITESM, provocando una mayor concentración en este sitio.

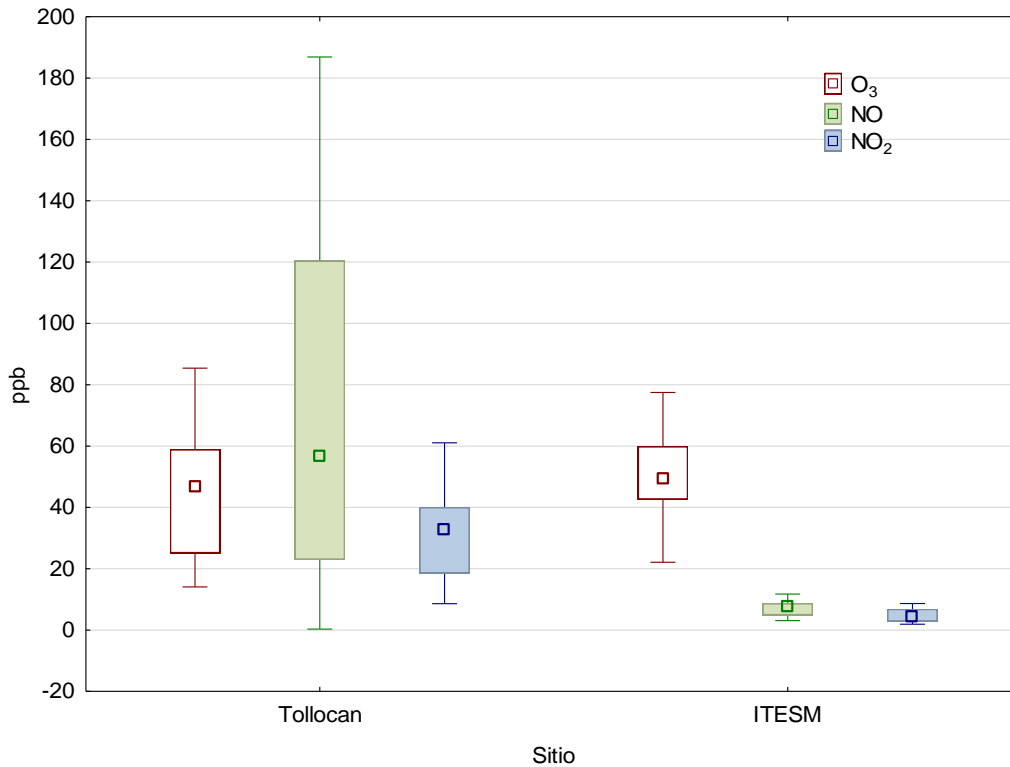


Figura 23. Comparación de contaminantes atmosféricos entre Tollocan (N=24) e ITESM (N=25). Medianas (cuadrado medio), 25-75 % cajas, 5-95 percentiles – bigotes

### 7.3. Parámetros meteorológicos

#### 7.3.1. Tollocan

La figura 24 muestra el comportamiento de la velocidad del viento, presión atmosférica, temperatura y humedad relativa en Tollocan. La velocidad del viento y la temperatura fueron mayores durante el día ( $p < 0.001$ ); mientras que la presión atmosférica y la humedad relativa fueron mayores durante la noche ( $p < 0.05$ ).

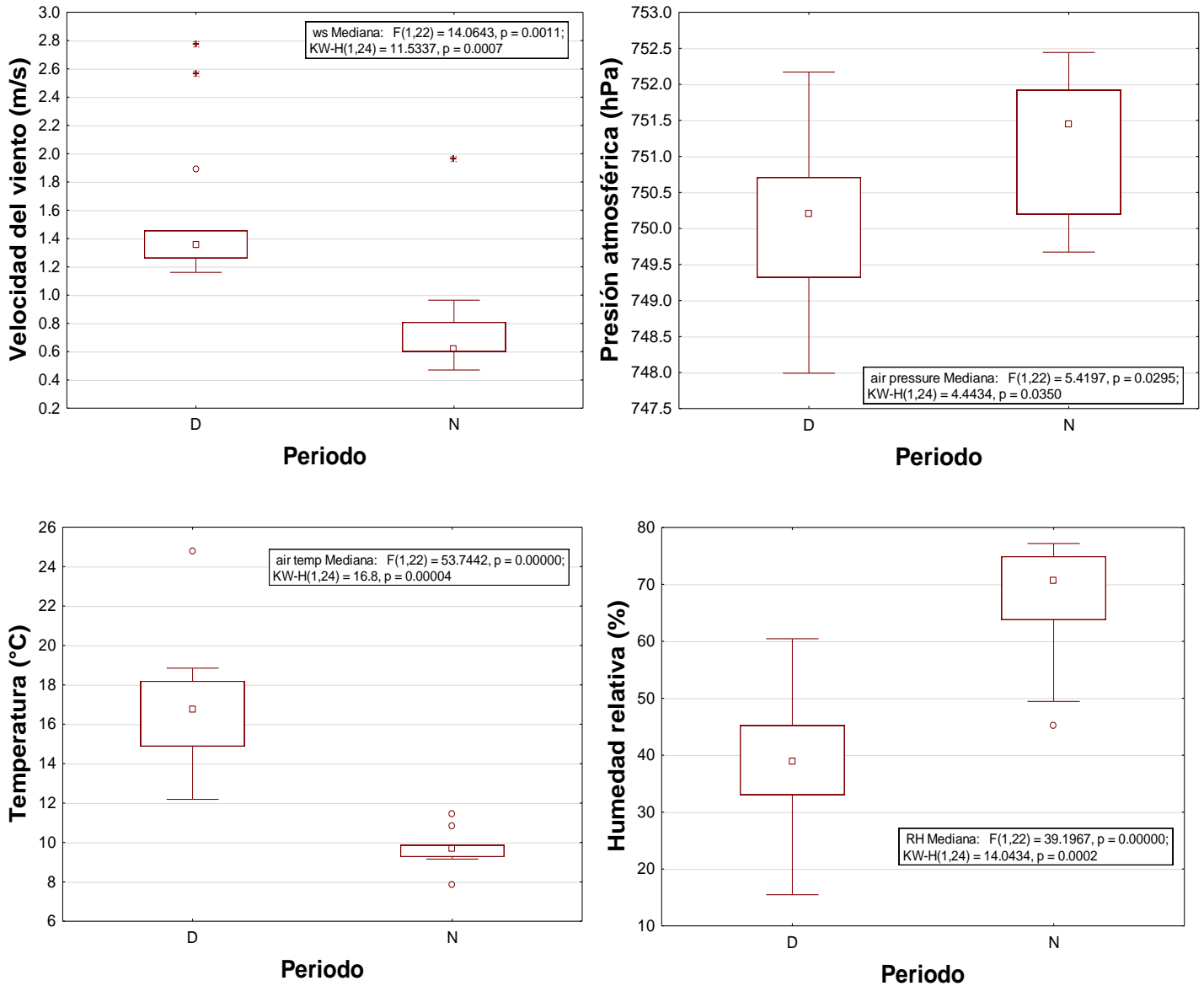


Figura 24. Comportamiento de los parámetros meteorológicos en Av. Paseo Tollocan durante los periodos diurno y nocturno. Medianas (cuadro interno), percentiles 25-75 % (caja) y percentiles 5-95 % (bigotes), círculos (extremos) y \* "outliers" (N=24).

La figura 25 muestra la rosa de los vientos en Tollocan del periodo diurno y nocturno. Durante el periodo diurno la dirección dominante del viento provino del noroeste y sureste con velocidad promedio entre 0.5 y 2.1 m/s. Durante el periodo nocturno, el viento se originó principalmente del noroeste con menor velocidad que durante el día.



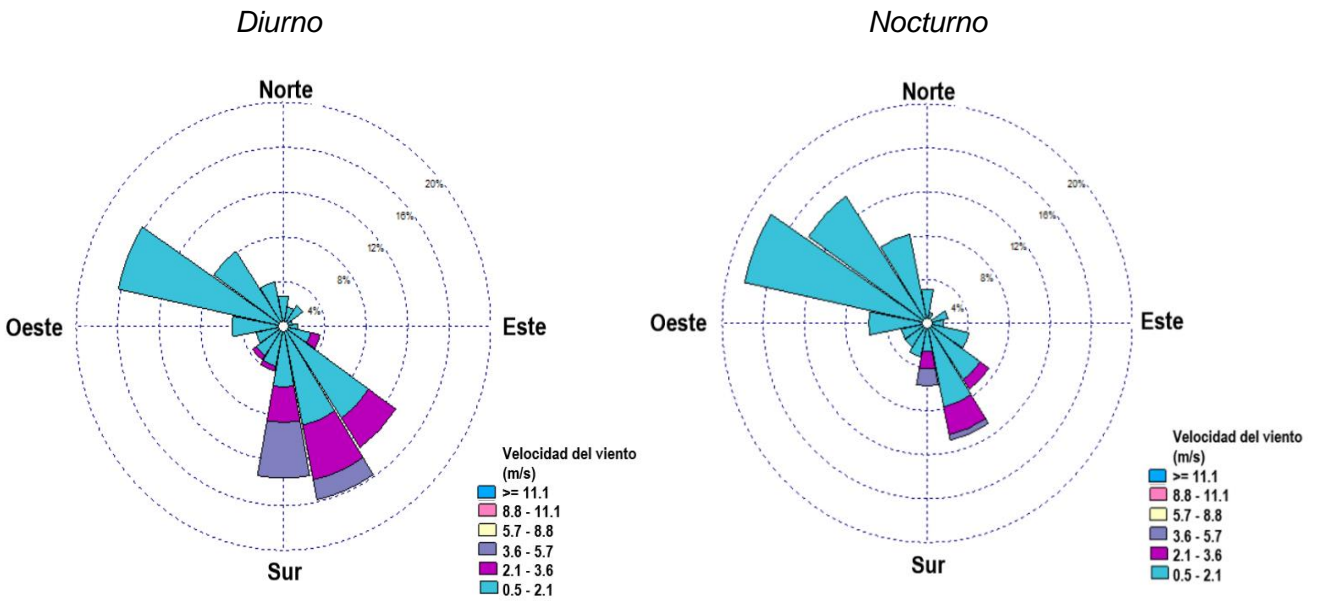


Figura 25. Rosas de los vientos en Av. Paseo Tollocan

La figura **26** muestra el mapa de los alrededores del sitio de muestreo en Av. Tollocan. Durante el periodo diurno las direcciones del viento predominantes fueron del noroeste y sureste. En el noroeste se encuentra Av. Tollocan, con un flujo vehicular de oeste a este, hacia el suroeste se encuentra el Boulevard Solidaridad de las Torres. Durante el periodo nocturno la dirección del viento predominante fue del noroeste donde además de Av. Tollocan se encuentra una zona industrial con empresas como “Cervecería Cuauhtémoc”, “Crown fabricas” (fabrica de cierres y latas de aluminio), “Planta de ensamble Fiat Chrysler”, “Terminal de almacenamiento y distribución Pemex” y la “Planta de Nestlé Toluca”.

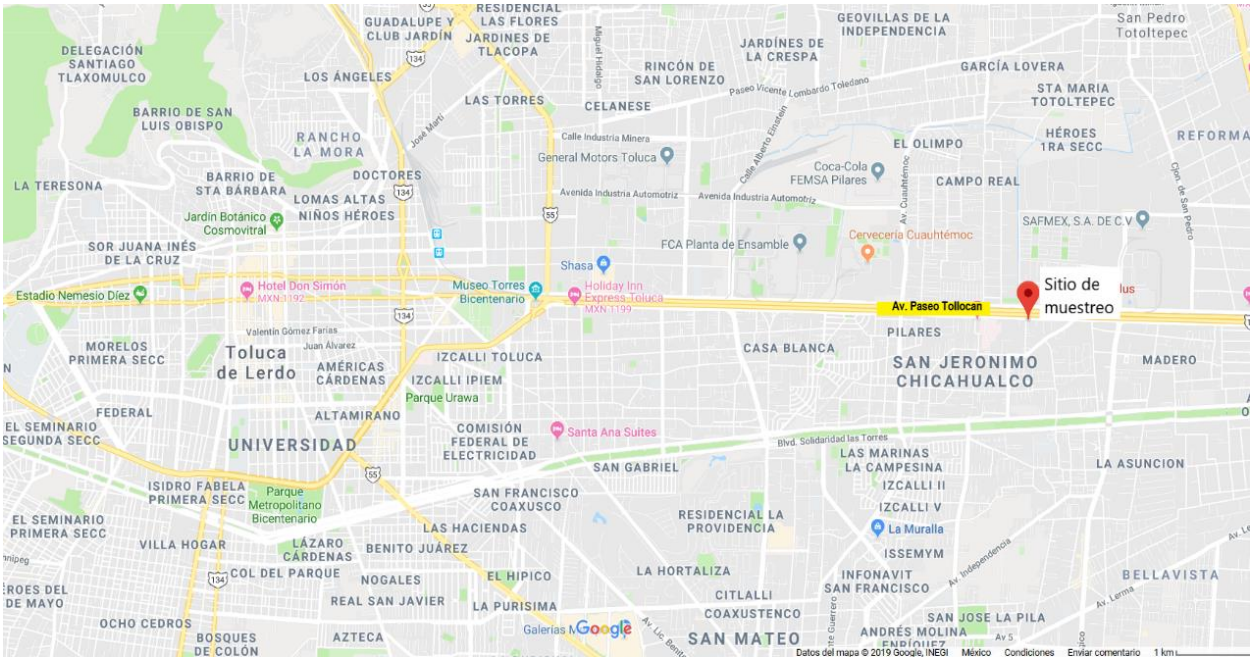


Figura 26. Mapa del sitio de muestreo en Toluca.

### 7.3.2. *Parámetros meteorológicos ITESM*

La figura 27 muestra el comportamiento de la presión atmosférica y la temperatura en el ITESM (utilizando medianas) durante el periodo de muestreo; a diferencia de Toluca no se obtuvieron datos de humedad relativa.

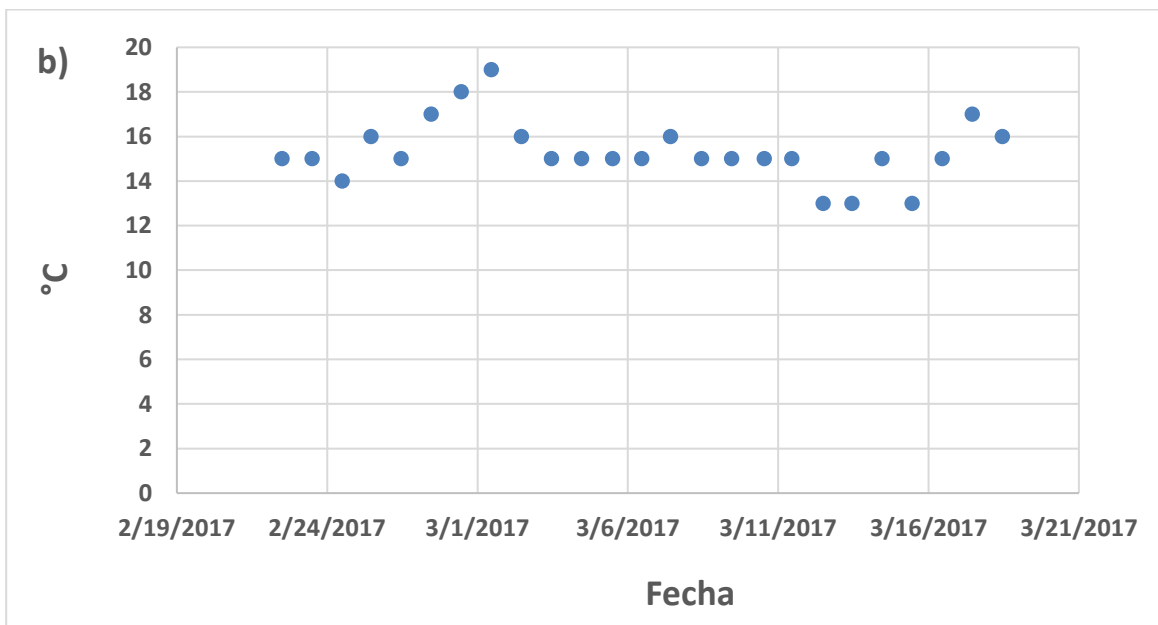
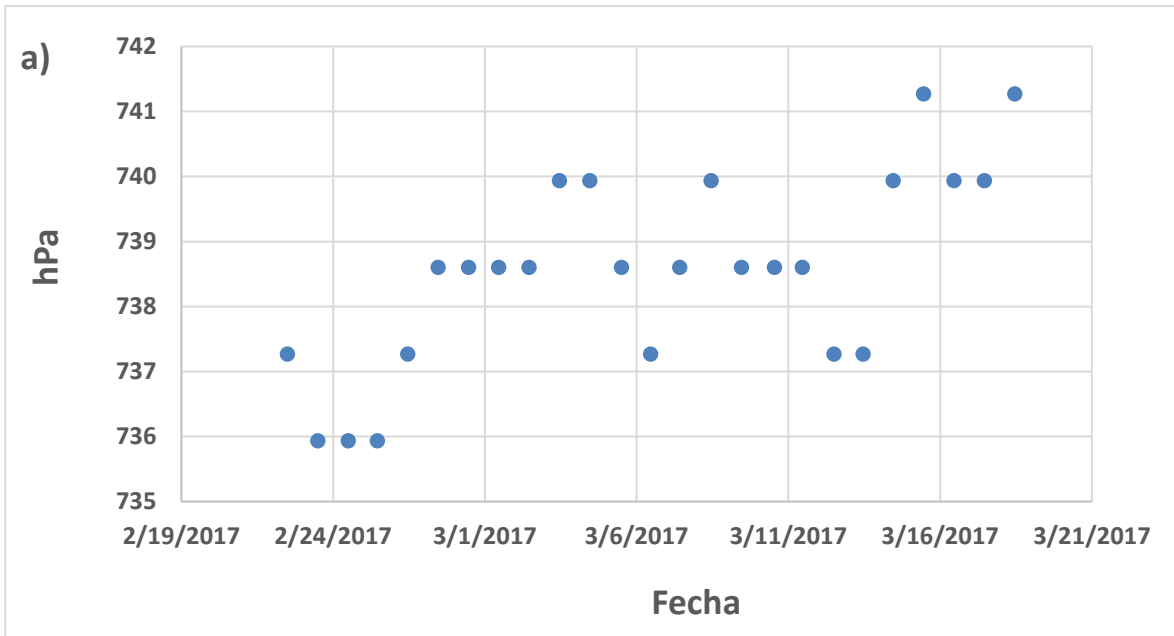


Figura 27. Comportamiento de parámetros meteorológicos en ITESM. a) Presión atmosférica, b) Temperatura

En el ITESM, la dirección del viento predominante fue del suroeste y la velocidad 4-6 m/s. En esta dirección se encuentran zonas agrícolas y rurales, el centro de la Ciudad de Toluca se ubica hacia el noreste, esto indica que no hay influencia urbana sobre el ITESM. La figura 28 muestra la rosa de los vientos en el ITESM y el mapa de las zonas ubicadas al suroeste del sitio de muestreo.

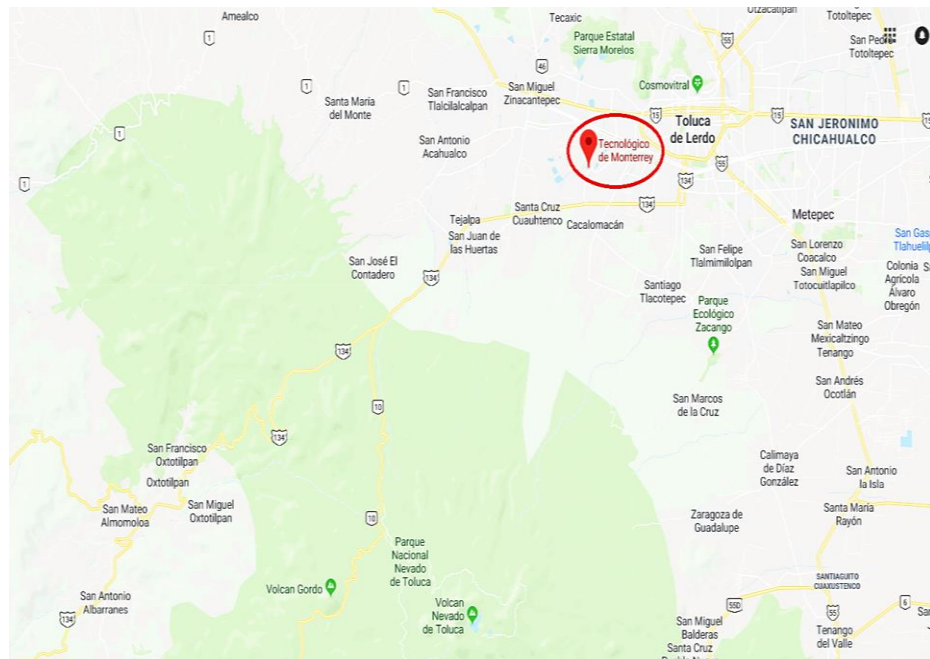
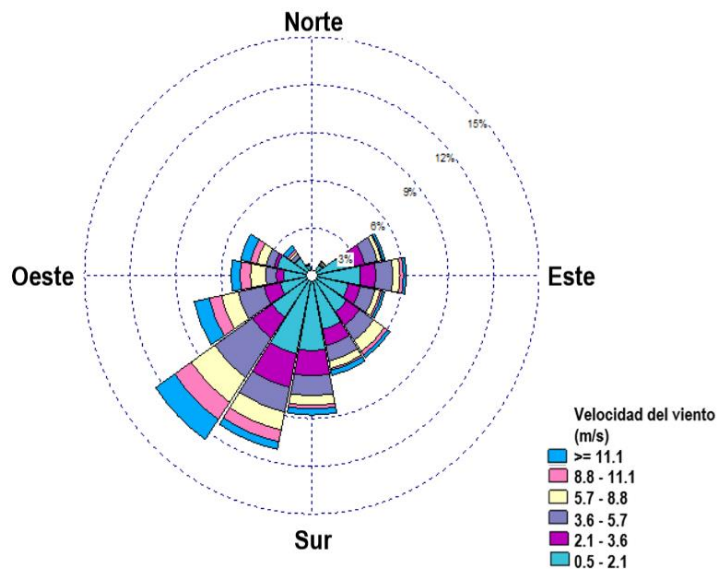


Figura 28. Superior: Rosa de los vientos, ITESM. Inferior: Mapa de los alrededores al ITESM

## 7.4. HAP en PM<sub>2.5</sub>

### 7.4.1. HAP en Paseo Tollocan, periodo diurno

Se colectaron 14 muestras de PM<sub>2.5</sub> en Tollocan durante el periodo diurno. Se encontraron 26 de los 33 HAP analizados (32 que se muestran en la tabla XIV, más naftaleno). La concentración de HAP osciló entre 41 pg m<sup>-3</sup> (9-metilantraceno) y 2068 (benzo[e]pireno) pg m<sup>-3</sup> (sin considerar al naftaleno). Considerando el valor de las medianas, los HAP más abundantes fueron: benzo[e]pireno (2068 pg m<sup>-3</sup>), benzo[ghi]perileno (1469 pg m<sup>-3</sup>), indeno[1,2,3-cd]pireno (1453 pg m<sup>-3</sup>), pireno (1450 pg m<sup>-3</sup>) y criseno (1197 pg m<sup>-3</sup>). La tabla XIV presenta la concentración de cada HAP identificado.

Tabla XIV. Concentración de HAP (pg m<sup>-3</sup>) en Paseo Tollocan durante el periodo diurno

No.	HAP	Promedio	DE	Mediana	Mínimo	Máximo
1	Benzo[e]pireno	2141	832	2068	1502	3054
2	Benzo[ghi]perileno	1801	1068	1469	560	4424
3	Indeno[1,2,3-cd]pireno	1417	736	1453	627	2954
4	Pireno	1561	804	1450	690	3802
5	Criseno	1333	911	1197	475	3558
6	Ciclopenta[c,d]pireno	1571	1048	1184	717	3924
7	Benzo[b]fluoranteno	1334	835	1001	576	3064
8	Fluoranteno	1138	598	931	557	2894
9	Benzo[a]antraceno	1032	604	907	385	2712
10	Fenantreno	940	475	774	573	2402
11	Benzo[k]fluoranteno	843	493	688	431	1939
12	Benzo[j]fluoranteno	782	428	609	361	1537
13	Reteno	472	240	525	159	678
14	Trifenileno	646	345	476	419	1042
15	2-Metilantraceno	362	63	343	310	433
16	Benzo[a]fluoreno	278	139	247	157	430
17	Antraceno	310	189	224	179	527
18	Dibenzo[a,h]antraceno	224	127	180	125	367
19	1-Metilantraceno	171	99	177	45	286
20	4,5-Metilenfenantreno	193	153	173	30	395

Tabla XIV. Continuación

21	Fluoreno	151	16	150	135	168
22	Acenaftileno	169	107	147	64	319
23	3,6-Dimetilfenantreno	130	74	123	61	207
24	5-Metilcriseno	124	105	115	24	233
25	9-Metilantraceno	49	21	41	34	74
26	Acenafteno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
27	9,10-Dimetilantraceno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
28	Tripticeno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
29	7,12-Dimetilbenzo[a]antraceno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
30	Perileno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
31	Dibenzo[a,c]antraceno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
32	Benzo[a]pireno	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
	HAP<228 g mol <sup>-1</sup>	4133	2627	3134	1845	12142
	HAP≥228 g mol <sup>-1</sup>	9042	7533	6564	898	27863
	Suma de 11 HAP cancerígenos	6103	5267	4773	898	19343

n.c. – No calculado por un interferente en el filtro, <LD – Menor a límite de detección indicado en la tabla XI.

#### 7.4.2. HAP en Paseo Tolloca, periodo nocturno

Se colectaron 10 muestras de PM<sub>2.5</sub> durante el periodo nocturno. Se encontraron 23 de los 33 HAP analizados (32 que se muestran en la tabla **XV**, más naftaleno). Considerando el valor de las medianas, los HAP más abundantes fueron: benzo[ghi]perileno (2835 pg m<sup>-3</sup>), ciclopenta[c,d]pireno (2667 pg m<sup>-3</sup>), pireno (2525 pg m<sup>-3</sup>), benzo[e]pireno (2010 pg m<sup>-3</sup>) y fenantreno (1705 pg m<sup>-3</sup>). La concentración de HAP varió entre 53 (9-metilantraceno) y 2835 (benzo[ghi]perileno) pg m<sup>-3</sup>.

La tabla **XV** contiene los valores de concentración de cada HAP durante el periodo nocturno en Paseo Tolloca.

Tabla XV. Concentración de HAP (pg m<sup>-3</sup>) en Paseo Tolloacan durante el periodo nocturno

No.	HAP	Promedio	DE	Mediana	Mínimo	Máximo
1	Benzo[ghi]perileno	2769	1543	2835	489	5313
2	Ciclopenta[c,d]pireno	3656	2078	2667	1451	5863
3	Pireno	2353	1236	2525	631	4131
4	Benzo[e]pireno	2010	543	2010	1626	2395
5	Fenantreno	1347	661	1705	426	2302
6	Fluoranteno	1605	854	1693	417	3266
7	Benzo[b]fluoranteno	1614	886	1464	511	3516
8	Indeno[1,2,3-cd]pireno	1472	860	1418	441	3127
9	Benzo[a]antraceno	1409	761	1399	447	2992
10	Criseno	1558	1017	1361	642	4446
11	Benzo[k]fluoranteno	1171	666	926	359	2360
12	Benzo[j]fluoranteno	871	385	798	387	1614
13	Trifenileno	656	267	656	467	845
14	Antraceno	898	946	496	289	2309
15	Reteno	438	195	404	243	759
16	Benzo[a]fluoreno	430	142	403	203	650
17	Fluoreno	304	19	304	291	318
18	4,5-Metilenfenantreno	280	129	280	189	371
19	5-Metilcriseno	159	47	159	126	192
20	Dibenzo[a,h]antraceno	166	128	158	42	298
21	3,6-Dimetilfenantreno	117	48	117	83	151
22	9-Metilantraceno	53	5	53	50	57
23	Benzo[a]pireno	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
24	Acenaftileno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
25	Acenafteno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
26	2-Metilantraceno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
27	1-Metilantraceno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
28	9,10-Dimetilantraceno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
29	Tripticeno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
30	7,12-Dimetilbenzo[a]antraceno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
31	Perileno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
32	Dibenzo[a,c]antraceno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	HAP<228 g mol <sup>-1</sup>	6201	3649	6265	1555	13219
	HAP≥228 g mol <sup>-1</sup>	11671	8757	12438	1332	29028



Tabla XV. Continuación

	Suma de 11 HAP cancerígenos	8923	6686	8928	1332	23714
--	-----------------------------	------	------	------	------	-------

n.c. – No calculado por un interferente en el filtro, <LD – Menor a límite de detección indicado en la tabla XI.

Durante la noche, 11 HAP mostraron concentraciones  $>1 \text{ ng m}^{-3}$ , mientras que sólo 8 HAP, lo hicieron durante el día. Los HAP son contaminantes no regulados en México, sin embargo, debido a sus propiedades tóxicas, la Unión Europea ha establecido un límite de  $1 \text{ ng m}^{-3}$  como promedio anual del benzo[a]pireno, como representante de esta familia (European Union, 2004). Para evaluar la contribución de BaP en el aire ambiente, la Directiva sobre calidad del aire ambiente (European Union, 2004) exige a los Estados miembros monitorear otros HAP relevantes, entre ellos, benzo[a]antraceno, benzo[b]fluoranteno, benzo[j]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, indeno[1,2,3-cd]pireno y dibenzo[a,h]antraceno (European Commission 2018). De los que ciclopenta[cd]pireno, indeno[1,2,3-cd]pireno, benzo[b]fluoranteno, benzo[a]antraceno y criseno presentaron medianas superiores a  $1 \text{ ng m}^{-3}$ , lo que excede el límite de la Unión Europea.

#### **7.4.2.1. Comparación de HAP entre periodo diurno y nocturno en Paseo Tollocan**

La figura 29 muestra la distribución temporal de HAP durante el periodo de muestreo (1-17 de marzo del 2017). La colecta durante el 5 de marzo fue de 24 horas; mientras que los días 6, 7, 8 y 9 únicamente se obtuvo la muestra del periodo diurno. Los días 12 y 13 de marzo hubo problemas con la bomba de muestreo y no fue posible obtener muestras. El 4 de marzo durante el periodo nocturno, se observan las concentraciones de HAP más altas de todo el periodo de muestreo. Los días 15 y 16 de marzo se observaron menores concentraciones de HAP.



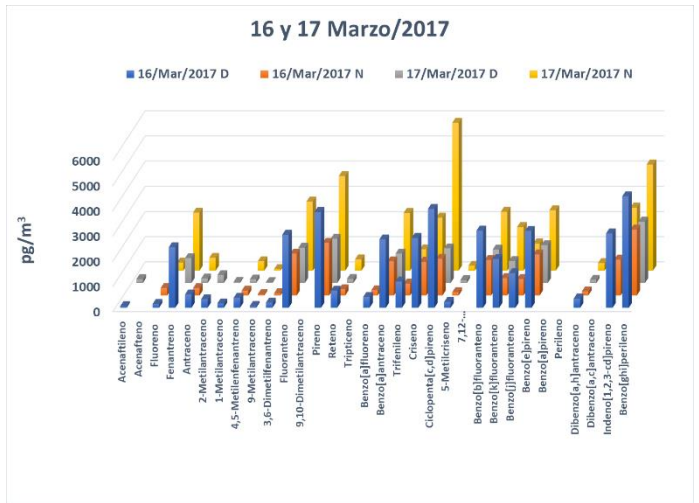
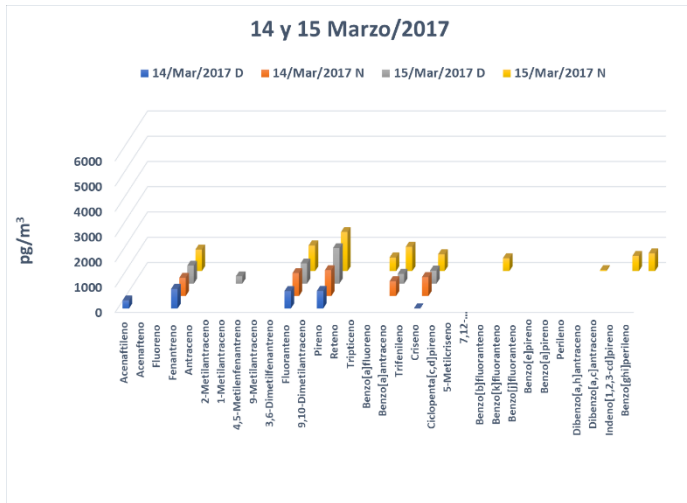
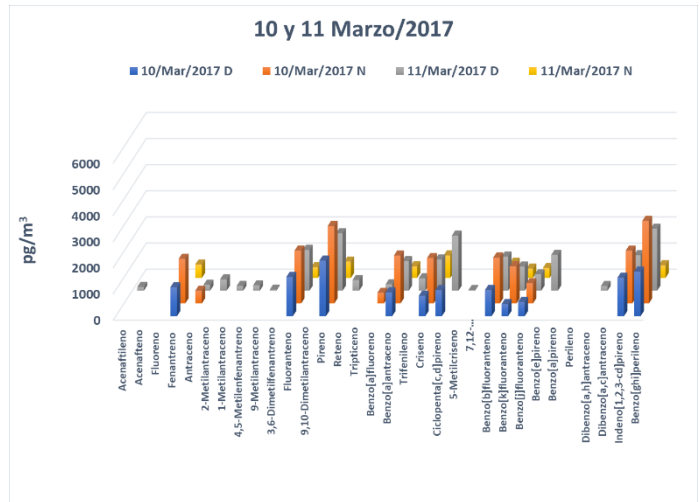
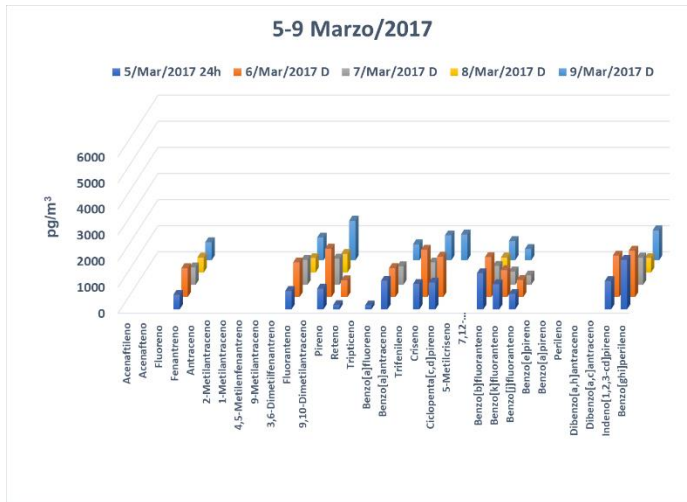
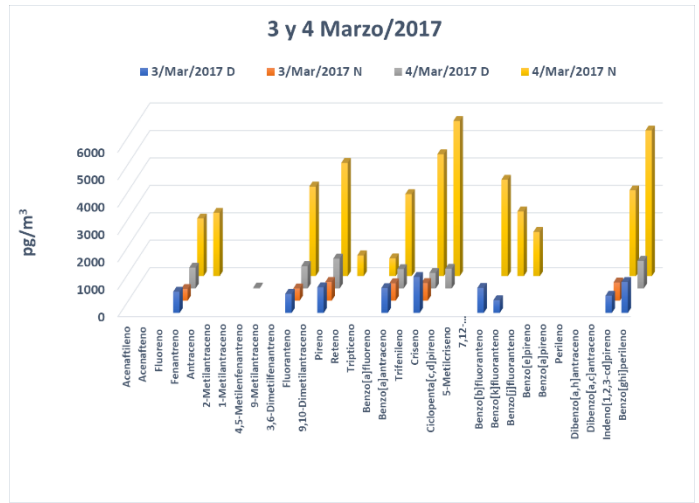
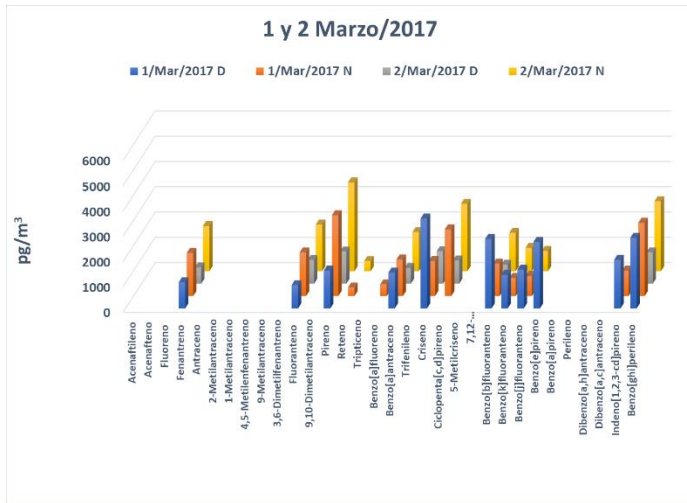


Figura 29. Distribución temporal de HAP en Av. Paseo Toluca

No se observaron diferencias en las medianas ( $p > 0.05$ ) para ninguno de los HAP entre los periodos diurno y nocturno, excepto el ciclopenta[*c,d*]pireno cuya concentración fue mayor durante el periodo nocturno ( $p < 0.03$ ) (figura 30).

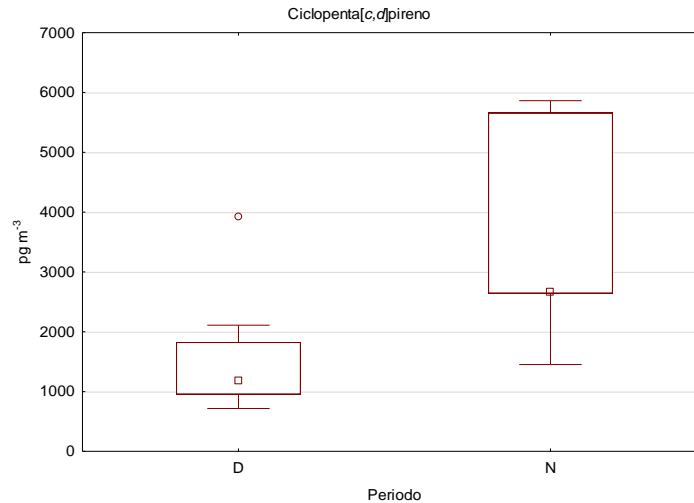


Figura 30. Comparación de la concentración de ciclopenta[*cd*]pireno entre periodos diurno y nocturno (MW,  $p < 0.03$ ). Medianas (cuadrado medio), 25-75 % cajas, 5-95 percentiles – bigotes

Se llevó a cabo una comparación de entre días hábiles (lunes a viernes) e inhábiles (fines de semana) en Tollocan y no se encontraron diferencias significativas a  $p < 0.05$ . Esto sugiere que la influencia de los vehículos no es una variable que impacte en el comportamiento temporal. Sin embargo, se necesita mayor número de observaciones para incrementar la serie de tiempo y confirmar dicha hipótesis.

### 7.4.3. HAP en ITESM

En el ITESM, se encontraron 21 de los 33 HAP que se analizaron (32 que se muestran en la tabla XVI, más naftaleno), su concentración osciló entre  $5 \text{ pg m}^{-3}$  (benzo[*a*]fluoreno) y  $159 \text{ pg m}^{-3}$  (benzo[*ghi*]perileno) (sin considerar al naftaleno). Tomando en cuenta el valor de las medianas; los HAP más abundantes fueron: benzo[*ghi*]perileno ( $159 \text{ pg m}^{-3}$ ), benzo[*b*]fluoranteno ( $145 \text{ pg m}^{-3}$ ), benzo[*e*]pireno ( $127 \text{ pg m}^{-3}$ ), indeno[1,2,3-*cd*]pireno ( $123 \text{ pg m}^{-3}$ ) y fluoranteno ( $123 \text{ pg m}^{-3}$ ). La tabla XVI muestra la concentración de HAP en el ITESM.

Tabla XVI. Concentración de HAP (pg m<sup>-3</sup>) en el ITESM

No	HAP	Promedio	DE	Mediana	Mínimo	Máximo
1	Benzo[ <i>ghi</i> ]perileno	173	74	159	84	362
2	Benzo[ <i>b</i> ]fluoranteno	169	83	145	81	428
3	Benzo[ <i>e</i> ]pireno	157	93	127	61	384
4	Fluoranteno	131	49	123	72	255
5	Indeno[1,2,3- <i>cd</i> ]pireno	140	67	123	61	342
6	Pireno	121	50	108	68	248
7	Ciclopenta[ <i>c,d</i> ]pireno	111	58	94	44	250
8	Benzo[ <i>a</i> ]pireno	138	91	93	46	363
9	Benzo[ <i>j</i> ]fluoranteno	98	51	90	46	264
10	Criseno	92	45	81	41	240
11	Trifenileno	89	46	72	47	234
12	Fenantreno	106	710	68	20	570
13	Benzo[ <i>k</i> ]fluoranteno	84	45	67	28	216
14	Reteno	62	24	64	35	107
15	Benzo[ <i>a</i> ]antraceno	82	51	58	31	227
16	2-Metilntraceno	53	81	29	7	234
17	1-Metilntraceno	48	57	29	12	186
18	3,6-Dimetilfenantreno	16	8	16	10	22
19	5-Metilcriseno	11	8	11	5	17
20	Benzo[ <i>a</i> ]fluoreno	6	4	5	3	17
21	Acenaftileno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
22	Acenafteno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
23	Fluoreno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
24	Antraceno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
25	4,5-Metilenfenantreno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
26	9-Metilntraceno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
27	9,10-Dimetilntraceno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
28	Tripticeno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
29	7,12-Dimetilbenzo[ <i>a</i> ]ntraceno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
30	Perileno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
31	Dibenzo[ <i>a,h</i> ]ntraceno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
32	Dibenzo[ <i>a,c</i> ]ntraceno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	HAP<228 gmol <sup>-1</sup>	411	221	368	198	1221
	HAP≥228 gmol <sup>-1</sup>	1082	742	969	97	3309

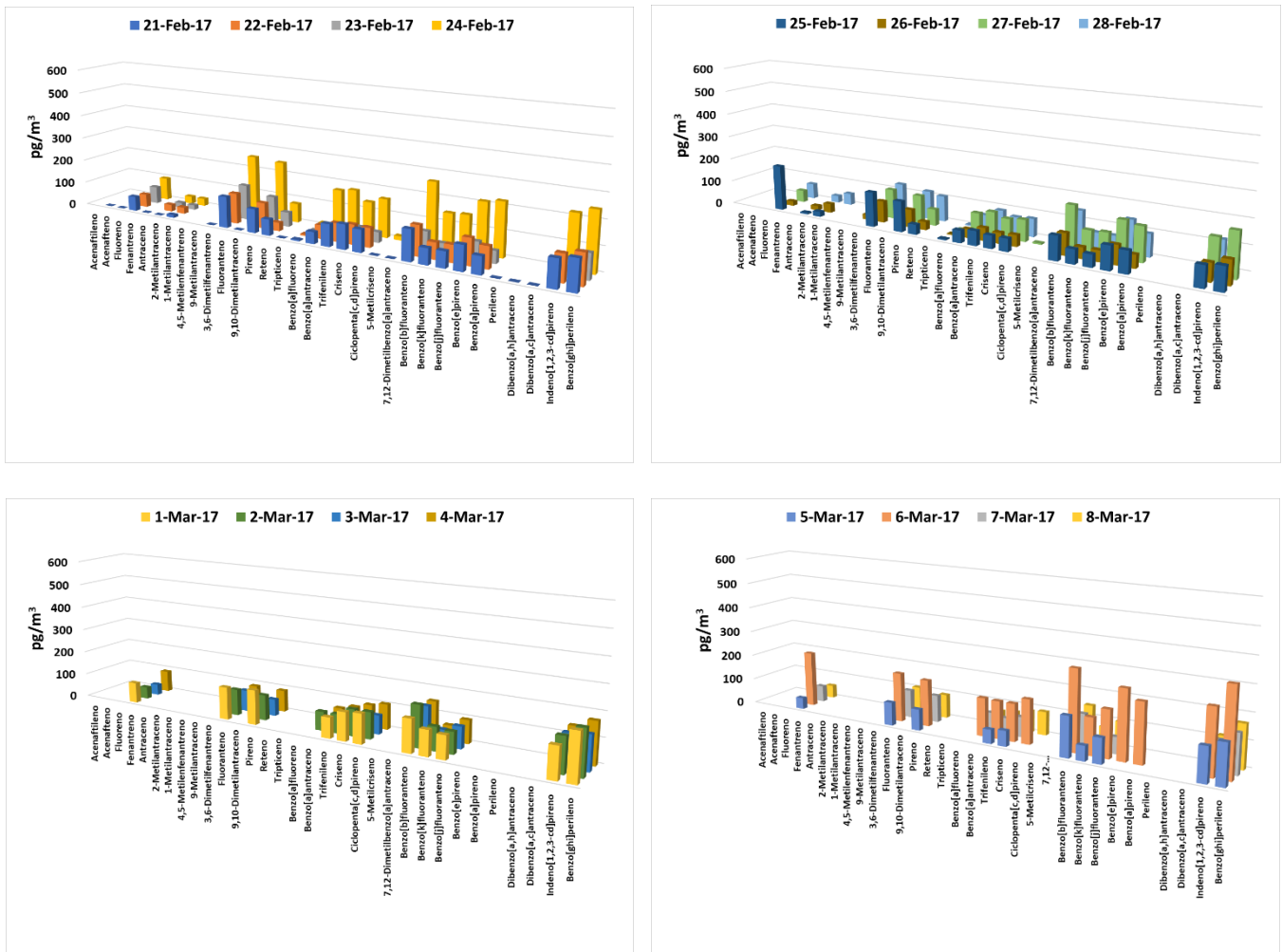
Tabla XVI. Continuación

Suma de 11 HAP cancerígenos	750	522	685	132	2329
-----------------------------	-----	-----	-----	-----	------

n.c. – No calculado por un interferente en el filtro, <LD – Menor a límite de detección indicado en la tabla XI.

En ITESM, ninguno de los HAP superó 1000  $\text{pg m}^{-3}$ , señalado como límite máximo para HAP en material particulado (European Union 2004). Las concentraciones se encontraron por debajo de 200  $\text{pg m}^{-3}$ . Cinco veces lo sugerido por la Unión Europea.

La figura 31 muestra la distribución temporal de HAP en el ITESM durante el periodo de muestreo. En general se observa que las concentraciones de HAP son parecidas a lo largo del periodo de colecta.



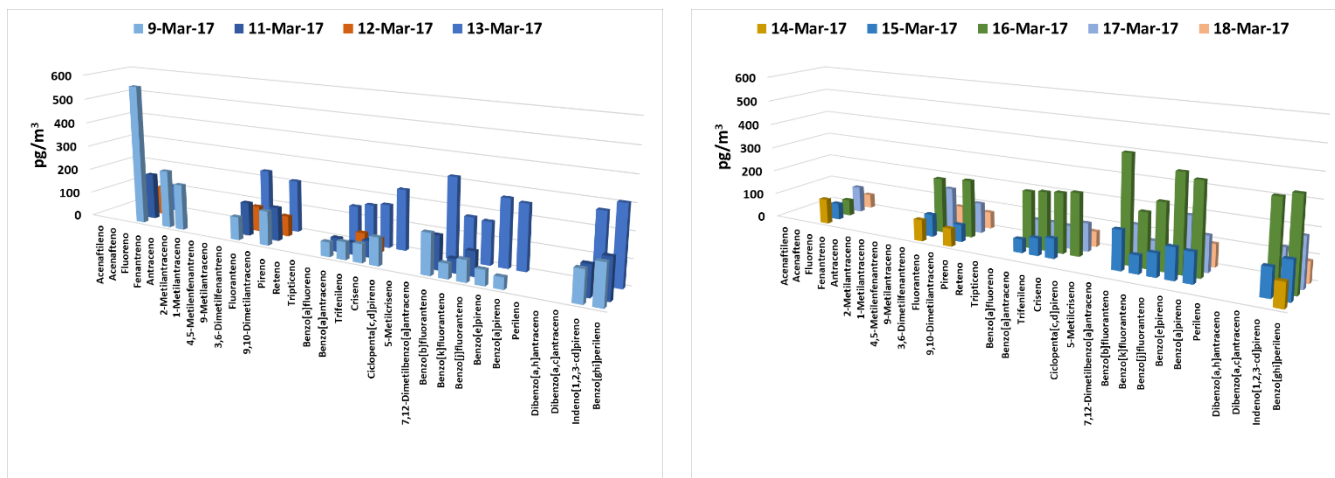


Figura 31. Distribución temporal de HAP en el ITESM

Se llevó a cabo una comparación entre días hábiles (lunes a viernes) e inhábiles (fines de semana) en el ITESM. Se observaron diferencias significativas a  $p < 0.05$  entre las emisiones de los fines de semana y días hábiles para: Benzo[a]antraceno, trifenileno, criseno, benzo[k]fluoranteno, y en general los HAP de peso molecular  $\geq 228 \text{ g mol}^{-1}$  (figura 32). Este comportamiento se debe al incremento del tráfico vehicular durante la semana para arribar al Tecnológico. La tabla XVII muestra la comparación de las medianas de aquellos HAP con diferencias significativas entre días hábiles e inhábiles.

Tabla XVII. Valores de p de Mann Whitney, ITESM hábil (N=19) e inhábil (N=7)

HAP	Rank Sum	Rank Sum	p-value
<b>Benzo[a]antraceno</b>	188	22	0.008829
<b>Trifenileno</b>	260	40	0.002836
<b>Criseno</b>	259	41	0.003484
<b>Benzo[k]fluoranteno</b>	244	32	0.005683
<b>HAP <math>\geq 228 \text{ g/mol}</math></b>	280	45	0.005891

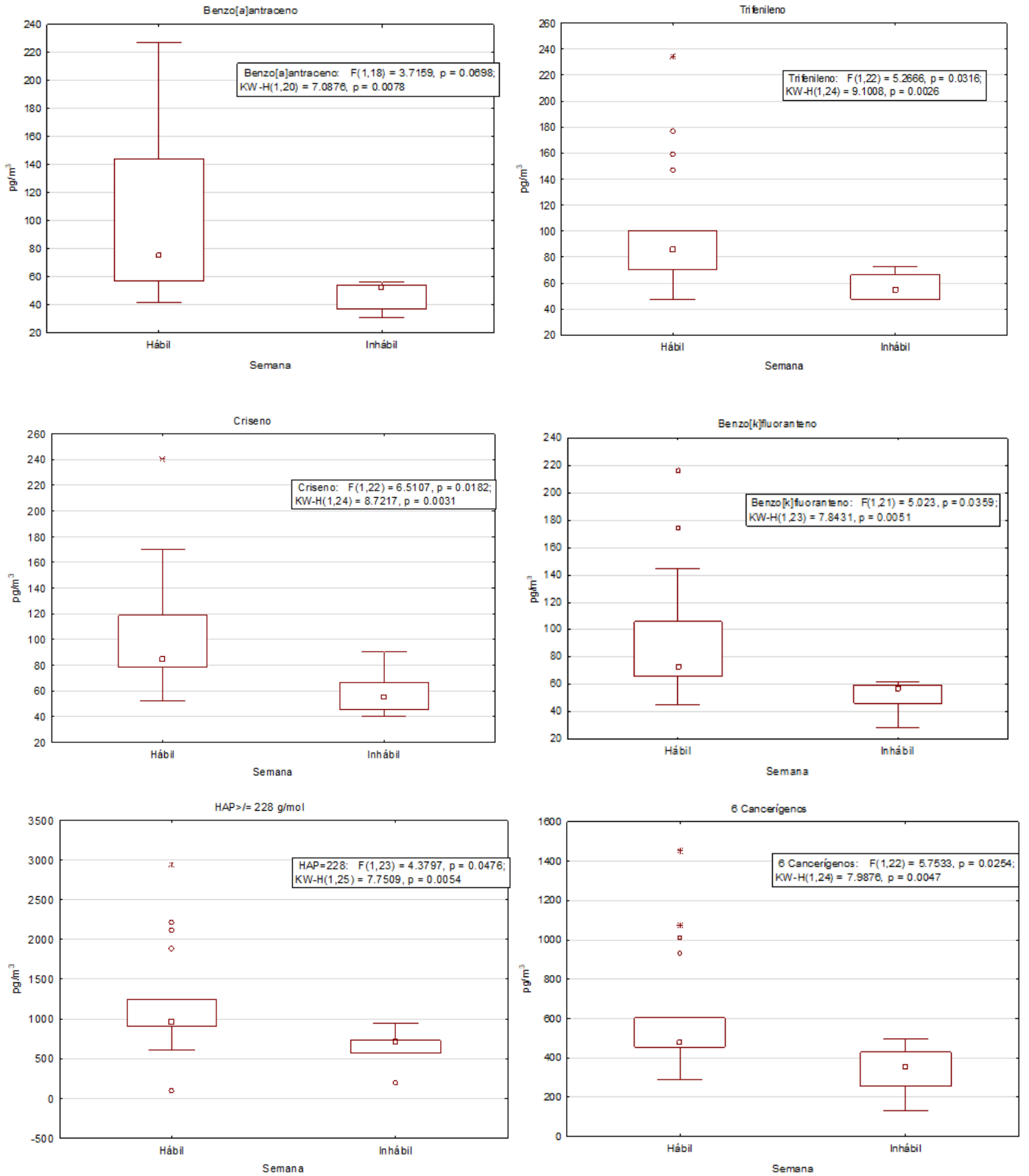


Figura 32. Comparación de HAP entre días e inhábiles en el ITESM. Medianas (cuadro interno), percentiles 25-75 % (caja) y percentiles 5-95 % (bigotes), círculos (extremos) y \* "outliers"

#### 7.4.4. Comparación de HAP entre Tollocan e ITESM

El ITESM representa un punto periurbano a la ciudad de Toluca, por lo que las concentraciones de HAP fueron menores a las que se encontraron en Paseo Tollocan que es una avenida de alto flujo vehicular. La concentración de HAP<228 g/mol fue hasta 9 veces mayor en Tollocan durante el periodo diurno y 17 veces mayor durante el periodo nocturno; los HAP≥228 g/mol se encontraron 7 veces más concentrados durante el periodo diurno y 14 veces durante el periodo nocturno. Debido a que durante el día la temperatura es mayor que durante la noche, los HAP ligeros migran a la fase gaseosa del aerosol atmosférico, disminuyendo sus concentraciones en la fase particulada. En la noche la temperatura desciende y propicia la condensación de los HAP en la fase gaseosa, lo que favorece la absorción sobre la fase particulada y su incremento en la concentración. La figura 33 muestra la comparación de las concentraciones de las sumas totales de HAP por día en ambos sitios.

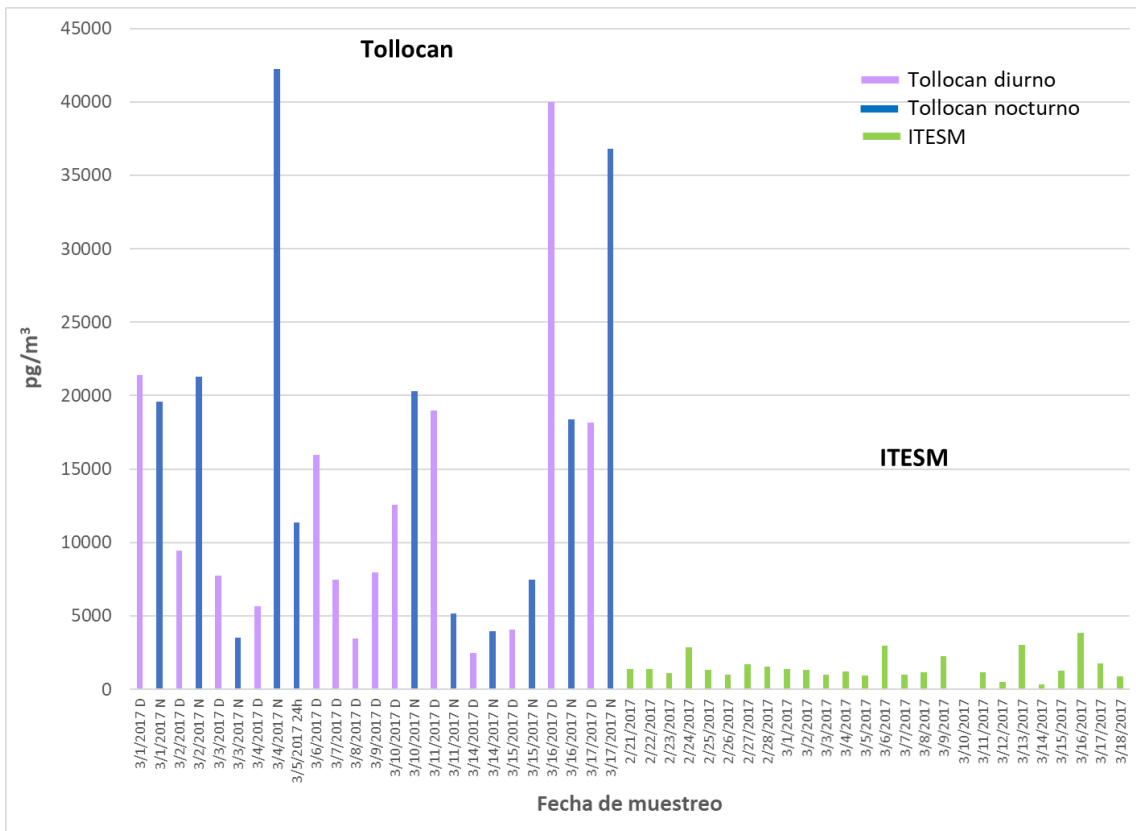


Figura 33. Suma de HAP en Tollocan e ITESM

En el ITESM se encontraron 21 HAP, mientras que en Tollocan fueron 26 HAP durante el periodo diurno y 23 en el periodo nocturno.

Como se muestra en la figura 34, en Tollocan el 51 % de los HAP analizados durante el día fueron cancerígenos, el 43 % lo fueron en el periodo nocturno, mientras que sólo el 29 % lo fueron en el ITESM.

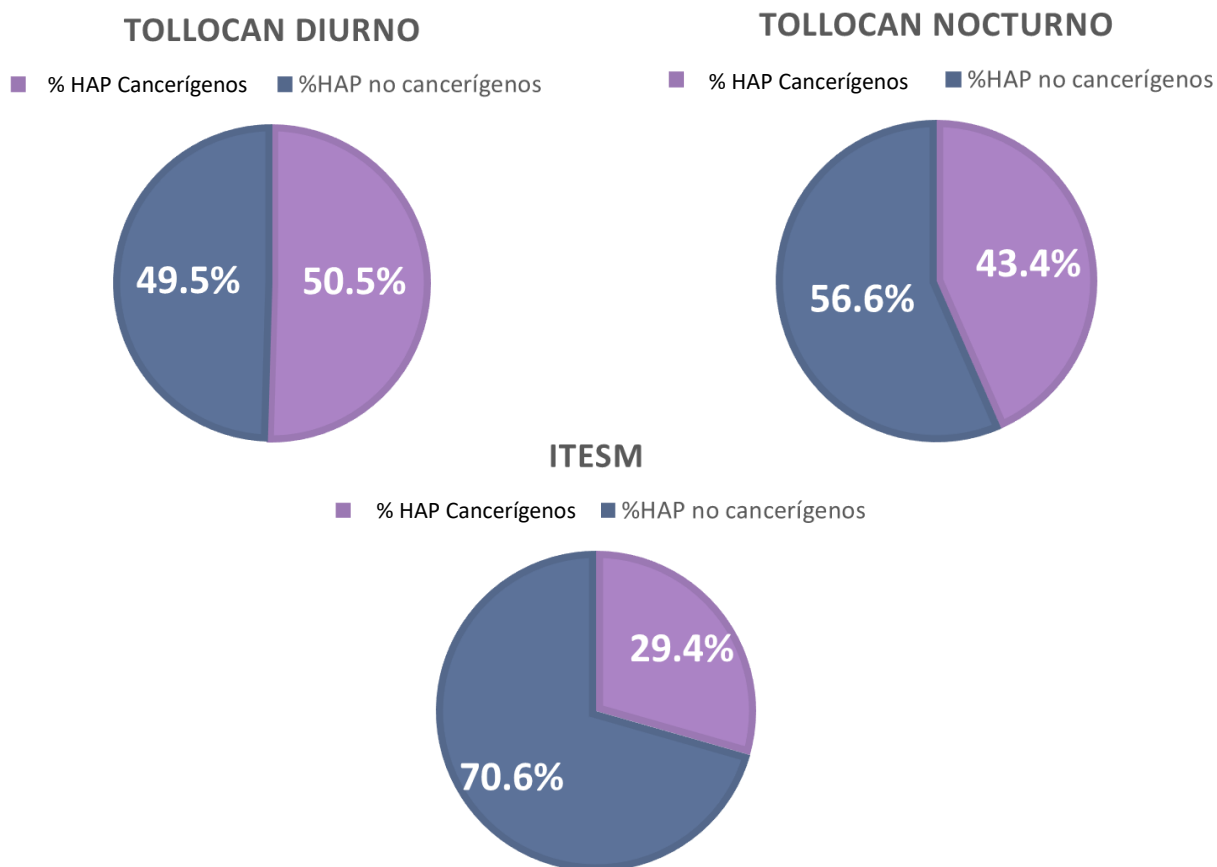


Figura 34. Porcentaje de HAP cancerígenos en ambos sitios

### 7.5. Comparación con otros estudios

Se han realizado otros estudios sobre la comparación entre sitios urbanos y periurbanos, por ejemplo Alam *et al.* (2013) analizó 14 HAP en la fase vapor y la fase particulada del aerosol atmosférico en dos sitios de Birmingham: "BROS" (Bristol



Road Observatory Site) que es un sitio ubicado a 5 metros del tráfico pesado y “EROS” ubicado a 800 m de “BROS”, tiene un fondo urbano y se encuentra dentro del área verde de la Universidad de Birmingham. Los muestreadores se ubicaron 5 metros por encima del nivel del suelo en “BROS” y a 2 metros de altura en “EROS”. Las concentraciones de HAP en la fase particulada oscilaron entre 0.15 y 0.6 ng m<sup>-3</sup> en EROS y entre 0.2 y 1.6 ng m<sup>-3</sup> en BROS. La tabla XVIII muestra la comparación de los intervalos de concentración obtenidos en ambos sitios de Toluca y de Birmingham, los valores máximos fueron mayores en Tollocan. Se utilizaron los intervalos de concentración porque el autor no describe las concentraciones de cada HAP ni de sumas de HAP únicamente muestra la figura 35. El HAP más abundante en “BROS” fue el pireno, en Tollocan que tiene características similares el pireno también fue de los HAP más abundantes durante los periodos diurno y nocturno.

Tabla XVIII. Concentraciones de HAP en Birmingham y Toluca, ng m<sup>-3</sup>

	“BROS”	“EROS”	Tollocan diurno	Tollocan Nocturno	ITESM
HAP	0.2-1.6	0.15-0.6	0.03-7.3	0.04-5.9	0.003-0.6

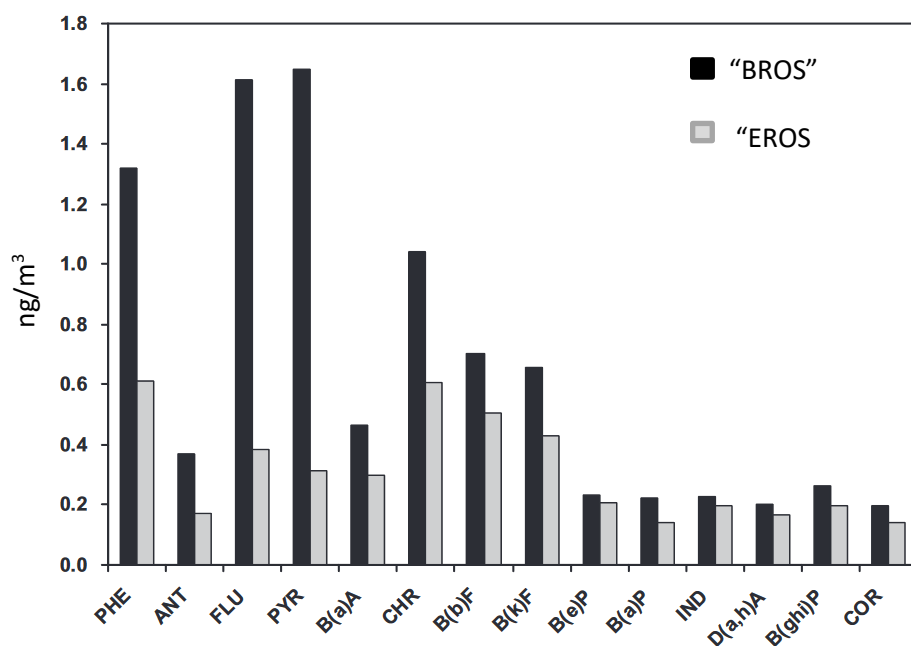


Figura 35. Gráfica de las concentraciones de HAP en dos sitios de Birmingham, tomada de Alam *et al.* (2013)

Zhang *et al.* (2018) colectaron PM<sub>2.5</sub> en tres sitios al norte de China: Jinan (sitio urbano), montaña Tai (sitio alejado de emisiones antropogénicas) y la isla Tuoji (sitio con un entorno marino). Las colectas se llevaron a cabo en cuatro periodos: mañana (7.00-10:30 h), día (11:00-14:30 h), tarde (15:00-18:30 h) y noche (19:00-6:30 h). Se obtuvieron los intervalos de concentraciones que se muestran en la tabla **XIX**. Se determinó que las principales fuentes de emisión fueron combustibles fósiles y combustión de biomasa.

Tabla XIX. Concentraciones de HAP en tres sitios de China, pg m<sup>-3</sup>

Sitio	Mañana	Día	Tarde	Noche
<b>Jinan</b>	140-3920	140-2520	100-2700	70-3400
<b>Isla Tuoji</b>	70-1170	30-840	20-680	40-780
<b>Montaña Tai</b>	40-1730	30-1500	40-910	10-640
<b>Tollocan</b>	-	30-7315	-	42-5863

Este comportamiento fue similar al que se observó en el presente estudio en Paseo Tollocan, ya que durante el periodo nocturno las concentraciones de HAP fueron mayores a las obtenidas durante el día. En Tollocan también se observan máximos más altos que al norte de China.

Alves *et al.* (2017) realizaron un estudio en tres ciudades al sur de Europa: Oporto (Portugal) sitio con influencia vehicular, Florencia (Italia) ciudad con fondo urbano y Atenas (Grecia) que representa un sitio suburbano. Los periodos de muestreo fueron mayor a dos meses durante invierno y verano, las PM<sub>2.5</sub> se colectaron durante 24 horas utilizando un muestreador de bajo volumen en Italia y de alto volumen en los otros dos sitios. La cuantificación al igual que en este estudio, se llevó a cabo empleando HAP deuterados. Se hizo una extracción por duplicado con extracción acelerada con disolventes; el análisis se realizó por CG-EM. Durante invierno se obtuvieron concentraciones de 8 a 878 pg m<sup>-3</sup> en Oporto, en Florencia de 43-633 pg m<sup>-3</sup> y en Atenas de 13-484 pg m<sup>-3</sup>. En verano las concentraciones fueron menores; en Oporto de 4 a 715 pg m<sup>-3</sup>, de 54-297 en Florencia y de 1-101 pg m<sup>-3</sup> en

Atenas. Las concentraciones fueron menores a las observadas en Tollocan (periodo diurno: 41 a 2068  $\text{pg m}^{-3}$ , nocturno: 53-2835  $\text{pg m}^{-3}$ ) y mayores a las obtenidas en ITESM (5-159  $\text{pg m}^{-3}$ ).

Martellini *et al.* (2012) llevaron a cabo un estudio similar al de esta tesis en el cual colectaron  $\text{PM}_{2.5}$  en tres sitios de Toscana, Italia: el centro de la ciudad, con gran afluencia vehicular; un área verde rodeada por edificios y un sitio periurbano (parque Villa Maurogordato). Las muestras fueron extraídas de manera similar a las del ITESM ya que se utilizaron 5 mL de DCM en un baño de ultrasonido y fueron analizadas por CG-EM. En el centro de la ciudad se obtuvieron concentraciones entre 40 y 1300  $\text{pg m}^{-3}$ , de 50 a 540  $\text{pg m}^{-3}$  en el área verde y de 30 a 800  $\text{pg m}^{-3}$  en el sitio periurbano.

En Paseo Tollocan, la mayor concentración de HAP fue 2835  $\text{pg m}^{-3}$ ; durante el periodo nocturno, mientras que en ciudades como Oporto (Portugal) y Jinan en China, las concentraciones más altas fueron 878  $\text{pg m}^{-3}$  y 1300  $\text{pg m}^{-3}$  respectivamente. En los cuatro estudios mencionados se observó que en los sitios urbanos se presentaron mayores concentraciones de HAP, influenciados fuertemente por emisiones vehiculares.

## **7.6. Identificación de fuentes de emisión**

Un método que se ha utilizado para la asignación de fuentes es el uso del perfil y la relación de HAP. Se debe tomar como una guía y no como una regla. El método de relación binaria para la identificación de fuentes de HAP implica la relación entre pares de marcadores específicos de HAP (Ravindra *et al.* 2008).

La tabla **XX** compara las tasas de diagnóstico entre algunos HAP, calculadas en diferentes estudios y en el presente estudio. En rojo se muestran las tasas que coinciden con aquellas calculadas por diferentes autores.

Tabla XX. Tasas de diagnóstico entre HAP y de fuentes de emisión. TD – Tollocan Diurno, TN - Tollocan nocturno, ITESM – Instituto Tecnológico de Monterrey. En rojo se encuentran aquellas similares a las reportadas en la literatura

Relación de HAP	Valor Promedio	Valor Mediana	Tasa	Fuente de emisión	Referencia
<b>Ind/(Ind + BghiP)</b>	TD: 0.40 TN: 0.38 ITESM: 0.44	TD: 0.39 TN: 0.37 ITESM: 0.44	0.18	Autos	Ravindra <i>et al.</i> (2008)
			<0.2	Petrogénica (evaporación)	Yunker <i>et al.</i> (2002)
			<b>0.2-0.5</b>	<b>Combustión de petróleo</b>	Yunker <i>et al.</i> (2002)
			>0.5	Combustión de pasto, madera y carbón	Yunker <i>et al.</i> (2002)
<b>Fno/(Fno+Pir)</b>	TD: 0.06 TN: 0.10 ITESM: n.c.	TD: 0.06 TN: 0.10 ITESM: n.c.	0.33±0.02	Diésel	Valle-Hernández (2014)
<b>BaP/(BaP +Cris)</b>	TD: n.c. TN: n.c. ITESM: 0.57	TD: n.c. TN: n.c. ITESM: 0.60	<0.5	<b>Gasolina</b>	Ravindra <i>et al.</i> (2008)
			>0.5	Diésel	
<b>BbF/BkF</b>	TD: 1.69 TN: 1.60 ITESM: 2.10	TD: 1.58 TN: 1.63 ITESM: 1.98	<b>0.5</b>	<b>Diésel</b>	Ravindra <i>et al.</i> (2008)
			0.73	Gasolina	
			<b>&gt;0.5</b>	<b>Diésel</b>	Ravindra <i>et al.</i> (2008)
<b>BaP/BghiP</b>	TD: n.c. TN: n.c. ITESM: 0.73	TD: n.c. TN: n.c. ITESM: 0.73	2.5-2.9	Fundición de aluminio	Tobiszewski <i>et al.</i> (2012)
			1.06±0.11	Diésel	Valle-Hernández (2014)
<b>Flt/BeP</b>	TD: 0.84 TN: 0.75 ITESM: 1.08	TD: 0.94 TN: 1.02 ITESM: 1.04	<0.6	Emisiones no vehiculares	Katsoyiannis <i>et al.</i> (2007)
			<b>&gt;0.6</b>	<b>Emisiones vehiculares</b>	
<b>Ant/(Ant+Fen)</b>	TD: 0.17 TN: 0.31 ITESM: n.c.	TD: 0.17 TN: 0.22 ITESM: n.c.	3.5±0.5	Escape de automóvil	Oda <i>et al.</i> (2001)
			<0.1	Petrogénico	Pies <i>et al.</i> (2008)
<b>Flt/(Flt+Pir)</b>	TD: 0.42 TN: 0.41 ITESM: 0.52	TD: 0.43 TN: 0.40 ITESM: 0.52	<b>&gt;0.1</b>	<b>Pirogénico</b>	
			<0.4	Petrogénico (evaporación)	De la Torre-Roche <i>et al.</i> (2009)
<b>BaA/(BaA+Cris)</b>	TD: 0.44 TN: 0.48 ITESM: 0.45	TD: 0.44 TN: 0.50 ITESM: 0.45	<b>0.4-0.5</b>	<b>Combustión petrogénica</b>	
			0.2-0.35	Combustión de carbón	Yunker <i>et al.</i> (2002)
<b>Ret/(Ret+Cris)</b>	TD: 0.21 TN: 0.17 ITESM: 0.44	TD: 0.23 TN: 0.17 ITESM: 0.44	<b>&gt;0.35</b>	<b>Emisiones vehiculares</b>	
			<0.2	Petrogénico (evaporación)	
<b>BghiP/Ind</b>	TD: 1.53 TN: 1.73	TD: 1.59 TN: 1.69	~1	Quema de madera	Yunker <i>et al.</i> (2002)
			2.05±0.21	Diésel	Valle-Hernández (2014)

Tabla XX. Continuación

	ITESM: 1.26	ITESM: 1.29			
<b>(BbF+BkF)/BghiP</b>	TD: 1.11	TD: 1.07	2.00±0.43	Diésel	Valle-Hernández (2014)
	TN: 1.06	TN: 0.97			
	ITESM: 1.42	ITESM: 1.41			

Ant: Antraceno, BaA: Benzo[a]antraceno, BbF; Benzo[b]fluoranteno, BkF: Benzo[k]fluoranteno, BaP: Benzo[a]pireno, BeP: Benzo[e]pireno, BghiP: Benzo[ghi]perileno, Cris: Criseno, Fen: Fenantreno, Flt: Fluoranteno, Fno – Fluoreno, I123cdP: Indeno[1,2,3-cd]pireno, Ret – Reteno, Pir – Pireno, n.c.–no calculado.

En general, las tasas de diagnóstico sugieren la emisión por combustión de gasolina y diésel emitidos por los vehículos. Muy poca influencia de fuentes evaporativas o por quema de biomasa, sin embargo, la tasa fluoranteno/(fluoranteno+pireno) logró diferenciar fuentes de emisión por combustión de biomasa. La tasa no cumplió con lo sugerido por De la Torre-Roche *et al.* (2009) para asignar fuentes petrogénicas, usualmente relacionadas con emisiones evaporativas. Debido a que la mayoría de los valores en Tollocan se encontraron entre 0.4 y 0.5 (Figura 36), se propone usar este intervalo para asignar fuentes por combustión de diesel, considerando que tanto el fluoranteno como el pireno son marcadores de la combustión de diesel (pirogénico) (Ravindra *et al.* 2008).

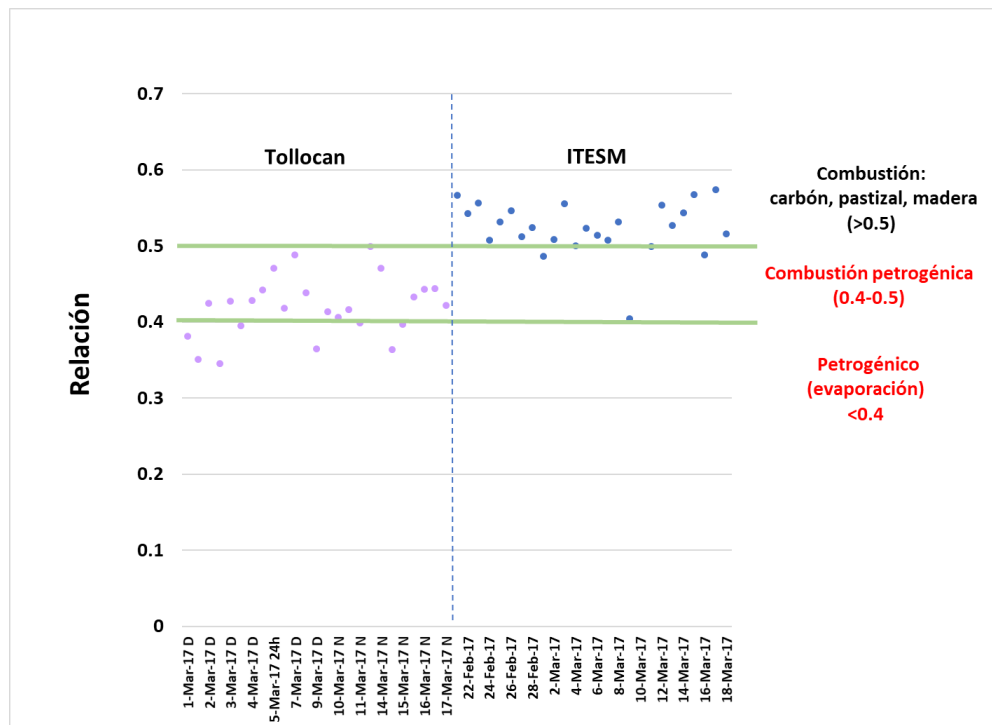


Figura 36. Tasa fluoranteno/(fluoranteno+pireno) (De la Torre-Roche *et al.* 2009).

La figura 37 muestra la tasa  $\text{indeno}[1,2,3\text{-cd}]/\text{perileno}/(\text{indeno}[1,2,3\text{-cd}]/\text{perileno} + \text{benzo}[ghi]/\text{perileno})$ , con la cual no se logró diferenciar emisiones por combustión de biomasa de aquellas por combustión petrogénica como propone Yunker *et al.* 2002. Sin embargo, exceptuando los cuatro puntos que se encuentran por arriba de 0.4 en Tolloacan, podemos diferenciar entre las emisiones de este sitio e ITESM, es por ello que al ser  $\text{indeno}[1,2,3\text{-cd}]/\text{perileno}$  y  $\text{benzo}[ghi]/\text{perileno}$  marcadores de combustión de gasolina, se propone utilizar esta tasa como un indicador de influencia vehicular de gasolina.

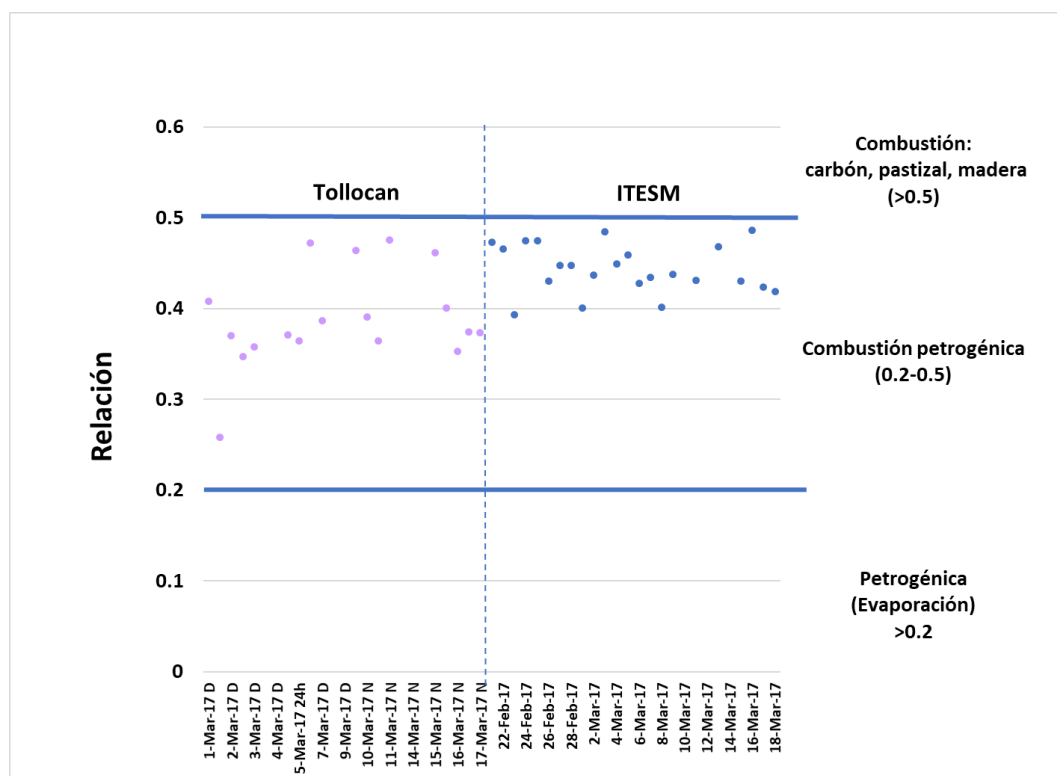


Figura 37. Tasa  $\text{indeno}[1,2,3\text{-cd}]/\text{perileno}/(\text{indeno}[1,2,3\text{-cd}]/\text{perileno} + \text{benzo}[ghi]/\text{perileno})$  (Yunker *et al.* 2002).

Yunker *et al.* (2002) proponen utilizar la tasa  $\text{benzo}[a]/\text{antraceno}/(\text{benzo}[a]/\text{antraceno} + \text{criseno})$  para asignar emisiones vehiculares, petrogénicas y por combustión de carbón. La figura 38 muestra que no fue posible diferenciar entre ambos sitios ya que el comportamiento fue similar, esto pudo deberse a una fuente fija o similar en ambos sitios. Dado que el criseno es un marcador de combustión de

biomasa, se propone que la fuente en común para ambos sitios pudo ser un incendio forestal o quema de biomasa. Al ser reteno un buen marcador de quema de biomasa, se propone calcular la tasa reteno/benzo[a]antraceno; esta nueva tasa permite diferenciar las emisiones de un sitio urbano (Tollocan) de las de quema de biomasa en el ITESM (figura 39).

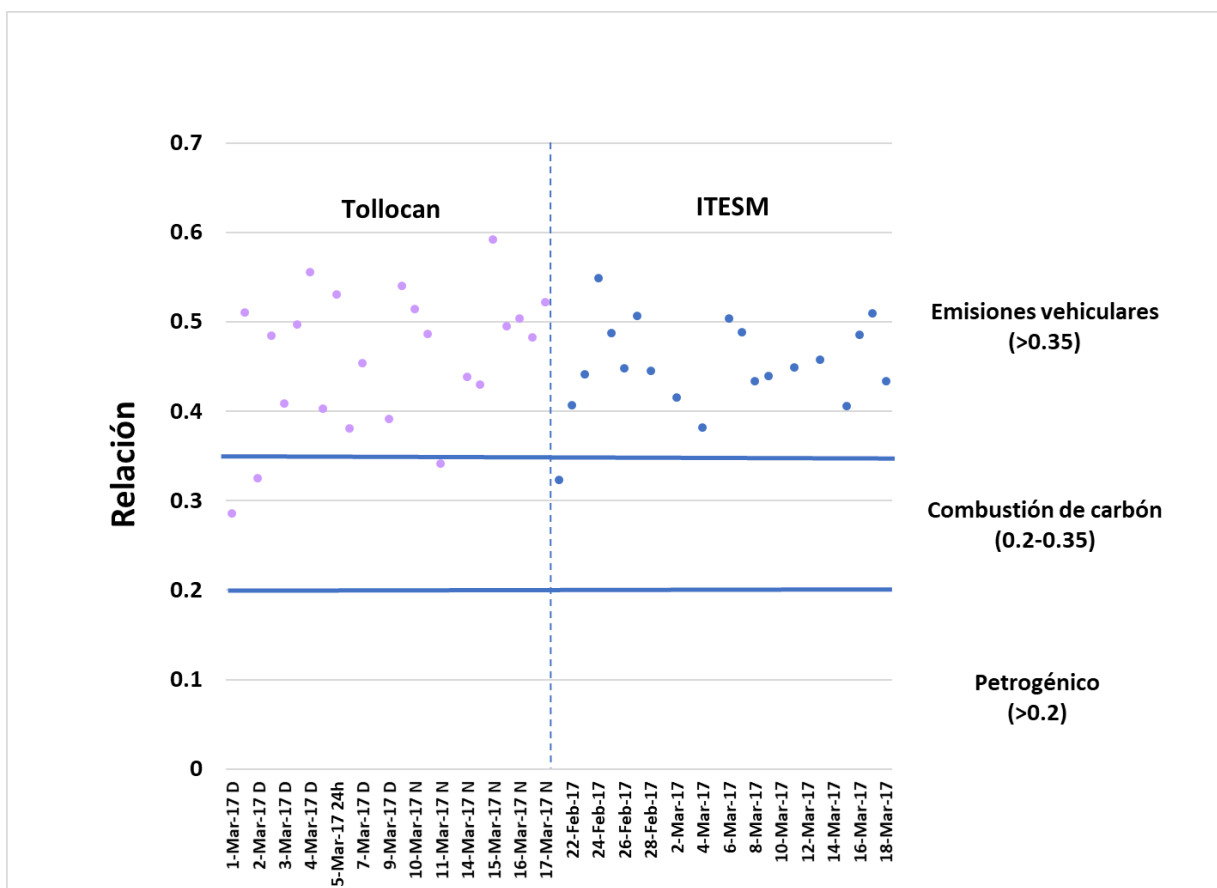


Figura 38. Tasa benzo[a]antraceno/(benzo[a]antraceno +criseno) (Yunker *et al.* 2002).

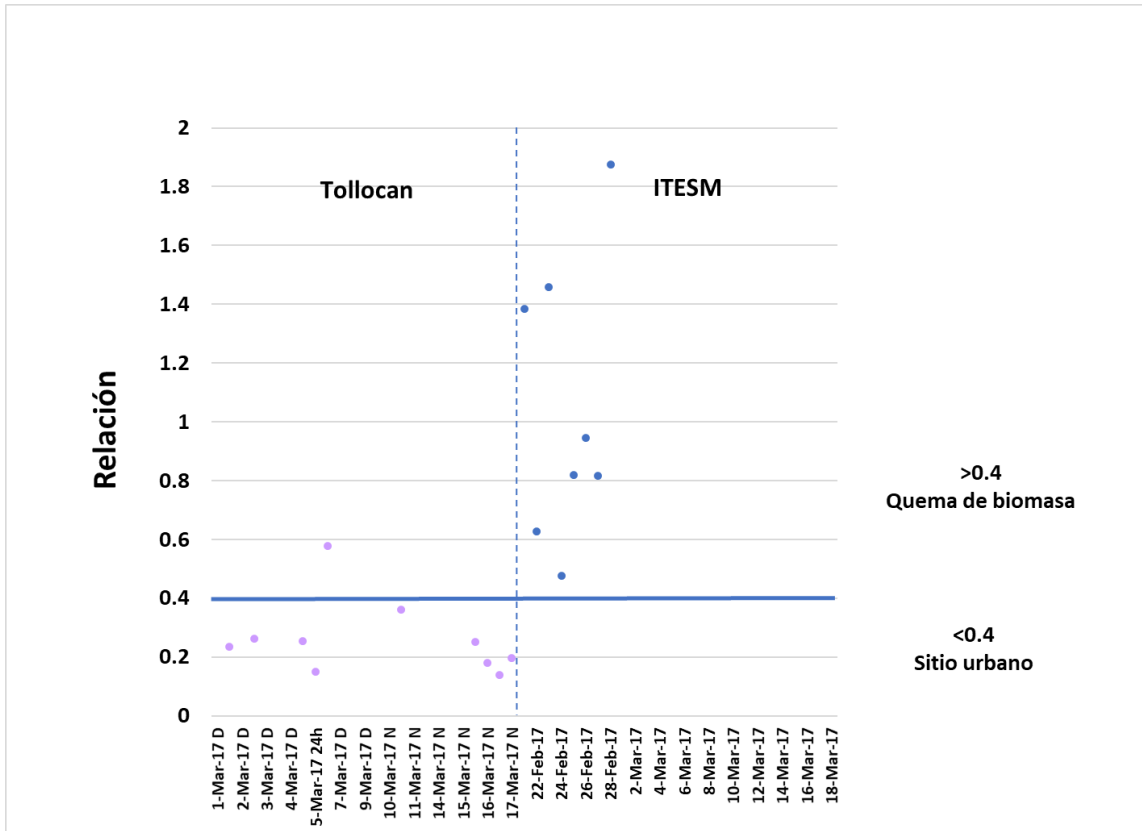


Figura 39. Tasa reteno/benzo[a]antraceno (propuesta en este estudio).

## 7.7. Correlaciones entre contaminantes atmosféricos, parámetros meteorológicos y HAP

### 7.7.1. Tollocan

La tabla **XXI** muestra los coeficientes de correlación de Spearman entre HAP y contaminantes atmosféricos de todo el periodo de muestreo. En color rojo se encuentran aquellos que mostraron correlación significativa ( $p < 0.05$ ). Todos los contaminantes atmosféricos correlacionaron entre sí. Mostraron correlaciones negativas con la velocidad del viento lo que sugiere depuración de la atmósfera. Los HAP  $\geq 228$  g/mol, los 11 HAP cancerígenos y la suma de HAP correlacionaron de manera significativa con todos los contaminantes atmosféricos (figura **40**). Sugiriendo similares fuentes de emisión provenientes de combustión incompleta. Fuertes correlaciones entre contaminantes criterio fueron observados,



especialmente el NO con el CO, indicando fuentes vehiculares y el NO vs. CN, indicando presencia de combustión incompleta de diesel.

Tabla XXI. Correlaciones de Spearman. Tollocan (N=25)

No.	Variable	NO	NO <sub>2</sub>	CO	CN
1	NO	1.00	0.74	0.79	0.82
2	NO <sub>2</sub>	0.74	1.00	0.80	0.69
3	CO	0.79	0.80	1.00	0.65
4	CN	0.82	0.69	0.65	1.00
5	Velocidad del viento	-0.81	-0.51	-0.61	-0.60
6	Presión atmosférica	0.22	-0.21	-0.11	0.30
7	Temperatura	-0.50	0.03	-0.18	-0.36
8	Humedad relativa	0.33	-0.18	0.11	0.19
9	Acenaftileno	-0.40	0.00	-0.40	-0.40
10	Acenafteno	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
11	Fluoreno	0.90	0.60	0.40	1.00
12	Fenantreno	0.56	0.27	0.35	0.53
13	Antraceno	0.46	-0.43	0.21	-0.14
14	2-Metilantraceno	-0.50	-1.00	-1.00	-1.00
15	1-Metilantraceno	-0.60	-0.80	-0.80	-0.80
16	4,5-Metilenfenantreno	0.43	-0.14	-0.03	0.20
17	9-Metilantraceno	0.60	-0.40	-0.10	0.20
18	3,6-Dimetilfenantreno	0.30	-0.70	-0.50	-0.10
19	Fluoranteno	0.62	0.39	0.49	0.58
20	9,10-Dimetilantraceno	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
21	Pireno	0.60	0.34	0.48	0.56
22	Reteno	0.04	-0.64	-0.21	-0.15
23	Tripticeno	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
24	Benzo[a]fluoreno	0.35	-0.34	0.30	-0.07
25	Benzo[a]antraceno	0.53	0.36	0.41	0.58
26	Trifenileno	0.30	-0.70	-0.50	-0.10
27	Criseno	0.45	0.34	0.38	0.30
28	Ciclopenta[c,d]pireno	0.59	0.03	0.16	0.44
29	5-Metilcriseno	0.70	0.00	0.20	0.40
30	7,12-Dimetilbenzo[a]antraceno	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
31	Benzo[b]fluoranteno	0.26	0.09	0.12	0.23
32	Benzo[k]fluoranteno	0.23	-0.08	-0.02	0.30
33	Benzo[j]fluoranteno	0.36	-0.04	0.20	0.36
34	Benzo[e]pireno	0.37	0.20	0.09	0.14
35	Benzo[a]pireno	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
36	Perileno	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.

Tabla XXI. Continuación

<b>37</b>	Dibenzo[a,h]antraceno	0.09	-0.43	-0.54	-0.09
<b>38</b>	Dibenzo[a,c]antraceno	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
<b>39</b>	Indeno[1,2,3-cd]pireno	0.24	0.14	0.16	0.35
<b>40</b>	Benzo[ghi]perileno	0.45	0.29	0.33	0.38
<b>41</b>	HAP<228	0.59	0.34	0.46	0.56
<b>42</b>	HAP≥228	0.53	0.42	0.45	0.47
<b>43</b>	11 Cancerígenos	0.55	0.46	0.49	0.48
<b>44</b>	Suma HAP (sin naftaleno)	0.59	0.48	0.53	0.52

n.c. – no calculado

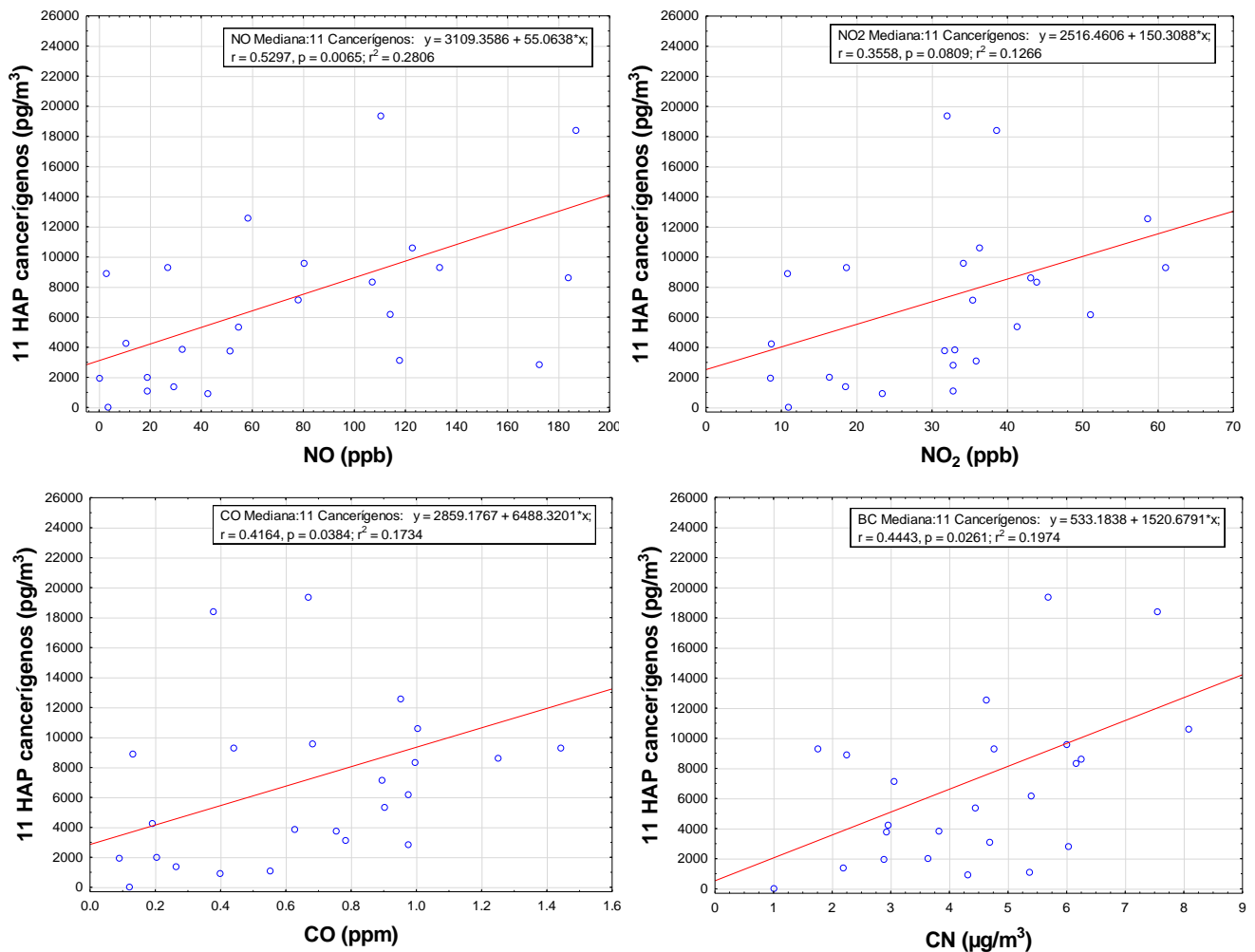


Figura 40. Correlaciones de Spearman, Tollocan

### 7.7.2. Correlaciones en ITESM

La tabla **XXII** muestra los coeficientes de correlación de Spearman entre HAP y contaminantes atmosféricos obtenidos en el ITESM; en color rojo se encuentran aquellos con correlaciones significativas. Ningún HAP correlacionó con la velocidad de viento.

En este caso, la magnitud de las asociaciones no fue tan fuerte como la observada en Tollocan. Como se muestra en la figura **41**, fuertes asociaciones se obtuvieron entre CN vs NO<sub>2</sub> y reteno vs NO<sub>2</sub>, sugiriendo probablemente presencia de quema de biomasa, así como de emisiones por combustión incompleta de diesel, sugerida por la asociación entre NO y CN. Se observaron nuevamente asociaciones entre HAP en fase particulada con CO y NO, lo que indica la presencia de fuentes vehiculares.

Tabla XXII. Correlaciones de Spearman en el ITESM (N=26)

	Variable	NO	NO <sub>2</sub>	CO	CN
1	NO	1.00	0.19	0.41	0.68
2	NO <sub>2</sub>	0.20	1.00	0.13	0.78
3	CO	0.41	0.13	1.00	0.21
4	CN	0.68	0.78	0.21	1.00
5	Velocidad del viento	0.20	0.46	0.18	0.22
6	Presión atmosférica	0.18	0.59	0.02	0.46
7	Temperatura	0.35	-0.22	0.13	0.14
8	Humedad relativa	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
9	Acenaftileno	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
10	Acenafteno	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
11	Fluoreno	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
12	Fenantreno	-0.23	0.20	0.15	-0.05
13	Antraceno	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
14	2-Metilantraceno	0.75	0.71	0.14	0.79
15	1-Metilantraceno	0.07	0.45	0.43	0.41
16	4,5-Metilenfenantreno	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
17	9-Metilantraceno	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
18	3,6-Dimetilfenantreno	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
19	Fluoranteno	0.08	-0.27	0.28	-0.05
20	9,10-Dimetilantraceno	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
21	Pireno	0.21	-0.08	0.23	0.08
22	Reteno	0.17	0.91	0.05	0.48
23	Tripticeno	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
24	Benzo[a]fluoreno	0.02	-0.24	0.19	-0.05

Tabla XXII. Continuación

25	Benzo[a]antraceno	0.35	0.47	0.37	0.46
26	Trifenileno	0.52	0.17	0.46	0.35
27	Criseno	0.55	0.33	0.39	0.49
28	Ciclopenta[c,d]pireno	0.32	0.64	0.34	0.53
29	5-Metilcriseno	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
30	7,12-Dimetilbenzo[a]antraceno	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
31	Benzo[b]fluoranteno	0.28	0.63	0.27	0.50
32	Benzo[k]fluoranteno	0.43	0.21	0.54	0.32
33	Benzo[j]fluoranteno	0.21	0.48	0.14	0.39
34	Benzo[e]pireno	0.15	0.40	0.29	0.36
35	Benzo[a]pireno	0.02	0.42	0.44	0.31
36	Perileno	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
37	Dibenzo[a,h]antraceno	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
38	Dibenzo[a,c]antraceno	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
39	Indeno[1,2,3-cd]pireno	0.34	0.45	0.21	0.46
40	Benzo[ghi]perileno	0.44	0.42	0.27	0.49
41	HAP<228	0.07	-0.19	0.17	-0.08
42	HAP≥228	0.37	0.11	0.44	0.32
43	11 Cancerígenos	0.44	0.12	0.41	0.33
44	Suma de HAP (sin naftaleno)	0.67	-0.01	0.28	0.36

n.c. – no calculado

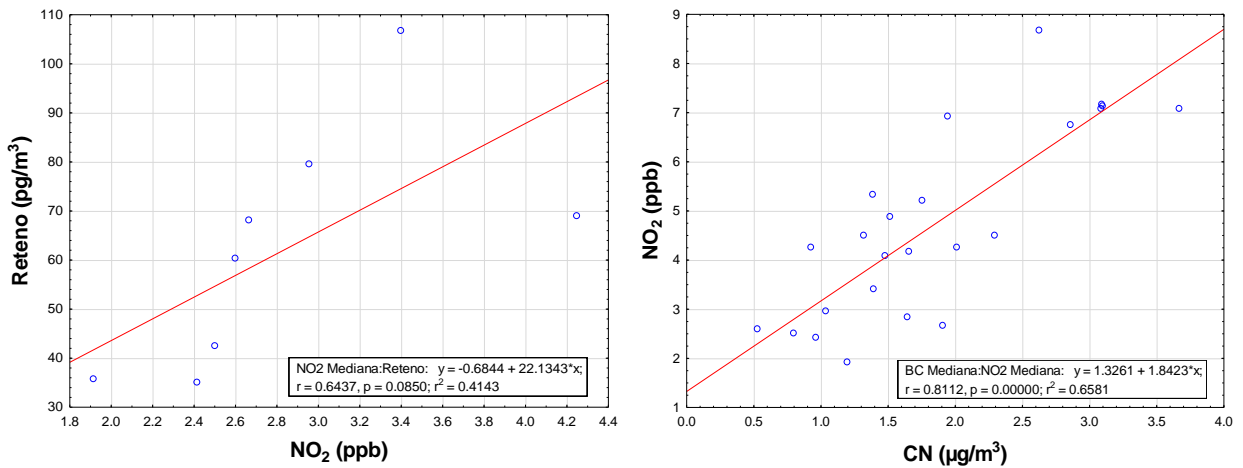


Figura 41. Correlaciones de Spearman, ITESM

## 8. Conclusiones

- Se determinó la concentración de HAP en PM<sub>2.5</sub> por CG-EM, en dos sitios de la Ciudad de Toluca, uno urbano (Av. Tollocan) y otro periurbano (ITESM). Se observó un comportamiento similar al de otros estudios en los cuales es clara la diferencia entre un sitio urbano y uno periurbano ya que las concentraciones de contaminantes son mayores en los sitios urbanos.
- La CEMAUF con CG-EM es un método analítico eficiente, reproducible, económico, no contaminante, específico y sensible para determinar HAP en PM<sub>2.5</sub>.
- Los porcentajes de recuperación oscilaron entre 64 y 110 % para las muestras de Paseo Tollocan y entre 57 y 132 % para el ITESM.
- En Avenida Paseo Tollocan, los HAP más abundantes durante el periodo diurno fueron: benzo[*e*]pireno (2068 pg m<sup>-3</sup>), benzo[*ghi*]perileno (1469 pg m<sup>-3</sup>), indeno[1,2,3-*cd*]pireno (1453 pg m<sup>-3</sup>), pireno (1450 pg m<sup>-3</sup>) y criseno (1197 pg m<sup>-3</sup>); periodo nocturno: benzo[*ghi*]perileno (2835 pg m<sup>-3</sup>), ciclopenta[*c,d*]pireno (2667 pg m<sup>-3</sup>), pireno (2525 pg m<sup>-3</sup>), benzo[*e*]pireno (2010 pg m<sup>-3</sup>) y fenantreno (1705 pg m<sup>-3</sup>).
- En el ITESM, los HAP más abundantes fueron: benzo[*ghi*]perileno (159 pg m<sup>-3</sup>), benzo[*b*]fluoranteno (145 pg m<sup>-3</sup>), benzo[*e*]pireno (127 pg m<sup>-3</sup>), indeno[1,2,3-*cd*]pireno (123 pg m<sup>-3</sup>) y fluoranteno (123 pg m<sup>-3</sup>).
- En Tollocan, la concentración de NO fue mayor durante el periodo nocturno mientras que la concentración de O<sub>3</sub> fue mayor durante el día. Para CO, NO<sub>2</sub> y CN no hubo diferencias significativas entre los periodos diurno y nocturno.
- En ITESM, la concentración de ozono fue mayor que la concentración de NO y NO<sub>2</sub>.
- La concentración de contaminantes atmosféricos fue mayor en Tollocan que en ITESM. Sin embargo, las concentraciones de contaminantes atmosféricos no rebasaron los límites establecidos por las normas en ninguno de los sitios.

- En el ITESM se encontraron menos HAP que en Tollocan, en ITESM se encontraron 21 HAP mientras que en Tollocan se encontraron 26 durante el periodo diurno y 23 en el periodo nocturno.
- En Tollocan el 51 % de los HAP analizados durante el día fueron cancerígenos, el 43 % lo fueron en los análisis nocturnos, mientras que sólo el 29 % lo fueron en el ITESM.
- La tasa fluoranteno/(fluoranteno+pireno) logró diferenciar fuentes de emisión por combustión petrogénica de aquellas por combustión de biomasa.
- Se propone utilizar la tasa fluoranteno/(fluoranteno+pireno) como un marcador para asignar influencia vehicular a diésel.
- La tasa reteno/ benzo[a]antraceno es un indicador para identificar emisiones por quema de biomasa.
- Las correlaciones entre contaminantes y parámetros meteorológicos, sugieren que el aire es un depurador de contaminantes atmosféricos.
- No hay influencia de la mancha urbana sobre el ITESM, este sitio está influenciado por emisiones de zonas agrícolas y rurales.

## 9. Apéndice

### *A. Preparación de las curvas de calibración*

Las curvas de calibración se construyeron con siete disoluciones de 16 HAP: 500, 250, 125, 63, 31, 15 y 6 pg/ $\mu$ L y seis estándares internos (Tabla VII) (5 HAP fluorados a 50 pg/ $\mu$ L y el 9-Fluorobenzofluoranteno a 25 pg/ $\mu$ L).

Partiendo de una disolución madre de 200 ng/ $\mu$ L, se preparó una disolución de trabajo (DT1) a 2.5 ng/ $\mu$ L. De la DT1 se hicieron cuatro diluciones, tomando cuatro alícuotas. Tres de ellas (200, 100 y 50  $\mu$ L) se llevaron a aforo de 1 mL, mientras que la cuarta (50  $\mu$ L), se llevó a un volumen de 2 mL. Con ello, se obtuvieron cuatro concentraciones: 500, 250, 125 y 63 pg/ $\mu$ L, respectivamente. De la disolución con concentración de 63 pg/ $\mu$ L, se tomaron alícuotas de 500, 250 y 100  $\mu$ L y se llevaron a aforo de a 1 mL. Con esto se obtuvieron los últimos tres niveles de concentración de la curva de calibración: 31, 16 y 6 pg/ $\mu$ L, respectivamente. Las 7 disoluciones se inyectaron por duplicado en el CG/EM en modo "SIM" con las condiciones descritas en las tablas X y XI.

## 10. Bibliografía

- Abdel-Shafy H. I., Mansour M. S. M. (2016). A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. *Egyptian Journal of Petroleum*, 25, 107-123.
- Alam M. S., Delgado-Saborit J. M., Stark C., Harrison R. M. (2013). Using atmospheric measurements of PAH and quinone compounds at roadside and urban background sites to assess sources and reactivity. *Atmospheric Environment*, 77, 24-35.
- Alves Célia A., Vicente A. M., Custódio D., Cerqueira M., Nunes T., Pio C., Lucarelli F., Calzolari G., Nava S., Diapouli E., Eleftheriadis K., Querol X., Musa-Bandowe B. A. (2017). Polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives (nitro-PAHs, oxygenated PAHs, and azaarenes) in PM<sub>2.5</sub> from Southern European cities. *Science of the Total Environment*, 595, 494-504.
- Amador-Muñoz O., Villalobos-Pietrini R., Agapito-Nadales M. C., Munive-Colín Z., Hernández-Mena L., Sánchez-Sandoval M., Gómez-Arrollo S., Bravo-Cabrera J. L. V., Guzmán-Rincón J. (2010). Solvent extracted organic matter and polycyclic aromatic hydrocarbons distributed in size-segregated airborne particles in a zone of México City: Seasonal behavior and human exposure. *Atmospheric Environment*, 44, 122-130.
- Amador-Muñoz O., Villalobos-Pietrini R., Miranda J., Vera-Avila L.E.(2011). Organic compounds of PM<sub>2.5</sub> in Mexico Valley: Spatial and temporal patterns, behavior and sources. *Science of the Total Environment*, 409, 1453-1465.
- Amador-Muñoz O., Santos-Medina G.L., Jazcilevich-Diamant A., Valle Hernández B. L. (2014a). Celda de extracción a microescala, asistida por ultrasonido, con y sin reflujo, acoplada a un sistema de filtración. Título de Patente No. 325624. *Instituto Mexicano de la Propiedad Intelectual*. Clasificación: Int. Cl.8: B01D3/00; B01D33/00; G01N1/00. Vigencia 20 años, Titular: UNAM.
- Amador-Muñoz O., Vázquez-Santiago J., Jazcilevich-Diamant A., Santos-Medina G.L., Valle-Hernández B.L. (2014b). Dispositivo integrado por múltiples deflexiones para la recuperación de compuestos orgánicos debido a la evaporación de disolventes orgánicos por arrastre de vapor. Título de patente No. 325625. IMPI. Clasificación: Int. Cl.8: B01D1/00; B01D1/14. Vigencia 20 años, Titular: UNAM.
- Armstrong B., Hutchinson E., Unwin J., Fletcher T. (2004). Lung Cancer Risk after Exposure to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: A Review and Meta-Analysis. *Environmental Health Perspectives*, 112, 970-978.
- ATSDR, 2005. *Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades*. Recuperado el 21 de marzo del 2019, de Toxicology profile for polyaromatic



hydrocarbons. Chemical and physical information  
<https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp69-c3.pdf>

ATSDR. (2016). *Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades*. Recuperado el 23 de Julio de 2017, de Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) [Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH)]: [https://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es\\_tfacts69.html](https://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts69.html)

Barraza-Villarreal A., Sunyer J., Hernandez-Cadena L., Escamilla-Nuñez M., Sienna-Monge J., Ramírez-Aguilar M., Romieu I. (2008). Air Pollution, Airway Inflammation, and Lung Function in a Cohort Study of Mexico City Schoolchildren. *Environmental Health Perspectives*, 116, 832-838.

Barry R. G., Chorley Richard J. (2010). *Atmosphere, Weather and Climate* (9a ed.). London and New York: Routledge, 421 p.

Boden A. R., Reiner J. E. (2004). Development of an isotope-dilution gas chromatographic-mass spectrometric method for the analysis of polycyclic aromatic compounds in environmental matrices. *Polycyclic aromatic compounds*, 24, 309-323.

Brook R. D., Rajagopalan S., Pope III C. A., Brook J. R., Bhatnagar A.; Diez-Roux A.V., Holguin F., Yuling H., Luepker, R. V., Mittleman M.A., Peters A., Siscovick D., Smith S. C., Whitsel L., Kaufman J. D. (2010). Particulate matter air pollution and cardiovascular disease. An update to the scientific statement from the american heart association. *American Heart Association*, 2331-2378.

Comisión federal para la protección contra riesgos sanitarios. (2017). Normas Oficiales Mexicanas (NOM) de Calidad del Aire Ambiente. Recuperado el 21 de julio de 2019, de <https://www.gob.mx/cofepris/acciones-y-programas/4-normas-oficiales-mexicanas-nom-de-calidad-del-aire-ambiente>

Das S., Raj R., Mangwani N., Dash H. R., Chakraborty J. (2014). *Heavy metals and hydrocarbons: Adverse effects and mechanism of toxicity. Microbial Biodegradation and Bioremediation*. Elsevier, 616 p.

De la Torre-Roche R. J., Wen-Yee L., Campos-Díaz S. (2009). Soil-borne polycyclic aromatic hydrocarbons in El Paso, Texas: Analysis of a potential problem in the United States/Mexico border region. *Journal of Hazardous Materials*, 163, 946-958.

Department of Ecology State of Washington. (2015). New air quality monitors in Sunnyside. Yakima Regional Clean Air Agency and Washington Department of Ecology to upgrade air monitors. Washington, Yakima. Recuperado el 6 de Noviembre de 2017, de <http://www.ecy.wa.gov/news/2015/113.html>

- Doughty D. C., Hill S. C. (2017). Automated aerosol Raman spectrometer for semi-continuous sampling of atmospheric aerosol. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 188, 103-117.
- EPA (2016a). *Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos*. Recuperado el 20 de Julio de 2017, de Guía de la calidad del aire sobre la contaminación por partículas: [https://www3.epa.gov/airnow/air-quality-guide\\_particle\\_SPA.pdf](https://www3.epa.gov/airnow/air-quality-guide_particle_SPA.pdf)
- EPA (2016b). *Particulate Matter (PM) Pollution*. Recuperado el 14 de Septiembre de 2017 de: <https://www.epa.gov/pm-pollution/particulate-matter-pm-basics#PM>
- EPA (2017a). Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990–2015. *EPA: United States Environmental Protection Agency*.
- EPA (2017b). *United States Environmental Protection Agency*. Recuperado el 20 de Julio de 2017, de <https://www.epa.gov/criteria-air-pollutants>
- Escamilla-Núñez M. C., Barraza-Villareal A., Hernández-Cadena L., Moreno-Macías H., Ramírez-Aguilar M., Sienra-Monge J. J., Cortez-Lugo M., Texcalax J. L., del Río-Navarro B., Romieu I. (2008). Traffic-related air pollution and respiratory symptoms among asthmatic children, resident in Mexico City: the EVA cohort study. *Respiratory Research*, 9:74, 1-11.
- European Commission. (2001). *Ambient air pollution by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH). Position paper*. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities, 49p.
- European Commission. (2018). Air Quality Standards. Recuperado el 27 de Febrero de 2019, de <http://ec.europa.eu/environment/air/quality/standards.htm>
- European Environment Agency. (22 de Abril de 2017). Sources of air pollution in Europe. Copenhagen. Recuperado el 6 de Noviembre de 2017, de <https://www.eea.europa.eu/signals/signals-2013/infographics/sources-of-air-pollution-in-europe/view>
- European Union (2004). Official Journal of the European Union, directive 2004/107/EC of the European Parliament and of the Council of 15 December 2004 relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air (OJ L 23, 26.1.2005, pp. 3-16). Recuperado el 21 Julio de 2018, de <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2005:023:0003:0016:EN:PDF>
- Google. (2018). *Google Maps* . Recuperado el 14 de enero de 2018, de <https://www.google.com.mx/maps/place/Tecnol%C3%B3gico+de+Monterrey/@19.2782336,-99.6756994,15z/data=!4m5!3m4!1s0x85cd88614cdf3979:0x6357373e79fae7a4!8m2!3d19.2682225!4d-99.7056704>

- Guevara, M. (2016). Emissions of primary particulate matter. En R. H. Editores R.E. Hester, *Airborne Particulate Matter: Sources, Atmospheric Processes and Health* (págs. 1-34). Royal Society of Chemistry.
- Harrison R. M., Smith D.J.T. , Luhana L. (1996). Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham, U.K. *Environmental Science and Technology*, 30, 825-832.
- Hoyos Castillo G. & Camacho Ramírez M. D. (2010). VIALIDAD PASEO TOLLOCAN EN LA CIUDAD DE TOLUCA. *Quivera*, 12, 221-246.
- IARC. (2010). *Some non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons and some related exposures. Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans* (Vol. 92). Lyon, Francia.
- IARC (2013). IARC: Outdoor air pollution a leading environmental cause of cancer deaths. *World Health Organization*.
- IARC (2016). Outdoor air pollution. *IARC Monographs*, 109. Recuperado el 21 de julio de 2018, de <https://monographs.iarc.fr/wp-content/uploads/2018/06/mono109.pdf>
- IPCC Working Group I Technical Support Unit [Stocker, T. D.-K. (2013). Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Working Group I Contribution to the Summary for Policymakers. *IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change)*.
- Jaegger-Franco C. F., Fabri de Resende M., de Almeida Furtado L., Figueredo-Brasil T., Eberlin M. N., Pereira Netto A. D. (2017). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in street dust of Rio de Janeiro and Niterói, Brazil: Particle size distribution, sources and cancer assessment. *Science of the Total Environment*, 599-600, 305-313.
- Kam W., Liacos J.W., Schauer J.J., Delfino R.J., Sioutas C. (2012). Size-segregated composition of particulate matter (PM) in major roadways and surface streets. *Atmospheric Environment*, 55, 90-97.
- Kamal A., Cincinelli A., Martellini T., Naseem-Malik R. (2015). A review of PAH exposure from the combustion of biomass fuel and their less surveyed effect on the blood parameters. *Environmental Science and Pollution Research*, 22, 4076-4098.
- Kameda, T. (2011). Atmospheric Chemistry of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Related Compounds. *Journal of Health Science*, 57, 504-511.
- Katsoyiannis A., Terzi E., Quan-Ying C. (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.
- Khalili N. R., Scheff P.A., Holsen T.M. (1995). PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions. *Atmospheric Environment*, 29, 533-542.

- Kim K. H., Jahan S.A., Kabir E., Brown R.J.C. (2013). A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects. *Environment International*, 60, 71-80.
- Kim I., Lee S., Kim S. D. (2018). Determination of toxic organic pollutants in fine particulate matter using selective pressurized liquid extraction and gas chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1590, 39-46.
- Lanzaco B. L., Olcese L. E., Querol X., Toselli B. M. (2017). Analysis of PM<sub>2.5</sub> in Córdoba, Argentina under the effects of the El Niño Southern Oscillation. *Atmospheric Environment*, 171, 49-58.
- Lau E. V., Gan S., Ng H.K. (2010). Extraction Techniques for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils. *International Journal of Analytical Chemistry*, 2010, 1-9.
- Liora N., Markakis K., Poupkou A., Giannaros T. M. (2015). The natural emissions model (NEMO): Description, application and model evaluation. *Atmospheric Environment*, 122, 493-504.
- Loomis D., Huang W., Guosheng C. (2014). The International Agency for Research on Cancer (IARC) evaluation of the carcinogenicity of outdoor air pollution: focus on China. (Review). *Chinese Journal of Cancer*, 33, 189-196.
- Lorenzi D., Entwistle J. A., Cave M., Dean J. R. (2011). Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban street dust: Implications for human health. *Chemosphere*, 83, 970-977.
- Martellini T., Giannoni M., Lepri L., Katsoyiannis A., Cincinelli A. (2012). One year intensive PM<sub>2.5</sub> bound polycyclic aromatic hydrocarbons monitoring in the area of Tuscany, Italy. Concentrations, source understanding and implications. *Environmental Pollution*, 164, 252-258.
- Miége C., Dugay J., Hennion M.C. (2003). Optimization, validation and comparison of various extraction techniques for the trace determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludges by liquid chromatography coupled to diode-array and fluorescence detection. *Journal of Chromatography*, 995, 87-97.
- Miguel A.H., Kirchstetter T.W., Harley R.A. (1998). On-road emissions of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and black carbon from gasoline and diesel vehicles. *Environmental Science & Technology*, 32, 450-455.
- Miller J.C. y Miller J.N. (2001). *Statistics for analytical chemistry*, 3a, Ed. Ellis Horwood PTR, Prentice Hall, New York, 223p.
- Ministry of the environment Government of Japan (1997). (4 de Febrero de 1997). *Environmental Quality Standards in Japan - Air Quality*. Recuperado el 10 de Abril de 2019, de <http://www.env.go.jp/en/air/aq/aq.html>

- National Institute of Standards & Technology (2016). Certificate of analysis. Standard Reference Material 1649b. Urban dust. Department of commerce, United States of America.
- NASA. (2015). *Atmospheric aerosols: What are they, and why are they so important?* Recuperado el 21 de Julio de 2017, de <https://www.nasa.gov/centers/langley/news/factsheets/Aerosols.html>
- Neff J. M., Stout S. A., Gunster D. G. (2005). Ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments: identifying sources and ecological hazard. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 1, 22-33.
- NOM-025-SSA1-2014. (20 de Agosto de 2014). NOM-025-SSA1-2014, Salud ambiental. Valores límite permisibles para la concentración de partículas suspendidas PM10 y PM2.5 en el aire ambiente y criterios para su evaluación. *Diario Oficial de la Federación*. Estados Unidos Mexicanos.
- Oda J., Nomura S., Yasuhara A., Shibamoto T. (2001). Mobile sources of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in a roadway tunnel. *Atmospheric Environment*. 35, 4819-4827.
- Olsson A. C., Fevotte J., Fletcher T., Cassidy A., Brennan P. (2010). Occupational exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons and lung cancer risk: a multicenter study in Europe. *Occupational and Environmental Medicine*. 67, 98-103.
- OMS (2002). Organización Mundial de la Salud. *Informe sobre la salud en el mundo 2002 - Reducir los riesgos y promover una vida sana*. Recuperado el 17 de Octubre de 2017, de [http://www.who.int/whr/2002/en/whr02\\_es.pdf?ua=1](http://www.who.int/whr/2002/en/whr02_es.pdf?ua=1)
- Park J.S., Wade T.L., Sweet S. (2001). Atmospheric distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and deposition to Galveston Bay, Texas, USA. *Atmospheric Environment*, 35, 3241-3249.
- Pies C., Hoffmann B., Petrowsky J., Yang Y., Ternes T. A., Hofmann T. (2008). Characterization and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in river bank soils. *Chemosphere*, 72, 1594–1601.
- Pope C.A. (2000). Review: Epidemiological Basis for Particulate Air Pollution Health Standards. *Aerosol Science & Technology*, 32:1, 4-14.
- Pöschl U. (2005). Atmospheric Aerosols: Composition, transformation, climate and health effects. *Angewandte Chemie*, 44, 7520-7540.
- RAMA. (2014). *Red Automática de Monitoreo Atmosférico de la ZMVT*. Recuperado el 16 de Julio de 2017, de <http://rama.edomex.gob.mx/contaminacion-atmosferica/que-es>
- Ramdahl, T. (1983). Retene-a molecular marker of wood combustion in ambient air. *Nature*, 306, 580-582.

- Ravindra K., Bencs L., Wauters E., de Hoog J., Deutsch F., Roekens E., Bleux N., Berghmans P., Van Grieken R. (2006). Seasonal and site-specific variation in vapour and aerosol phase PAHs over Flanders (Belgium) and their relation with anthropogenic activities. *Atmospheric Environment*, 40, 771–785.
- Ravindra K., Sokhi R., Van-Grieken R. (2008). Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environment*, 42, 2895–2921.
- Riccio A., Chianese E., Monaco D., Costagliola M.A., Perretta G., Prati M.V., Agrillo G., Esposito A., Gasbarra D., Shindler L., Brusasca G., Nanni A., Pozzi C., Magliulo V. (2016). Real-world automotive particulate matter and PAH emission factors and profile concentrations: Results from an urban tunnel experiment in Naples, Italy. *Atmospheric Environment*, 141, 379-387.
- Santos A. G., D.-Regis A.K., da Rocha G.O., Bezerra M. de A., Robson M.J., de Andrade J.B. (2016). A simple, comprehensive, and miniaturized solvent extraction method for determination of particulate-phase polycyclic aromatic compounds in air. *Journey of chromatography A*, 1435, 6-17.
- Smith K.R., Jerrett M., Anderson H.R., Burnett R.T., Stone V., Derwent R., Atkinson R.W., Cohen A., Shonkoff S.B., Krewski D., Pope III C.A., Thun M.J., Thurston G. (2009). Public health benefits of strategies to reduce greenhouse-gas emissions: health implications of short-lived greenhouse pollutants. *Lancet*, 374, 2091-2103.
- Tavendale M.H., Mcfarlane P.N., Mackie K.L., Wilkins A.L., Langdon A.G. (1997). The fate of resin acids-1. The biotransformation and degradation of deuterium labelled dehydroabiatic acid in anaerobic sediments. *Chemosphere*, 35, 2137-2151.
- Tobiszewski M., Namiesnik J. (2012). PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environmental Pollution*, 162, 110-119.
- Unger N., Bond T.C., Wang J.S., Koch D.M., Menon S., Shindell D.T., Bauer S. (2010). Attribution of climate forcing to economic sectors. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 107, 3382–3387.
- Valle-Hernández B. L. (2014). *Identificación y cuantificación de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos y de sus nitro-derivados en partículas suspendidas emitidas por la combustión de diesel y biodiesel en el sector transporte*. Tesis de doctorado. Ciudad de México: UNAM.
- Wang W., Meng B., Lu X., Liu Y., Tao S. (2007). Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides from soils: A comparison between Soxhlet extraction, microwave-assisted extraction and accelerated solvent extraction techniques. *Analytica chimica acta*, 602, 211-222.



- Wang Z., Ren P., Sun Y., Ma X., Liu X., Na G., Yao Z. (2013). Gas/particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in coastal atmosphere of the north Yellow Sea, China. *Environmental Science and Pollution Research*, 20, 5753–5763.
- Watson J. G. (2002). Visibility: Science and Regulation, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 52, 6, 628-713.
- WHO. (2013). *Health effects of particulate matter. Policy implications for countries in eastern Europe, Caucasus and central Asia*. Europa.
- WHO. (2017). Air pollution. Recuperado el 15 de Febrero de 2019, de <https://www.afro.who.int/health-topics/air-pollution>
- Wnorowski A., Tardif M., Harnish D., Poole G., Chiu C.H. (2006). Correction of analytical results for recovery: determination of PAHs in ambient air, soil, and Diesel emission control samples by isotope dilution gas chromatography-mass spectrometry. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 26, 313-329.
- Yan J., Wanga L., Fub P., Yu H. (2004). Photomutagenicity of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons from the US EPA priority pollutant list. *NIH: National Institute of Health*, 557, 99-108.
- Yang B., Zhang K.M., Xu W.D., Zhang S., Batterman S., Baldauf R.W., Deshmukh P., Snow R., Wu Y., Zhang Q., Li Z., Wu X. (2018). On-Road Chemical Transformation as an Important Mechanism of NO<sub>2</sub> Formation. *Environmental Science & Technology* 52, 4574-4582.
- Yunker M.B., Macdonald R.W., Vingarzan R., Mitchell R.H., Goyette D., Sylvestre S. (2002). PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry*, 33, 489-515.
- Zhang J., Yang L., Mellouki A., Chen J., Chen X., Gao Y., Jiang P., Li Y., Yu H., Wang W. (2018). Diurnal concentrations, sources, and cancer risk assessments of PM<sub>2.5</sub>-bound PAHs, NPAHs, and OPAHs in urban, marine and mountain environments. *Chemosphere*, 209, 147-155.

# Producción científica generada del proyecto

## Congresos Nacionales

- Alejandra Hernández Acevedo, Oscar Peralta, Harry Álvarez, Isabel Saavedra, Telma Castro, Wilfrido Gutiérrez, Manuel García y Omar Amador-Muñoz. Hidrocarburos aromáticos policíclicos emitidos por fuentes vehiculares: comparación entre periodo diurno y nocturno. XVI Congreso Internacional y XXII Nacional de Ciencias Ambientales. Junio 7-9, 2017. Universidad de Quintana Roo. Chetumal, Quintana Roo.
- Alejandra Hernández Acevedo, Oscar Peralta, Harry Álvarez, Isabel Saavedra, Telma Castro, Wilfrido Gutiérrez, Manuel García y Omar Amador-Muñoz. Comparación de HAP en PM2.5 entre un sitio urbano y uno periurbano de la Ciudad de Toluca. 2da Reunión de la Red Temática de Contaminación Atmosférica y Mitigación del Cambio Climático. Octubre 9-10, 2018. Centro de Ciencias de la Atmósfera. UNAM. Ciudad de México.
- Alejandra Hernández Acevedo, Óscar Peralta y Omar Amador-Muñoz. Influencia vehicular en la emisión de compuestos orgánicos tóxicos en la ciudad de Toluca. Sociedad Mexicana de Neuroinmunoendocrinología, II Foro sobre Biomedicina Ambiental Traslacional. Enero 24-25, 2019. Instituto de Biomédica, UNAM. Ciudad de México