



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA

**Especiación química del aerosol orgánico con alta resolución
temporal (TAG-CG-EM)**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRA EN CIENCIAS DE LA TIERRA

PRESENTA

Q. Yadira Margarita Martínez Domínguez

Director

Dr. Omar Amador Muñoz

Centro de Ciencias de la Atmósfera, UNAM

CIUDAD DE MÉXICO, NOVIEMBRE 2020



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Declaro conocer el Código de Ética de la Universidad Nacional Autónoma de México, plasmado en la Legislación Universitaria. Con base en las definiciones de integridad y honestidad ahí especificadas, aseguro mediante mi firma al calce que el presente trabajo es original y enteramente de mi autoría. Todas las citas de, o referencias a la obra de otros autores aparecen debida y adecuadamente señaladas, así como acreditadas mediante los recursos editoriales convencionales.



Yadira Margarita Martínez Domínguez

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Dra. Ofelia Morton Bermea

VOCAL: Dr. Luis Antonio Ladino Moreno

SECRETARIO: Dr. Omar Amador Muñoz

1^{er}. SUPLENTE: Dra. Dara Salcedo González

2^o. SUPLENTE: Dr. Eduardo Rodríguez de San Miguel Guerrero

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

Laboratorio de Especiación Química de Aerosoles Orgánicos Atmosféricos y Desarrollo de Tecnologías Verdes, Centro de Ciencias de la Atmósfera de la Universidad Nacional Autónoma de México

DIRECTOR: DR. Omar Amador Muñoz

SUSTENTANTE: Q. Yadira Margarita Martínez Domínguez

AGRADECIMIENTOS

Académicos

- Al Dr. Omar Amador Muñoz por la dirección de la tesis, por compartir sus conocimientos y permitir el desarrollo del trabajo en el Laboratorio de Especiación Química de Aerosoles Orgánicos Atmosféricos del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM.
- Al Q. Armando Retama, M. en C. Olivia Rivera y M. en C. Tania Müller de la Secretaría de Medio Ambiente del Gobierno de la Ciudad de México por su gestión en la adquisición y mantenimiento del TAG-CG-EM. Así como por su visión e invaluable apoyo para impulsar la colaboración con el CCA-UNAM. Siendo la presente tesis producto de la fructífera relación Gobierno-Academia.
- A Abraham Lara, Ing. Wilfrido Gutiérrez (Q.E.P.D.), Ing. Manuel García e Ing. Alfredo Rodríguez, por su apoyo técnico en el mantenimiento, servicio y reparación de la instrumentación analítica requerida para llevar a cabo este trabajo.
- Al M. en B. Saúl Armendáriz por las facilidades otorgadas para la consulta del material bibliográfico utilizado en este trabajo.
- Al Lic. Higicel Domínguez por el apoyo técnico en el mantenimiento y actualización de la infraestructura de cómputo y de la red utilizada en este trabajo.
- Al comité de evaluación integrado por Dra. Dara Salcedo González y Dr. Giovanni Carabali Sandoval, por sus comentarios para enriquecer el estudio.
- Al jurado asignado: Dra. Ofelia Morton, Dr. Luis Ladino, Dr. Omar Amador, Dra. Dara Salcedo y Dr. Eduardo Rodríguez, por la revisión y comentarios que contribuyeron sin duda a mejorar la presentación de la tesis.
- A los químicos: Jessica Reyes y Alejandro Franco por su apoyo en la integración de los cromatogramas de la campaña de muestreo.

Institucionales

- Por mi formación, a la Universidad Nacional Autónoma de México y al Programa de Posgrado en Ciencias de la Tierra.
- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada No. 929026, para llevar a cabo mis estudios de Maestría.

Este Proyecto fue financiado por:

- La Secretaría del Medio Ambiente del Gobierno de la Ciudad de México, Convenio con número de Registro 53364-2424-9-VIII-18.
- El Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM No. IN102519.

ÍNDICE

RESUMEN	
1. ANTECEDENTES	1
1.1 Contaminación Atmosférica	1
1.2 Situación actual de la contaminación atmosférica en la Ciudad de México	1
1.2.1 Contaminantes criterio regulados en México	3
1.2.2 Contaminantes no criterio regulados en otros países	4
1.3 Partículas Atmosféricas	5
1.3.1 Efectos en clima y en salud	6
1.4 Composición Química	8
1.4.1 Fracción orgánica de las partículas	9
1.5 Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP)	10
1.5.1 Fuentes de emisión	10
1.5.2 Efectos en salud	13
1.6 oxi-Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (Oxi-HAP)	15
1.6.1 Fuentes de emisión	15
1.6.2 Efectos en salud	16
1.7 n-alcanos	16
1.7.1 Fuentes de emisión	18
1.8 Ftalatos	19
1.8.1 Fuentes de emisión	21
1.8.2 Efectos en salud	21
1.9 Aldehídos	22
1.10 Análisis de la composición química orgánica de las partículas atmosféricas	23
1.10.1 Métodos no continuos “off-line”	23
1.10.1.1 Colecta de las partículas	23
1.10.1.2 Tratamiento de la muestra (Métodos de extracción)	24
1.10.1.3 Análisis Instrumental	26
1.10.2 Métodos continuos “on-line”	28
1.10.2.1 Métodos con alta resolución temporal y baja especificidad	28
I Sensor Fotoeléctrico de Aerosol (PAS)	29
II Aetalómetro (Aethalometer)	29
III Espectrometría de masa sobre el aerosol (AMS) (Aerosol Mass Spectrometer)	29
IV Monitor de especiación química de aerosoles (ACSM) (Aerosol Chemical Speciation Monitor)	30
1.10.2.2 Métodos con alta resolución temporal y alta especificidad	30
I Monitor de Aerosoles Orgánicos-Espectrómetro de Masas (OAM-CG-EM)	30

II Termodesorbedor de Aerosoles Orgánicos (TAG) acoplado al Cromatógrafo de Gases-Espectrómetro de Masas (CG-EM)	31
IIa Fundamentos de operación	31
IIb Colecta de las partículas en la Celda de Termodesorción (CTD)	32
IIc Proceso de derivatización	34
IId Trampa de enfoque y análisis por cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas	34
IIE Estudios de Campo	35
2. JUSTIFICACIÓN	36
3. OBJETIVOS	37
3.1 Objetivo principal	37
3.2 Objetivos particulares	37
4. HIPÓTESIS	37
5. METODOLOGÍA	38
5.1 TAG-CG-EM	38
5.2 Preparación de disoluciones estándar	38
5.2.1 Preparación de estándares internos y deuterados	38
5.2.2 Preparación de estándares nativos	38
5.2.3 Preparación de las disoluciones para las curvas de calibración	42
5.3 Evaluación de desempeño del TAG-CG-EM (Calificación)	42
5.3.1 Linealidad	44
5.3.2 Sensibilidad	45
5.3.3 Precisión	45
5.3.4 Límites de detección y cuantificación	46
5.3.5 Evaluación de la veracidad del TAG-CG-EM	46
5.3.6 Condiciones de operación del TAG	48
5.4 Especiación química de compuestos orgánicos en PM _{2.5} con resolución horaria	48
5.4.1 Sitio de muestreo	48
5.4.2 Colecta de PM _{2.5}	49
5.4.3 Análisis cualitativo	50
5.4.3.1 Identificación de los compuestos	50
5.4.3.2 Eliminación de falsos positivos	51
5.4.4 Análisis cuantitativo	51
5.4.4.1 Método por dilución isotópica	51
5.4.4.2 Método por estándar interno	52
5.4.5 Análisis por Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas (CG-EM)	53

5.4.5.1 Integración de las señales cromatográficas	53
I Control Instrumental	54
II Análisis de datos	54
III Adquisición de datos	54
5.5 Parámetros meteorológicos y contaminantes criterio	55
5.6 Análisis de datos	55
5.6.1 Estadística	55
5.6.2 MATLAB	56
5.6.3 HYSPLIT	56
6. RESULTADOS	57
6.1 Evaluación de desempeño del TAG-CG-EM (Calificación)	57
6.1.1 Parámetros de las curvas de regresión ponderadas	57
6.1.2 Evaluación de la veracidad del TAG-CG-EM	63
6.2 Especiación química de compuestos orgánicos en PM _{2.5} con resolución horaria	65
6.2.1 Análisis cualitativo	65
6.2.1.1 Identificación de compuestos	65
6.2.1.2 Eliminación de falsos positivos	76
6.2.2 Análisis cuantitativo	77
6.2.2.1 Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP)	77
I Serie de tiempo y variación horaria de HAP	77
II Fuentes de emisión de HAP	81
IIa Tasas entre HAP para diagnóstico de fuentes	81
IIb Retrotrayectorias de HAP	85
6.2.2.2 oxi-Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (oxi-HAP)	87
I Serie de tiempo y variación horaria de oxi-HAP	87
II Fuentes de emisión de oxi-HAP	90
IIa Asociaciones entre oxi-HAP y HAP	90
IIb Tasas entre oxi-HAP y HAP	92
IIc Retrotrayectorias de oxi-HAP	92
6.2.2.3 n-alcanos	93
I Serie de tiempo y variación horaria de n-alcanos	93
II Fuentes de emisión de n-alcanos	96
IIa Índice Preferente de Carbono (IPC)	96
IIb Número máximo de carbono (Cmax)	96
IIc Retrotrayectorias de n-alcanos	98
6.2.2.4 Ftalatos	99
I Serie de tiempo y variación horaria de ftalatos	99

II	Fuentes de emisión de ftalatos	101
IIa	Retrotrayectorias de ftalatos	101
6.2.2.5	Aldehídos	102
I	Serie de tiempo y variación horaria de aldehídos	102
II	Fuentes de emisión y procesos de formación de aldehídos	105
IIa	Asociación entre aldehídos y n-alcanos	105
III	Retrotrayectorias de aldehídos	106
6.2.3	Contribución en masa de las especies determinadas	107
6.2.4	Análisis de correlación entre compuestos orgánicos en PM _{2.5} contaminantes criterio y parámetros meteorológicos	109
6.2.5	Comparación con otros estudios	115
7.	CONCLUSIONES	117
8.	RECOMENDACIONES	119
9.	REFERENCIAS	119
ANEXO A	Gráficas de trr de algunas de las especies orgánicas en PM _{2.5}	139
ANEXO B	Concentraciones de las especies orgánicas identificadas en PM _{2.5} durante noviembre-diciembre 2018	144
ANEXO C	Variación horaria y correlaciones de oxi-HAP	147
ANEXO D	Gráficas del perfil horario de n-alcanos	149
ANEXO E	Análisis de correlación entre las especies identificadas en PM _{2.5} y contaminantes criterio	161
ANEXO F	Análisis de correlación entre las especies identificadas en PM _{2.5} y parámetros meteorológicos	164

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla I.	Normatividad de los contaminantes atmosféricos criterio.	3
Tabla II.	Índice aire y salud para PM ₁₀ y PM _{2.5} (NOM-172-SEMARNAT-2019).	4
Tabla III.	Contaminantes regulados para diferentes países y organizaciones.	5
Tabla IV.	Propiedades fisicoquímicas de hidrocarburos aromáticos policíclicos.	11
Tabla V.	Propiedades fisicoquímicas de oxi-HAP.	16
Tabla VI.	Propiedades fisicoquímicas de n-alcanos.	17
Tabla VII.	Propiedades fisicoquímicas, clasificación y uso de ftalatos.	20
Tabla VIII.	Propiedades fisicoquímicas de aldehídos.	23
Tabla IX.	Ejemplo de algunos métodos de extracción y condiciones de operación para la recuperación de especies orgánicas de las partículas atmosféricas.	24
Tabla X.	Clasificación de los métodos cromatográficos en columna.	27
Tabla XI.	Compuestos orgánicos nativos analizados por TAG-CG-EM.	40
Tabla XII.	Estándares internos y deuterados.	41
Tabla XIII.	Preparación de las disoluciones de estándares nativos, internos y deuterados	41
Tabla XIV.	Masa de HAP, oxi-HAP, n-alcanos, aldehídos, HAP-fluorados y compuestos deuterados en pg por cada 5 µL inyectados por el TAG-CG-EM para construir la curva de calibración instrumental.	42
Tabla XV.	Proceso de transferencia de estándares internos y deuterados desde el reservorio hasta la CTD durante el análisis de los compuestos orgánicos de PM _{2.5} , empleando el TAG-CG-EM.	50
Tabla XVI.	Pendiente (sensibilidad, b_w), ordenada al origen (a_w) y desviación estándar ($S_{(y/x)}$) de la regresión ponderados. Coeficientes de correlación (r) y determinación (r^2), límites de detección (LD) y cuantificación (LC) instrumental.	58
Tabla XVII.	Veracidad del TAG-CG-EM al comparar las concentraciones de HAP obtenidas por EI vs. DI.	63
Tabla XVIII.	Masa molecular, ión primario (cuantificador) (subrayado) e iones secundarios, tiempos de retención (t_r) y tiempos de retención relativos (t_{rr}) de los compuestos analizados. En rojo se muestran los estándares internos.	66
Tabla XIX.	Promedios (Prom), desviaciones estándar (DE), medianas (Med), mínimos (Min) y máximos (Max) de los HAP carcinógenos y el reteno en PM _{2.5} durante 2018. Unidades en pg m^{-3} .	78
Tabla XX.	Tasas de diagnóstico entre marcadores de HAP para la identificación de fuentes. En rojo se muestran los valores que empatan con los valores de las referencias.	84

Tabla XXI.	Promedios (Prom), desviaciones estándar (DE), medianas (Med), mínimos (Min) y máximos (Max) de los oxi-HAP en PM _{2.5} durante noviembre-diciembre 2018. Unidades en $\mu\text{g m}^{-3}$.	88
Tabla XXII.	Tasas de diagnóstico entre oxi-HAP/HAP precursor.	92
Tabla XXIII.	Promedios (Prom), desviaciones estándar (DE), medianas (Med), mínimos (Min) y máximos (Max) de n-alcános en PM _{2.5} durante noviembre-diciembre 2018. Unidades en ng m^{-3} .	94
Tabla XXIV.	Promedios (Prom), desviaciones estándar (DE), medianas (Med), mínimos (Min) y máximos (Max) de ftalatos en PM _{2.5} durante noviembre-diciembre 2018. Unidades en ng m^{-3} .	100
Tabla XXV.	Promedios (Prom), desviaciones estándar (DE), medianas (Med), mínimos (Min) y máximos (Max) de aldehídos en PM _{2.5} durante noviembre-diciembre 2018. Unidades en ng m^{-3} .	103
Tabla XXVI	Correlaciones significativas ($p < 0.05$) y superiores a $R = 0.5$ (color rojo), entre contaminantes criterio y especies orgánicas identificadas en PM _{2.5} analizado al sur de la Ciudad de México nov-dic 2018.	111
Tabla XXVII.	Correlaciones significativas ($p < 0.05$) y superiores a $R = 0.5$ (color rojo), entre parámetros meteorológicos y las especies orgánicas identificadas en PM _{2.5} muestreados al sur de la Ciudad de México nov-dic 2018.	114
Tabla XXVIII.	Comparación de la concentración de las especies analizadas en este estudio con otras ciudades.	116

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Tendencia de la concentración promedio anual de contaminantes en la ZMVM.	2
Figura 2.	Forzamiento radiativo provocado por diferentes contaminantes atmosféricos (IPCC 2013); nivel de confianza en el forzamiento neto (MA: muy alto, A: alto, M: medio, B: bajo, MB: muy bajo).	7
Figura 3.	Estructuras, nombre y clasificación (entre paréntesis) del potencial carcinogénico de acuerdo con la IARC (2010) de algunos HAP. Grupo 1: Carcinogénico en humanos; Grupo 2A: Probable carcinogénico en humanos; Grupo 2B: Posible carcinogénico en humanos; Grupo 3: No carcinogénico en humanos. Grupo 4: Probable no carcinógeno para el ser humano.	14
Figura 4.	Estructura de oxi-HAP.	15
Figura 5.	Estructura de n-alcanos.	17
Figura 6.	Estructura general de ftalatos.	19
Figura 7.	Reacción de la formación de hemiacetales.	22
Figura 8.	a. Equipo de extracción Soxhlet, b. Equipo de extracción con fluidos presurizados.	25
Figura 9.	Esquema de la celda de extracción. 1. Celda de extracción a micro-escala, 2. Filtro, 3. Válvula giratoria de contención, 4. Condensador, 5. Chaqueta protectora. 6. Baño ultrasónico.	26
Figura 10.	Esquema del sistema de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.	28
Figura 11.	Esquema del Monitor de Aerosoles Orgánicos acoplado al Cromatógrafo de Gases – Espectrómetro de Masas (OAM-CG-EM).	31
Figura 12.	a. Celda de colecta de partículas (CTD) acoplada a las líneas de transferencia (ironman) y trampa de enfoque y b. Regulador de flujo con siete orificios críticos.	32
Figura 13.	a. Configuración del TAG-CG-EM (Williams <i>et al.</i> 2006). Durante el muestreo del aerosol (izquierda) y transferencia de analitos orgánicos más estándares a la trampa de enfoque (derecha), b. Reservorios de estándares y disolvente en cámara peltier y c. Reservorio del agente derivatizante (Isaacman <i>et al.</i> 2014).	33
Figura 14.	Reacción de sililación de alcoholes con MSTFA.	34
Figura 15.	Proceso de desorción de los analitos de la CTD a la trampa de enfoque (línea morada) y de la trampa a la columna cromatográfica (línea verde).	48
Figura 16.	Mapa de la Ciudad de México y ubicación del sitio de colecta de PM _{2.5} (estrella) al Suroeste de la Ciudad.	49
Figura 17.	a. TAG-CG-EM, b. Toma de muestra y cabezal de PM _{2.5} .	49

- Figura 18.** Curvas de calibración de **a.** HAP, **b.** n-alcanos, oxi-HAP y **c.** aldehídos (Tomados como ejemplo). 62
- Figura 19.** Relación de la concentración de HAP carcinógenos entre ambos métodos de cuantificación (DI vs CC_{EI}). HAP Canc: BaA + Cris + BbF + BkF + BaP + DBahA + I123cdP. 64
- Figura 20.** Cromatograma iónico total de 72 especies. HAP 200-1180 pg, oxi-HAP 2000-10000 pg, aldehídos 6000-30000 pg y n-alcanos 2000-10000 pg, más HAP-F (250-500 pg) y estándares deuterados (200-2500 pg) analizados en modo SCAN. 70
- Figura 21.** **a.** Cromatograma iónico en modo SCAN de HAP deuterados y HAP en PM_{2.5} (13 noviembre 18, 08:04 h): fluoranteno-d10 y pireno-d10 (212 m/z), fluoranteno y pireno (202 m/z), benzo[a]antraceno-d12, criseno-d12 (240 m/z), benzo[a]antraceno, trifenileno y criseno (228 m/z) (HAP). Estándares internos: 3-fluorofenantreno (196 m/z), 1-fluoropireno (220 m/z) y 3-fluorocriseno (246 m/z), **b.** Espectro de masas de fluoranteno en PM_{2.5} (superior) y de la NIST (inferior). 71
- Figura 22.** **a.** Cromatograma iónico en modo SCAN de ftalatos deuterados y nativos en PM_{2.5} (14 noviembre 18, 19:16 h): di-n-hexilftalato-d4, bis-(2-etil-hexil)ftalato-d4 y dicitlohexilftalato-d4 (153 m/z), bis-(2-etil-hexil)ftalato y dicitlohexilftalato (149 m/z). Estándar interno: 1-fluoropireno (220 m/z), **b.** Espectro de masas de bis(2etilhexil)ftalato en PM_{2.5} (superior) y por la NIST (inferior). 72
- Figura 23.** **a.** Cromatograma iónico en modo SCAN de oxi-HAP en PM_{2.5} (10 diciembre 2018, 17:09 h): 1-fenalenona (180 m/z) y antraquinona (208 m/z). Estándar interno 3-fluorofenantreno (196 m/z), **b.** Espectro de masas de 1-fenalenona (superior) y por la NIST (inferior) y **c.** Espectro de masas de Antraquinona (superior) y por la NIST (inferior). 73
- Figura 24.** **a.** Cromatograma iónico en modo SCAN de n-alcanos en PM_{2.5} (22 noviembre 2018, 07: 22 h): n-hexacosano, n-heptacosano, n-octacosano y n-nonacosano (57 m/z). Estándar interno: 1-fluoropireno (220 m/z), **b.** Espectro de masas de n-octacosano (superior) y por la NIST (inferior). 74
- Figura 25.** **a.** Cromatograma iónico en modo SCAN de aldehídos en PM_{2.5} (24 noviembre 2018, 09:42 h): undecanal, dodecanal, tridecanal y tetradecanal (41 m/z), **b.** Espectro de masas de dodecanal (superior) y por la NIST (inferior). 75
- Figura 26.** Gráficas para el control de calidad del análisis cualitativo y eliminación de falsos positivos en la identificación de los analitos. Se muestran los trr de 5 especies orgánicas representativas: **a.** dicitlohexilftalato, **b.** triacontano, **c.** fluoranteno, **d.** benzantrona y **e.** tridecanal. 76

Figura 27.	Serie de tiempo de HAP carcinógenos (BaA, Cris + BbF + BkF+ BjF + BaP + I123cdP) determinados con resolución horaria.	78
Figura 28.	Serie de tiempo del reteno, marcador de la quema de biomasa de madera suave, determinados con resolución horaria.	79
Figura 29.	Comportamiento horario de HAP carcinógenos (BaA, Cris + BbF + BkF+ BjF + BaP + I123cdP) durante el periodo noviembre-diciembre 2018 al Suroeste de la Ciudad de México, analizados por TAG-CG-EM (KW, p=0.0007), N=419.	80
Figura 30.	Comportamiento horario de reteno durante el periodo noviembre-diciembre 2018 al Suroeste de la Ciudad de México, analizados por TAG-CG-EM (KW, p=0.0000), N=431.	80
Figura 31.	Valores de tasas de diagnóstico (círculos azules) relacionadas con fuentes petrogénicas y pirogénicas. Valores de referencia (líneas rojas y azules) de acuerdo a Yunker <i>et al.</i> (2002), Valle-Hernández (2014) y Amador-Muñoz <i>et al.</i> (2020). N= 252.	81
Figura 32.	Tasas entre HAP para diagnóstico de fuentes por quema de biomasa suave y vehiculares. Valores de referencia (líneas rojas) de acuerdo con Amador-Muñoz <i>et al.</i> (2020). Valores de tasas en el periodo diurno (círculos azules), nocturno (círculos amarillos). N = 388.	83
Figura 33.	Retrotrayectorias del origen de HAP cancerígenos día 9 diciembre 2018, 7:00 h. Las retrotrayectorias se obtuvieron a 200 m (línea verde), 500 m (línea azul) y 1000 m (línea roja) con 6 h previas.	85
Figura 34.	a. Retrotrayectorias del origen de la quema de biomasa del día 14 nov 2018, 19:00 h; b. retrotrayectorias del día 16 nov 2018, 22:00 h y c. retrotrayectorias del día 17 nov 2018, 3:00 h. Las retrotrayectorias se obtuvieron a 200 m (línea verde), 500 m (línea azul) y 1000 m (línea roja) con 6 h previas.	86
Figura 35.	Serie de tiempo de la suma de oxi-HAP determinados con resolución horaria.	88
Figura 36.	Comportamiento horario de a. 1-fenalenona, N=222, b. antraquinona, N= 395 y c. benzantrona, N=309; durante el periodo noviembre-diciembre 2018 al Suroeste de la Ciudad de México, analizados por TAG-CG-EM.	89
Figura 37.	Correlación entre benzantrona vs a. pireno (8:00-10:00 h), b. benzo[b]fluoranteno (20:00-22:00 h) y c. reteno (2:00-4:00 h). Valores de coeficientes de correlación de Spearman (p<0.05).	90
Figura 38.	Correlación entre antraquinona vs a. pireno (5:00 a 7:00 h), b. benzo[b]fluoranteno (5:00 a 7:00 h), c. reteno (23:00-1:00 h) y d. antraceno (20:00 a 22:00 h), valor de coeficiente de correlación de Spearman (p<0.05).	91
Figura 39.	Retrotrayectorias de oxi-HAP el 10 dic 2018, 17:00 h. Las retrotrayectorias se obtuvieron a 200 m (línea verde), 500 m (línea azul) y 1000 m (línea roja) con 6 h previas.	93

Figura 40.	Serie de tiempo de n-alcanos determinados con resolución horaria.	94
Figura 41.	a. Comportamiento horario de n-alcanos <C ₂₃ , (KW, p=0.0000), N=376. b. C ₂₃ -C ₂₆ , (KW, p=0.0000), N=426 y c. n-alcanos > C ₂₆ , (KW, p=0.0000), N=439; durante el periodo noviembre-diciembre 2018 al Suroeste de la Ciudad de México, analizados por TAG-CG-EM.	95
Figura 42.	Índice Preferente de Carbono para alcanos relacionado con fuentes antropogénicas y biogénicas. N=443.	96
Figura 43.	Perfil de n-alcanos durante el 17 de noviembre 2018.	97
Figura 44.	a. Retrotrayectorias del origen de n-alcanos < C ₂₃ de 25 nov 2018, 13:00 h, b. retrotrayectorias del origen de C ₂₃ -C ₂₆ del día 22 nov 2018, 2:00 h y c. retrotrayectorias del origen de n-alcanos > C ₂₆ del día 25 nov 2018, 3:00 h. Las retrotrayectorias se obtuvieron a 200 m (línea verde), 500 m (línea azul) y 1000 m (línea roja) con 6 h previas.	98
Figura 45.	Serie de tiempo de la suma de ftalatos (excepto dicitclohexilftalato) determinada con resolución horaria.	99
Figura 46.	Serie de tiempo del dicitclohexilftalato determinado con resolución horaria.	100
Figura 47.	a. Comportamiento horario de dicitclohexilftalato durante el periodo noviembre-diciembre 2018 al Suroeste de la Ciudad de México, (KW, p=0.0009). N = 439. Y b. bis(2-etil-hexil)ftalato. N= 109; durante el periodo noviembre-diciembre 2018 al Suroeste de la Ciudad de México, analizados por TAG-CG-EM.	101
Figura 48.	a. Retrotrayectorias de la suma de ftalatos del día 8 de nov 2018, 20:00 h, b. Retrotrayectorias de bis(2-etil-hexil)ftalato del 12 dic 2018, 6:00 h y c. Retrotrayectorias de dicitclohexilftalato del 5 dic 2018, 8:00 h. Las retrotrayectorias se obtuvieron a 200 m (línea verde), 500 m (línea azul) y 1000 m (línea roja) con 6 h previas.	102
Figura 49.	Serie de tiempo de la suma de aldehídos determinados con resolución horaria.	103
Figura 50.	a. Comportamiento horario de dodecanal. N=135, b. tridecanal. N=274 y c. tetradecanal. N=132, durante el periodo noviembre-diciembre 2018 al Suroeste de la Ciudad de México, analizados por TAG-CG-EM.	104
Figura 51.	Correlación entre la suma de aldehídos vs a. n-alcanos >C ₂₆ (8:00-10:00 h) y b. n-alcanos <C ₂₃ (11:00-13:00 h). Valores de coeficientes de correlación de Spearman (p<0.05).	105
Figura 52.	Reacción entre alcanos con OH· en presencia de NOx.	106
Figura 53.	Retrotrayectorias de la suma de aldehídos el 7 dic 2018, 21:00 h. Las retrotrayectorias se obtuvieron a 200 m (línea verde), 500 m (línea azul) y 1000 m (línea roja) con 6 h previas.	106

- Figura 54.** Contribución en masa de los compuestos orgánicos en PM_{2.5} determinados con TAG-CG-EM, de noviembre a diciembre de 2018. 108
- Figura 55.** Correlaciones entre CO vs **a.** suma de HAP cancerígenos, **b.** dicitohexilftalato y **c.** benzantrona; **d.** Correlación entre SO₂ vs antraquinona y **e.** Correlación entre PM_{2.5} vs antraquinona. Valores de coeficientes de correlación de Spearman ($p < 0.05$). 112
- Figura 56.** Correlación de la suma de HAP cancerígenos vs **a.** velocidad máxima de viento y **b.** radiación. Valores de coeficientes de correlación de Spearman ($p < 0.05$). 113

Listado de Abreviaturas

AO—Aerosol Orgánico

As—Arsénico

BaP—Benzo[*a*]pireno

Cd—Cadmio

CEMAUF—Celda de Extracción a Microescala Asistida por Ultrasonido con Reflujo

CG-EM—Cromatógrafo de Gases acoplado a Espectrómetro de Masas

CO—Monóxido de Carbono

COV—Compuestos orgánicos volátiles

CTD—Celda de Termodesorción

DI—Dilución isotópica

EEA— Agencia Europea del Medio Ambiente

EI—Estándar Interno

EPA—Agencia de Protección Ambiental

HAP—Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos

He—Helio

IARC— Agencia Internacional de Investigación sobre el Cáncer

IPC—Índice Preferente de carbono

MSTFA—N-metil-N- (trimetilsilil) trifluoroacetamida

Ni—Níquel

NO—Monóxido de Nitrógeno

NO₂—Dióxido de Nitrógeno

NO_x—Óxidos de Nitrógeno

NO₃·—Radicales nitrato

OMS—Organización Mundial de la Salud

O₃—Ozono

OH·—Radicales hidroxilo

oxi- HAP—Oxi-Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos

Pb—Plomo

PM_{2.5}—Material Particulado con diámetro $\leq 2.5 \mu\text{m}$

PM₁₀— Material Particulado con diámetro $\leq 10 \mu\text{m}$

POA—Aerosol orgánico primario

SOA—Aerosol orgánico secundario

SO₂—Dióxido de azufre

TAG—Termodesorbedor de Aerosoles

TAG-CG-EM— Termodesorbedor de Aerosoles acoplado a Cromatógrafo de Gases acoplado a Espectrómetro de Masas

tr—Tiempo de retención

trr—Tiempo de retención relativo

ZMVM—Zona Metropolitana del Valle de México

RESUMEN

Este trabajo muestra por primera vez en México, el análisis de la composición química orgánica de las partículas $\leq 2.5 \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2.5}$) con alta resolución temporal. Se utilizó un equipo de vanguardia llamado Termodesorbedor de Aerosoles acoplado al Cromatógrafo de Gases – Espectrómetro de Masas (TAG-CG-EM). La primera campaña de muestreo se realizó del 5 de noviembre al 15 de diciembre de 2018 en un sitio receptor de contaminantes atmosféricos al suroeste de la Ciudad de México. El análisis incluyó hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), oxi-HAP, n-alcanos, ftalatos y aldehídos.

El análisis cuantitativo se realizó a través de dos métodos: dilución isotópica y estándar interno empleando curvas de calibración. La calificación del TAG-CG-EM (evaluación de la calidad analítica) en términos de su veracidad, fue evaluada únicamente con los HAP. Los resultados mostraron que el método por estándar interno subestimó 50 % la concentración con respecto al método de dilución isotópica (método de referencia). Este valor se utilizó para ajustar las concentraciones de n-alcanos, oxi-HAP y aldehídos cuantificados por el método de estándar interno.

Las concentraciones de HAP y oxi-HAP fueron un orden de magnitud menor con respecto a n-alcanos, ftalatos y aldehídos. El benzo[ghi]perileno y benzo[b]fluoranteno fueron los HAP más abundantes, la antraquinona fue para oxi-HAP, los n-alcanos de mayor concentración fueron aquellos $< \text{C}_{23}$. El di-n-butilftalato lo fue para ftalatos, mientras que el dodecanal para los aldehídos.

Las principales fuentes de emisión para HAP fueron las vehiculares, excepto el reteno que se originó de la quema de biomasa presente durante toda la temporada. Los oxi-HAP se emitieron por fuentes móviles (benzantrona) y se formaron durante la noche (antraquinona), probablemente por la oxidación vía radicales nitrato. El origen de los n-alcanos fue tanto petrogénico como biogénico, la atribución del dominio de la fuente fue función de la hora del día. Los n-alcanos $< \text{C}_{23}$ (petrogénicos) fueron abundantes durante el día, mientras que los n-alcanos $\geq \text{C}_{23}$ (principalmente biogénicos) lo fueron durante la noche. Los aldehídos mostraron tanto origen primario como formación secundaria, donde los n-alcanos $< \text{C}_{23}$ aparentemente actúan como precursores de su formación vía radicales libres OH durante el día. Los ftalatos se emitieron por fuentes fijas, asociadas a actividades industriales, excepto el diciclohexilftalato que probablemente se originó por fuentes móviles.

Los n-alcanos aportaron el 71 % en promedio de la masa total de todas las especies determinadas, los aldehídos contribuyeron con el 13 %, los ftalatos con el 10 %, los HAP con el 4 % y los oxi-HAP con el 2 %. Aunque la masa de $\text{PM}_{2.5}$ sea constante, su composición es diferente. Las concentraciones de oxi-HAP y HAP (tóxicos) fueron mayores en diciembre que en noviembre, sugiriendo mayor toxicidad de las $\text{PM}_{2.5}$, aunque el límite máximo permitido no se haya rebasado.

Este trabajo muestra la importancia de conocer a detalle la composición química de las partículas para tomar decisiones fundamentadas en el conocimiento científico y crear políticas públicas adecuadas en beneficio de la población.

1. ANTECEDENTES

1.1 Contaminación Atmosférica

El aire limpio se considera un requisito básico de la salud y del bienestar humano. Actualmente, la contaminación del aire representa la amenaza más importante para la salud en todo el mundo (WHO 2006). La contaminación es un término que describe la presencia en el ambiente de una o más sustancias o energía que alteran la composición y/o condiciones naturales, provocando daño a los seres humanos, organismos y ecosistemas (Brauer *et al.* 2012, WHO 2016).

Los contaminantes atmosféricos según su origen se clasifican en primarios y secundarios. Los primeros son aquellos que se emiten directamente a la atmósfera, como: dióxido de azufre (SO₂), monóxido de nitrógeno (NO), monóxido de carbono (CO) y Plomo (Pb). Los contaminantes secundarios se originan en la atmósfera por interacciones fisicoquímicas entre los contaminantes primarios a través de procesos de oxidación o fotoquímicos. Algunos ejemplos son ozono (O₃), sulfatos (SO₄²⁻) y nitratos (NO₃⁻) (Finlayson-Pitts y Pitts 1986). Las partículas del aerosol pueden ser de origen tanto primario como secundario. Las primeras se generan por resuspensión del polvo sedimentado o del suelo y combustión o emisiones industriales. Las partículas de origen secundario se forman por reacciones en fase gaseosa, generando nuevas partículas o bien por la adición de partículas pequeñas a otras ya existentes (Hinds 1999).

1.2 Situación actual de la contaminación atmosférica en la Ciudad de México

Desde hace algunas décadas, los gobiernos local y federal han implementado diversos programas para minimizar las emisiones de contaminantes a la atmósfera. En 1990, se publicó el Programa Integral contra la Contaminación Atmosférica (PICCA) de la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM), este programa marcó el inicio de la gestión de la calidad del aire en la que se implementaron acciones para el control de la contaminación a corto, mediano y largo plazo. El establecimiento de programas más recientes para mejorar la Calidad del Aire en el Valle de México (PROAIRE 1995-2000, PROAIRE 2002-2010, PROAIRE 2011-2020), tuvieron el propósito de reducir de manera gradual y permanente los niveles de contaminación en la ZMVM para proteger la salud de la población.

Los programas han sugerido una serie de acciones que han mejorado la calidad del aire. Algunas de ellas son: el uso de mejores tecnologías para incrementar la eficiencia de la combustión en los motores, el estricto control de las emisiones vehiculares (Programa de Verificación Vehicular y el Programa Hoy No Circula, HNC), la introducción de convertidores catalíticos en nuevos vehículos a gasolina, el uso de combustibles alternativos como el gas licuado de petróleo (GLP) y el gas natural comprimido, principalmente, así como el empleo de combustibles con bajo contenido de azufre (SEDEMA 2018a). Estas y otras acciones para reducir emisiones de industrias y servicios han logrado disminuir las concentraciones de CO y SO₂ en ~90 % y de óxidos de nitrógeno (NO_x) en ~40 % desde la década de los 90's hasta nuestros días (**Figura 1**). Las acciones anteriores sugieren un impacto favorable en el control

de emisiones a pesar del crecimiento demográfico que conlleva el aumento en la demanda de energéticos, requerimientos e insumos, por ejemplo, en el crecimiento del parque vehicular reportado de ~ 2 millones en el año 2000, a ~ 8 millones en 2018 (INEGI 2018).

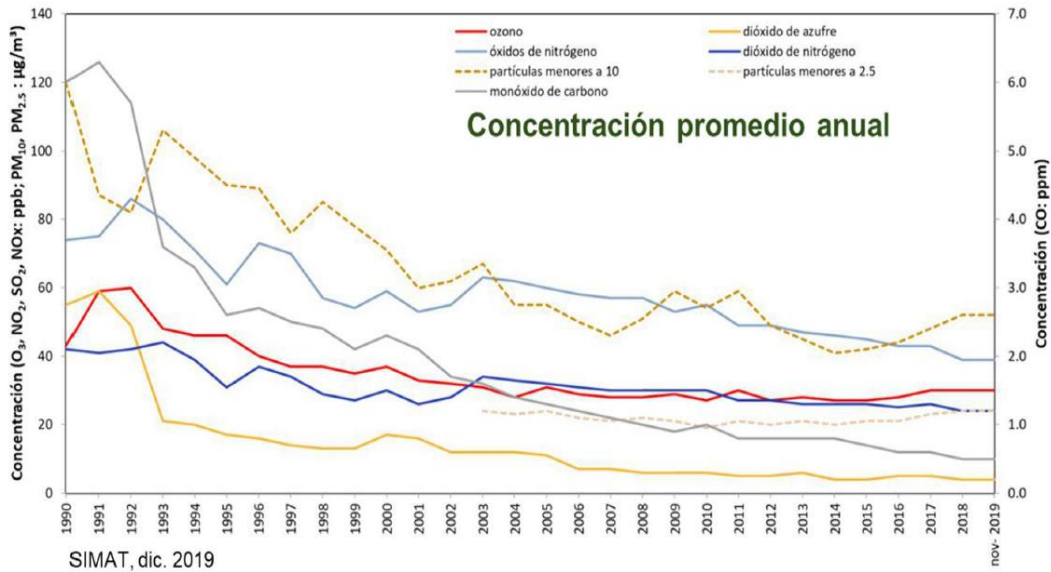


Figura 1. Tendencia de la concentración promedio anual de contaminantes en la ZMVM. La Gráfica se obtuvo del informe de medidas necesarias para mejorar la calidad del aire en la ZMVM (2019). Publicado por SEMARNAT, CAME, Gob CdMx y Gob Edo Mex (2019), <https://fliphtml5.com/avaqu/xkvt/basic/>

Los contaminantes que continúan superando los valores de las Normas Oficiales Mexicanas (NOM) de la calidad del aire son O_3 , PM_{10} y $PM_{2.5}$, por lo que la reducción de su concentración ambiental es prioritaria para disminuir el riesgo de la población ante su exposición. El O_3 es producto de las reacciones entre los Compuestos Orgánicos Volátiles (COV) y los NO_x en presencia de radiación solar. Desde los noventa, las concentraciones de O_3 han decremado hasta ~30%; sin embargo, recientemente sus concentraciones se han mantenido constantes, incluso se han observado incrementos en los últimos cinco años (**Figura 1**). Similar comportamiento ha ocurrido con las $PM_{2.5}$, con decremento hasta ~20% (2004-2014) y su posterior aumento en años recientes. En este sentido, las políticas de gestión de las últimas décadas priorizaron el control de las emisiones primarias, principalmente vehiculares; sin embargo, hay otros contaminantes provenientes de otras fuentes que no han sido considerados y que probablemente se encuentren interviniendo en la formación de O_3 y de compuestos secundarios, siendo estos últimos, parte de la masa de las $PM_{2.5}$. La formación, la evolución y los impactos climáticos de las partículas de origen secundario siguen siendo uno de los aspectos menos entendidos en las ciencias atmosféricas y es tema importante de investigación actual (Molina *et al.* 2019). Lo que significa que es necesario profundizar en el conocimiento de la composición química de las partículas del aerosol, para conocer los mecanismos que dirigen la formación de contaminantes secundarios y tomar acciones para el control de

sus precursores. En el futuro, la generación de políticas públicas ambientales deberá estar fundamentada en evidencia científica que considere el estudio de los procesos responsables de la formación de partículas secundarias, así como la identificación y el control de la emisión de sus principales precursores a la atmósfera (SEDEMA 2015, 2017).

1.2.1 Contaminantes criterio regulados en México

En nuestro país, la Secretaría de Salud es el órgano responsable de evaluar la evidencia de los impactos de la contaminación atmosférica en la salud. La Comisión Federal para la Protección contra Riesgos Sanitarios expide en el seno del Comité Consultivo Nacional de Normalización de Regulación y Fomento Sanitario Normas Oficiales Mexicanas (NOM), que en el caso de la calidad aire, tienen por objetivo proteger la salud de la población expuesta. Las NOM establecen la concentración máxima permisible de contaminantes en el aire ambiente en un tiempo determinado (<http://transparencia.cofepris.gob.mx/index.php/es/marco-juridico/normas-oficiales-mexicanas/calidad-del-aire>). Las normas de calidad del aire incluyen siete contaminantes criterio: O₃, CO, NO₂, SO₂, PM₁₀, PM_{2.5} y Pb (Tabla I).

Tabla I. Normatividad de los contaminantes atmosféricos criterio. (<http://www.aire.cdmx.gob.mx/default.php?opc=%27ZaBhnml=%27&dc=Yw==>).

Contaminante	Descripción	Valor límite	Normas Oficiales Mexicanas
CO	Máximo anual como promedio móvil de 8 horas	11 ppm	NOM-021-SSA1-1993
Pb	En periodo de tres meses como promedio aritmético	1.5 µg/m ³	NOM-026-SSA1-1993
NO ₂	Promedio horario	0.210 ppm	NOM-023-SSA1-1993
O ₃	Promedio horario	0.095 ppm	NOM-020-SSA1-2014
	Máximo anual del promedio móvil de 8 horas	0.070 ppm	
PM ₁₀	Promedio de 24 horas	75 µg/m ³	NOM-025-SSA1-2014
	Promedio anual	40 µg/m ³	
PM _{2.5}	Promedio de 24 horas	45 µg/m ³	
	Promedio anual	12 µg/m ³	
SO ₂	Máximo promedio de 24 horas	0.040 ppm	NOM-022-SSA1-2019
	Promedio aritmético de 3 años consecutivos de los percentiles 99 anuales como promedio horario	0.075 ppm	

El Gobierno de la Ciudad de México a través de la Secretaría del Medio Ambiente (SEDEMA) publicó en noviembre 2019 la NOM-172-SEMARNAT-2019, que establece los lineamientos para obtener y comunicar el índice de la calidad del aire y los riesgos a la salud. Clasifica a la calidad del aire como buena, aceptable, mala, muy mala y extraordinariamente mala para seis de los siete contaminantes criterio, excepto Pb, basada en las concentraciones de cada contaminante. Particularmente los límites superiores del intervalo de la banda “aceptable” concuerda con los valores establecidos por las NOM. La importancia de la NOM radica no sólo en el estado de la calidad del aire sino también en el nivel de riesgo asociado a la población en general y en grupos sensibles relacionados con padecimientos respiratorios. La norma incluye recomendaciones de las acciones a adoptar considerando la sensibilidad de las personas, por tanto, esta información permite a la población tomar medidas para proteger su salud. La **Tabla II** indica los criterios para evaluar la calidad del aire, el nivel de riesgo asociado y los valores promedio móvil ponderados a 12 h para PM₁₀ y PM_{2.5}.

Tabla II. Índice aire y salud para PM₁₀ y PM_{2.5} (NOM-172-SEMARNAT-2019).

Calidad del aire	Nivel de riesgo asociado	Intervalo de PM ₁₀ promedio móvil ponderado de 12 horas (µg/m ³)	Intervalo de PM _{2.5} promedio móvil ponderado de 12 horas (µg/m ³)
Buena	Bajo	≤ 50	≤25
Aceptable	Moderado	>50 y ≤75	>25 y ≤45
Mala	Alto	>75 y ≤155	>45 y ≤ 79
Muy Mala	Muy Alto	>155 y ≤235	>79 y ≤147
Extremadamente Mala	Extremadamente Alto	>235	>147

La masa de las partículas del aerosol es la única variable regulada por la normatividad actual. Sin embargo, aunque se superen los límites máximos permitidos, la composición química determinará su toxicidad. Por lo tanto, es importante profundizar e incrementar el conocimiento sobre su composición, para comprender los efectos relacionados con la morbilidad y mortalidad humanas, y de esta forma, tomar acciones que las prevengan.

1.2.2 Contaminantes no criterio regulados en otros países

Con el objeto de proteger la salud humana, la Agencia de Protección Ambiental (EPA) y la Organización Mundial de la Salud (OMS) han establecido valores límite para los contaminantes criterio. Actualmente, se han añadido otras especies tóxicas. La OMS Europea y la Agencia Europea del Medio Ambiente (EEA) incluyeron al arsénico (As), cadmio (Cd), níquel (Ni) y benzo[*a*]pireno (BaP) contenidos en PM₁₀, así como al benceno. La **tabla III** muestra el promedio anual para estos contaminantes.

España estableció valores límite para As, Cd, Ni y BaP; y valores límite sólo para benceno. Escocia incluyó benceno y BaP en su legislación, Inglaterra además de los contaminantes criterio sólo agregó benceno. Estos países han incluido en sus normas algunos de los contaminantes sugeridos por las organizaciones europeas. El monitoreo de estos contaminantes emplea técnicas de monitoreo automático, semi-automático y manual.

Tabla III. Contaminantes regulados para diferentes países y organizaciones.

Organización/País	Benceno (C ₆ H ₆), µg m ⁻³	Arsénico (As), ng m ⁻³	Cadmio (Cd), ng m ⁻³	Níquel (Ni), ng m ⁻³	Benzo[a]pireno (BaP), ng m ⁻³
Agencia Europea del Medio Ambiente (EEA)	5	6	5	20	1
OMS (Europa)	1.7 ^{NR}	6.6 ^{NR}	5	25 ^{NR}	0.12 ^{NR}
España ^a	5	6	5	20	1
Escocia ^b	3.25	n.r.	n.r.	n.r.	0.25
Inglaterra ^c	5	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.

^a Programa Nacional de Control de la Contaminación Atmosférica, septiembre 2019.

https://ec.europa.eu/environment/air/pdf/reduction_napcp/ES%20final%20NAPCP%203Oct2019.pdf

^b http://www.scottishairquality.scot/assets/documents//Air_quality_scot_2018_Final_v2.pdf

^c <http://www.scottishairquality.scot/assets/documents/LAQM-TG16-April-16-v1.pdf>

^{NR} Nivel de referencia. La OMS no ha establecido pautas de calidad del aire para BaP, C₆H₆, As y Ni, el nivel de referencia se estimó asumiendo un riesgo aceptable de riesgo adicional de cáncer de por vida, aproximadamente 1 de cada 100 000 (WHO 2000, 2006).

n.r. no reportado

1.3 Partículas atmosféricas

Las partículas atmosféricas pueden emitirse directamente a la atmósfera (partículas primarias) o, formarse en ella (partículas secundarias). Las partículas varían en tamaño desde pocos nanómetros (nm) hasta decenas de micrómetros (µm) de diámetro (Hinds 1999, Baron y Willeke 2001). Las partículas en la atmósfera evolucionan en tamaño y composición a través de la condensación de especies de vapor o por evaporación, coagulando con otras partículas por reacciones químicas complejas en la atmósfera donde cada una contiene una combinación de diferentes compuestos (Haywood 2016). O bien, por activación en presencia de vapor de agua sobresaturado para convertirse en nubes y gotas de niebla (Raes *et al.* 2000). Las partículas atmosféricas se transportan por los vientos dominantes y se eliminan de la atmósfera al impactar con la superficie de la Tierra (depósito seco) o al ser arrastradas por gotas de lluvia precipitadas (depósito húmedo). También pueden actuar como núcleos de condensación de nubes y pueden cambiar sus propiedades microfísicas y radiativas, y, por lo tanto, la vida media de las nubes (Haywood 2016).

Las partículas de aerosol generalmente no son esféricas y por lo tanto sus diámetros se consideran “equivalentes” al de una esfera de densidad unitaria con el mismo comportamiento físico (Finlayson-Pitts y Pitts Jr. 2000b). El diámetro aerodinámico se define como el de una partícula con la misma velocidad de sedimentación que el de una partícula esférica de densidad igual a 1 g cm^{-3} , es decir, que las partículas de cualquier forma y densidad, con la misma velocidad de sedimentación, tendrán el mismo diámetro aerodinámico (DeCarlo *et al.* 2004).

Las partículas de aerosol se pueden clasificar de acuerdo con su diámetro aerodinámico en partículas gruesas (PM_{10}), finas ($\text{PM}_{2.5}$) o ultrafinas ($\text{PM}_{0.1}$) (Hasheminassab *et al.* 2013, Mannuccio y Franchini 2017). Dependiendo del diámetro será el transporte en la atmósfera y/o la penetración en los pulmones (Kim *et al.* 2015). El diámetro es útil debido a que facilita la determinación del tiempo de residencia en la atmósfera y por lo tanto permite hacer consideraciones sobre transporte y depósito en las diversas zonas del tracto respiratorio. La dinámica de las partículas en el tracto depende de la geometría, morfología, composición química e higroscopicidad (Raabe 1994).

Las PM_{10} generalmente provienen de la resuspensión del polvo, actividades geológicas y procesos de erosión, mientras que las $\text{PM}_{2.5}$ se derivan principalmente de las emisiones directas de los procesos de combustión, como gasolina, diesel, quema de biomasa y actividades industriales (Schwarze *et al.* 2006, Martinelli *et al.* 2013), así como de la formación secundaria en la atmósfera por procesos de foto-oxidación-condensación (Pöschl 2005, Mannuccio y Franchini 2017).

1.3.1 Efectos en clima y en salud

La vida media de las partículas atmosféricas en la tropósfera varía desde pocos minutos para partículas $>2 \mu\text{m}$, hasta varias semanas para partículas $<2 \mu\text{m}$ (Haywood 2016). Las partículas (expresadas como aerosoles) en la atmósfera (**Figura 2**) dispersan y/o absorben la luz solar modificando el forzamiento radiativo (Boucher *et al.* 2013). El resultado del forzamiento negativo (enfriamiento) está provocado por las partículas constituidas principalmente por carbono orgánico, sulfatos, nitratos y partículas de origen mineral. Por otro lado, el forzamiento positivo (calentamiento) lo provoca principalmente el carbono negro por su capacidad de absorber la radiación solar. Las partículas y sus interacciones con las nubes han compensado, en una porción, el forzamiento medio global causado por los gases de efecto invernadero (Boucher *et al.* 2013). El aumento de las concentraciones tanto de gases como de partículas producto de las actividades antropogénicas, conducen a modificaciones del equilibrio energético de la Tierra y, por lo tanto, alteran el clima (IPCC 2013).

Además, de ser un indicador de la contaminación del aire, las partículas atmosféricas están asociadas con efectos adversos a la salud (Nel 2005). El efecto de las partículas inhaladas depende en gran medida de la composición, el tiempo de retención de las partículas en el pulmón, la capacidad para alcanzar los alvéolos y su traslocación al sistema circulatorio a través de la membrana alveolar-capilar o incluso al

flujo sanguíneo directamente (Martinelli *et al.* 2013). Por lo tanto, es fundamental estudiar su abundancia, distribución espacial y temporal, fuentes de emisión y sus procesos de formación en la atmósfera. La contaminación por partículas conlleva efectos adversos incluso en bajas concentraciones; de hecho, no se ha podido identificar el umbral por debajo del que no se hayan observado daños a la salud (WHO 2018).

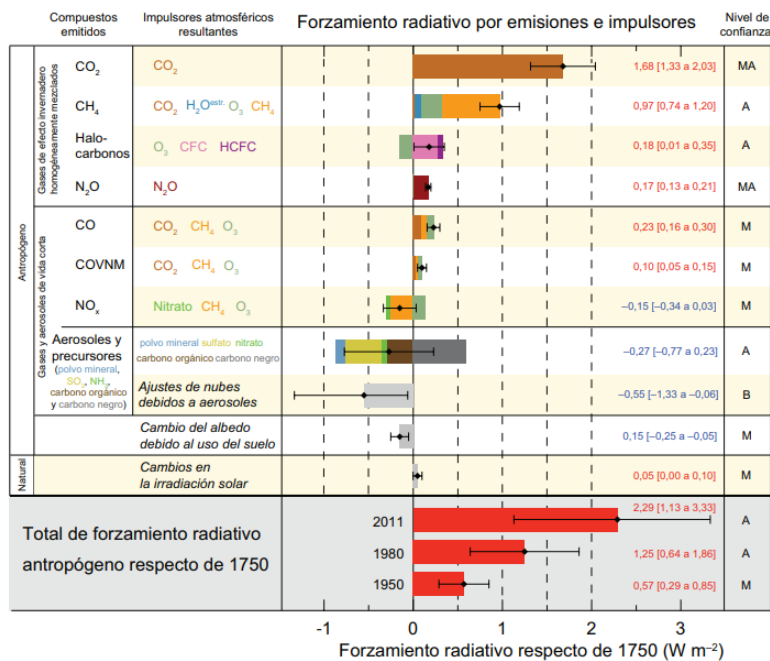


Figura 2. Forzamiento radiativo provocado por diferentes contaminantes atmosféricos (IPCC 2013); nivel de confianza en el forzamiento neto (MA: muy alto, A: alto, M: medio, B: bajo, MB: muy bajo).

https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/03/WG1AR5_SummaryVolume_FINAL_SPANISH.pdf

Las partículas de aerosol disminuyen la visibilidad por ser un componente importante del smog, reducen la fotosíntesis en las plantas por el depósito en su superficie foliar y modifican la acidez y el equilibrio de nutrientes en el suelo (WHO 2016, Olaguer 2017). Las PM₁₀ se depositan preferentemente en las vías respiratorias superiores (nariz, boca, garganta) (Martinelli *et al.* 2013) y por lo general son fácil de eliminar del sistema respiratorio a través de la exhalación.

Las partículas finas y ultrafinas se depositan en las zonas inferiores del sistema respiratorio (bronquios, alveolos), y estas partículas están asociadas con los efectos adversos en la salud humana (WHO 2013). La exposición a PM_{2.5} se asocia a enfermedades respiratorias, por ejemplo: tos, rinitis, obstrucción crónica, neurológicas con daño en el cerebro y en el sistema nervioso central (SNC) (Block y Calderón-Garcidueñas 2009, Bandyopadhyay 2016). También con enfermedades metabólicas. Recientes estudios identificaron posibles asociaciones con diabetes tipo 2 (Puett *et al.* 2011, Balti *et al.* 2014) y cáncer de

pulmón (Raaschou-Nielsen *et al.* 2016). Abu-Elmagd *et al.* (2017) describieron que las partículas cruzan la interfaz feto-maternal que provoca retraso en el desarrollo y/o malformaciones durante el embarazo.

Los estudios experimentales han identificado una serie de propiedades fisicoquímicas que influyen en el potencial tóxico e inflamatorio de las partículas, donde las PM_{2.5} inducen respuesta proinflamatoria más pronunciada que las partículas más grandes del mismo material (Sitaras y Siskos 2008, Franchini y Mannucci 2011, Martinelli *et al.* 2013).

La OMS estimó en 2016, 4.2 millones de muertes prematuras en todo el mundo relacionado con la contaminación del aire exterior en ciudades y áreas rurales (WHO 2018). Alrededor del 58% se debieron a enfermedades cardíacas isquémicas y accidentes cerebrovasculares, el 18% de las muertes se relacionaron con enfermedad pulmonar obstructiva crónica (EPOC) e infecciones agudas de las vías respiratorias inferiores y el 6% se debieron a cáncer de pulmón. La Agencia Internacional de Investigación sobre el Cáncer (IARC 2013) concluyó que la contaminación del aire exterior es cancerígena para los humanos, siendo las PM_{2.5} el componente más estrechamente asociado con la mayor incidencia de cáncer, especialmente el de pulmón (Raaschou-Nielsen *et al.* 2016).

Con base en la evidencia científica actual, la OMS estableció directrices para la calidad del aire en el 2005 que ofrecen una guía global de los límites para contaminantes principalmente de aquellos que representan riesgo sobre la salud. Las directrices indican que al reducir la contaminación por PM₁₀ de 70 a 20 $\mu\text{g m}^{-3}$ y PM_{2.5} de 35 a 10 $\mu\text{g m}^{-3}$ (media anual) mejorará la salud de la población, tanto a largo como a corto plazo, reduciendo la carga de morbilidad en 15% aproximadamente, por accidente cerebrovascular, enfermedad cardíaca, cáncer de pulmón y enfermedades respiratorias crónicas (asma) (WHO 2018).

En 2016, la esperanza de vida media para la población global al nacer fue de 72.6 años; sin embargo, debido a la exposición a la contaminación ambiental por PM_{2.5}, la esperanza de vida global disminuyó 1.03 años (Apte *et al.* 2018). Ward-Caviness *et al.* (2020) mostraron que el aumento de 1 $\mu\text{g m}^{-3}$ en el promedio anual de PM_{2.5} en pacientes con insuficiencia cardíaca se asoció con el incremento del 13 % en el riesgo de mortalidad. La exposición a PM_{2.5} (media anual) a concentraciones > 12 $\mu\text{g m}^{-3}$ se asoció con 0.84 años de vida perdida, comparada con exposiciones menores a esta concentración.

1.4 Composición Química

Conocer la composición química de las partículas de aerosol es fundamental para identificar sus fuentes de emisión, las reacciones que ocurren en la atmósfera, los efectos que tienen sobre la radiación solar y la formación de nubes, así como su impacto sobre los ecosistemas, los organismos y la salud humana (Molina y Molina 2002, Semmler-Bhnke *et al.* 2007). Los constituyentes primarios dependen del proceso de emisión, mientras que los secundarios, son función del proceso de fisorción y/o quimisorción que

tenga lugar (Lioy *et al.* 1990). Las partículas atmosféricas son una mezcla compleja de compuestos inorgánicos, biológicos y orgánicos (Wyzga y Rohr 2015). La fracción inorgánica está constituida por óxidos, sales, metales y carbono elemental, principalmente (Díaz *et al.* 2014, García *et al.* 2018, Morton-Bermea *et al.* 2018). La fracción biológica está formada por bacterias, polen y restos de organismos vegetales y animales (Rosas-Pérez *et al.* 2007, Calderón-Ezquerro *et al.* 2018) y la fracción orgánica está constituida por cientos de compuestos, que conforman entre 10 y 90 % de su masa total (Zhang *et al.* 2007, Lee y Allen 2012), entre los que se encuentran alcanos, ácidos grasos, hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), ácidos, quinonas, alcoholes, fenoles, ésteres, cetonas, entre otros (Rogge *et al.* 1993a,b, Williams *et al.* 2006, Vega *et al.* 2010, Amador-Muñoz *et al.* 2011).

1.4.1 Fracción orgánica de las partículas

La fracción orgánica es uno de los principales constituyentes de las partículas finas en la atmósfera, contiene cientos de compuestos con distintas propiedades fisicoquímicas (presiones de vapor, polaridad, fotoestabilidad, etc.) (Howard y Meylan 1997). Representa del 25 al 50 % de la masa de las PM_{2.5} (Yang *et al.* 2011, Philip *et al.* 2014, Cheng *et al.* 2016). En el Valle de México, su contribución es <60 % de su masa (Amador-Muñoz *et al.* 2011, SEDEMA 2015, Salcedo *et al.* 2018, Velasco *et al.* 2020)

El carbono orgánico se emite directamente por fuentes como quema de biomasa, combustibles (combustión, evaporación) y cocción de alimentos que forman parte del aerosol orgánico primario, POA. Por otro lado, la condensación de productos de la oxidación de hidrocarburos de baja volatilidad genera nuevas especies en la atmósfera, que forma parte del aerosol orgánico secundario, SOA (Stone *et al.* 2008). El SOA se forma durante las reacciones de oxidación entre los COV con O₃, radicales hidroxilo (OH·) y nitrato (NO₃·) en la tropósfera. El O₃ está activo durante las horas diurnas, reaccionando en presencia de luz. Los OH· se producen principalmente durante el día a partir de la fotólisis de O₃ cuando el oxígeno singlete reacciona con agua. El NO₃· es el oxidante dominante nocturno en la atmósfera (Jacobson *et al.* 2000, Klyta y Czaplicka 2020). De las numerosas especies que conforman a las partículas, sólo una pequeña fracción de los compuestos observados en ellas se han identificado, especialmente de especies oxigenadas que en general requieren derivación para el análisis directo en cromatografía de gases, técnica comúnmente empleada para el análisis de la composición orgánica de las partículas atmosféricas (Goldstein y Galbally 2007). El conocer la composición y concentración de compuestos que integran al SOA, así como la identificación de las fuentes de sus precursores es importante por su contribución a la masa de las partículas y sus posibles efectos nocivos para la salud humana (Villalobos-Pietrini *et al.* 2007, IARC 2010, Carreras *et al.* 2013, Castro *et al.* 2019).

En este trabajo se estudiaron principalmente cinco familias de compuestos orgánicos: HAP, Oxi-HAP, n-alcanos, ftalatos y finalmente aldehídos, cuyas características se detallan a continuación.

1.5 Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP)

Los HAP se forman por pirólisis o combustión incompleta de materia orgánica. Se consideran contaminantes primarios. A temperaturas superiores a 500 °C y en condiciones deficientes de oxígeno, la pirólisis de compuestos orgánicos produce fragmentos de moléculas pequeñas que son inestables a baja temperatura, generalmente, radicales que se combinan químicamente (pirosíntesis) para formar estructuras aromáticas relativamente estables y parcialmente condensadas para dar lugar a los HAP (Richter y Howard 2000).

Los HAP liberados en forma de vapores a la atmósfera se distribuyen en la fase gas del aerosol o se ad/absorben sobre las partículas; los HAP de bajo peso molecular (dos y tres anillos aromáticos) se encuentran en la fase vapor, aquellos con tres y cuatro anillos aromáticos, entre ambas fases, mientras que los de cinco anillos aromáticos o más están unidos a las partículas (Ravindra *et al.* 2006a).

Los HAP poseen altos puntos de fusión y de ebullición, bajas presiones de vapor y baja solubilidad en agua (**Tabla IV**). Las dos últimas propiedades tienden a disminuir al aumentar el peso molecular (Masih *et al.* 2012, Abdel-Shafy y Mansour 2016). En general, son compuestos semivolátiles, lipofílicos, resistentes al calor y a la corrosión; algunos se consideran fotosensibles, un ejemplo es el BaP que en presencia de luz se degrada.

1.5.1 Fuentes de emisión

Las fuentes de emisión de HAP incluyen emisiones biogénicas como: incendios forestales, erupciones volcánicas, procesos hidrotérmicos, pozos petroleros, además; fitoplancton, algas y por termitas (Kim *et al.* 2013). Por otra parte, las fuentes antropogénicas incluyen principalmente la combustión incompleta de combustibles a base de carbono como los combustibles fósiles y también por evaporación, otras fuentes son refinerías, humo de tabaco, producción de energía e incineración de animales (Kim *et al.* 2013, Samburova *et al.* 2017). Algunos HAP se forman a partir de la cocción de alimentos a elevadas temperaturas, ocurre lo mismo en los procesos de ahumado de carne o pescado.

Tabla IV. Propiedades fisicoquímicas de hidrocarburos aromáticos policíclicos.

Nombre	Abreviación	Masa Molecular (g mol ⁻¹)	Temperatura de fusión (° C)	Temperatura de ebullición (°C)	Solubilidad en agua (µg L ⁻¹ a 25 ° C)	Presión de vapor ^a (Pa a 25 ° C)	Uso
Naftaleno	Naf	128.17	80	218	3.8 X10 ^{4c}	11	Materia prima en la reacción de síntesis de anhídrido ftálico
Acenaftileno	Actil	152.19	93	280	1.8X10 ^{3c}	n.r.	No hay producción comercial ni uso conocido de este compuesto.
Acenafteno	Acno	154.21	93	279	7X10 ^{3c}	5	Fabricación de pigmentos, plásticos, pesticidas y productos farmacéuticos ^d
Fluoreno	Fno	166.22	117	298	1.6X10 ^{3c}	n.r.	Elaboración de pigmentos, tintes, pesticidas, productos farmacéuticos y plásticos termoestables ^d .
Fenantreno	Fen	178.23	99 ^a	340 ^a	1.3X10 ^{3c}	1.6x10 ⁻²	Fabricación de resinas y pesticidas ^d .
Antraceno	Ant	178.23	217 ^a	340 ^a	73 ^b	8.0x10 ⁻⁴	Fabricación de tintes y pigmentos ^d
2-metilantraceno	2-MeAnt	192.26	n.r.	363 ^a	n.r.	7.12x10 ⁻⁴	No hay producción comercial ni uso conocido de este compuesto.
1-metilantraceno	1-MeAnt	192.26	n.r.	363 ^a	n.r.	n.r.	No hay producción comercial ni uso conocido de este compuesto.
3,6-Dimetilfenantreno	3,6-DiMeFen	206.28	145	363 ^a	n.r.	n.r.	No hay producción comercial ni uso conocido de este compuesto.
Fluoranteno	Flt	202.25	108 ^a	384	260 ^b	1.2x10 ⁻³	Fabricación de productos agroquímicos, colorantes y productos farmacéuticos ^d

Reteno	Ret	234.33	96 ^a	390 ^a	n.r.	n.r.	No hay producción comercial ni uso conocido de este compuesto.
Pireno	Pir	202.25	151 ^a	400	135 ^b	6.0x10 ⁻⁴	Elaboración de pigmentos ^d
Benzo[<i>a</i>]fluoreno	BaFno	216.28	189	405	45	3.2x10 ⁻⁵	No hay producción comercial ni uso conocido de este compuesto.
Benzo[<i>a</i>]antraceno	BaA	228.29	159 ^a	437 ^a	5.6 ^b	2.8x10 ⁻⁵	Relacionado con la fabricación de productos de tabaco Fabricación de adhesivos
Criseno	Cris	228.29	258 ^a	448 ^a	2.0 ^b	8.4x10 ⁻⁵	Relacionado con la fabricación de productos de tabaco
5-metilcriseno	5-MeCris	242.31	115 ^a	n.r.	n.r.	n.r.	No hay producción comercial ni uso conocido de este compuesto.
Benzo[<i>b</i>]fluoranteno	BbF	252.31	168	481	0.08 ^b	6.7x10 ⁻⁵	Se utiliza pequeñas cantidades para la investigación científica.
Benzo[<i>k</i>]fluoranteno	BkF	252.31	200	472	0.76 ^b	1.3x10 ⁻⁵	Se utiliza pequeñas cantidades para la investigación científica.
Benzo[<i>a</i>]pireno	BaP	252.31	177 ^a	495.2 ^a	3.8 ^b	7.4x10 ⁻⁷	Se utiliza pequeñas cantidades para la investigación científica.
Perileno	Per	252.31	270 ^a	n.r.	0.4	7.0x10 ⁻⁷	Se utiliza pequeñas cantidades para la investigación científica.
Indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pireno	I123cdP	276.33	162	536	62 ^b	1.3x10 ⁻⁸	Se utiliza pequeñas cantidades para la investigación científica.
Dibenzo[<i>a,h</i>]antraceno	DbahA	278.35	271 ^a	524 ^a	1.0 ^b	1.3x10 ⁻⁸	Se utiliza pequeñas cantidades para la investigación científica.
Benzo[<i>ghi</i>]perileno	BghiP	276.33	280 ^a	500	0.26 ^b	1.4x10 ⁻⁸	Se utiliza pequeñas cantidades para la investigación científica.

^a NIST, webbook, <https://webbook.nist.gov/chemistry/name-ser/> (revisado octubre, 2019), ^b Hoshiko *et al.* (2012), ^c Pucaro *et al.* (2016), ^d Abdel-Shafy y Mansour (2016), n.r. – no reportado.

1.5.2 Efectos en salud

La exposición a los HAP raramente ocurre de forma individual, más bien es a la mezcla a través de inhalación, exposición oral y dérmica. Existen más de 100 diferentes especies de HAP (Kim *et al.* 2013).

De acuerdo con la carcinogenicidad, la IARC clasificó a 16 HAP como contaminantes prioritarios en el aire basándose en el conocimiento de su toxicidad relativa, abundancia, probabilidad de exposición y concentraciones en las muestras ambientales (**Figura 3**). Además de ser carcinogénicos (Olsson *et al.* 2010, IARC 2010, 2012, Abdel-Shafy y Mansour 2016, Samburova *et al.* 2017), diferentes estudios han demostrado efectos mutagénicos (Villalobos-Pietrini *et al.* 2007), teratogénicos (Perera *et al.* 2005) y neurotóxicos (Jedrichowsky *et al.* 2015).

Los efectos de los HAP en la salud humana dependen del grado de exposición, concentración, tiempo de exposición y vía de exposición (IARC 2010). La absorción de los HAP inhalados ocurre a través de la mucosa de la membrana del bronquio, provocando daño oxidativo y la secreción de citocinas en células epiteliales bronquiales humanas. Las células afectadas por la enfermedad pulmonar obstructiva crónica tienen menor capacidad para metabolizar los contaminantes orgánicos atmosféricos, como el BaP, mostrando mayor sensibilidad a la formación de aductos de ADN OH-BaP (Abbas *et al.* 2018).

En la Ciudad de México, se ha encontrado que el BghiP es el HAP más abundante en las partículas atmosféricas, considerado como marcador de la combustión incompleta de vehículos a gasolina (Amador Muñoz *et al.* 2011, 2020). De acuerdo con la IARC (2010), el BghiP no se considera carcinógeno; sin embargo, Castro *et al.* (2019), mostraron efectos citotóxicos y genotóxicos sobre células bronquiales humanas, provocando daño en la célula; incluso en el ADN.

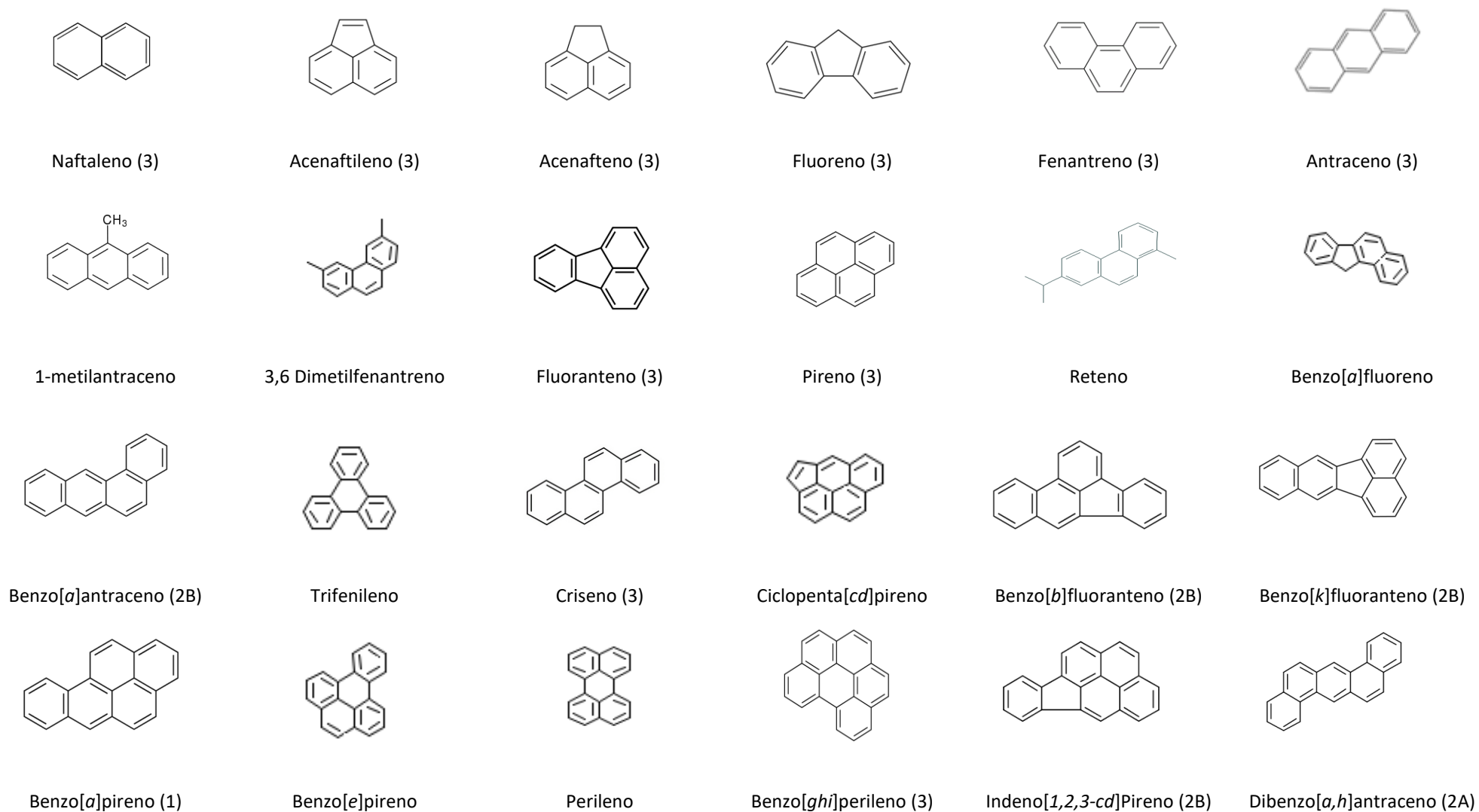


Figura 3. Estructuras, nombre y clasificación (entre paréntesis) del potencial carcinogénico de acuerdo con la IARC (2010) de HAP. Grupo 1: Carcinogénico en humanos; Grupo 2A: Probable carcinogénico en humanos; Grupo 2B: Posible carcinogénico en humanos; Grupo 3: No carcinogénico en humanos. Grupo 4: Probable no carcinógeno para el ser humano.

1.6 oxi-Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (oxi-HAP)

Los derivados de los HAP se generan a través de reacciones de oxidación homogéneas y heterogéneas, donde los hidrógenos en los anillos aromáticos de los HAP pueden sustituirse con grupos funcionales carbonilo, nitro o hidroxilo para producir HAP oxigenados, nitrados o hidroxilados (O, N u OH-HAP), respectivamente (Wei *et al.* 2015, Gao *et al.* 2019).

1.6.1 Fuentes de emisión

La presencia de oxi-HAP en el aire, puede ser tanto de origen primario como de formación secundaria. Pueden generarse por emisiones primarias de vehículos a diesel y gasolina (Jakober *et al.* 2007), de estufas que usan leña (Fine *et al.* 2002), quema de biomasa (pino) (Gullett *et al.* 2003); o bien, formarse por reacciones de HAP en fase gaseosa con radicales OH· y NO₃· (Sasaki *et al.* 1997). Se ha observado que la 1,2-naftoquinona, se forma a partir de la oxidación de naftaleno con el OH·. La 9,10-antraquinona se forma a partir de la reacción entre antraceno y OH· durante el día y con NO₃· durante la noche. La 1,4-fenantrenoquinona se forma durante la reacción en fase gas de fenantreno con el OH·. Se ha reportado que la 1,2-naftoquinona y la 1,4-naftoquinona se distribuyen en la fase gaseosa del aerosol; mientras que la 9,10-fenantrenoquinona y la 9,10-antraquinona se han encontrado principalmente en la fase particulada (Lee *et al.* 2015) (**Figura 4**).

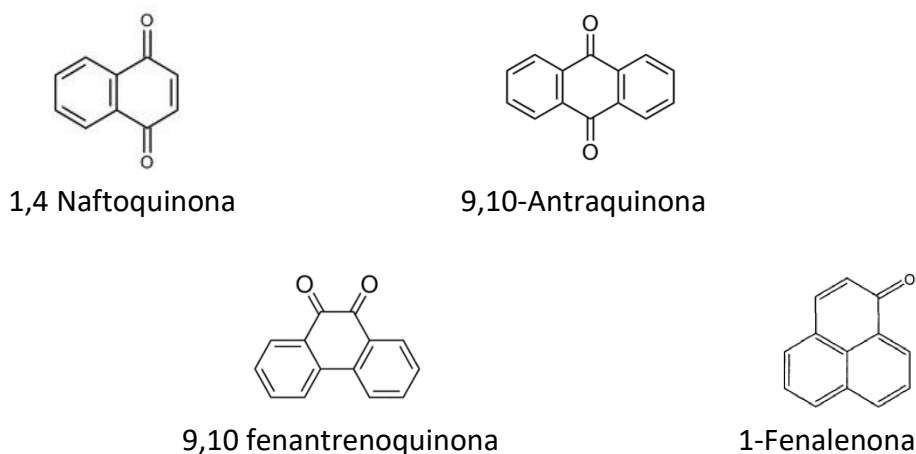


Figura 4. Estructura de oxi-HAP.

Los datos experimentales sobre las propiedades fisicoquímicas de los oxi-HAP son escasos (**Tabla IV**). Por lo tanto, en los casos en que no hay datos experimentales disponibles, se reportan los valores teóricos según lo estimado por ACD Solaris Estimación de SciFinder Scholar (SciFinder 2007). Los valores

estimados deben tratarse con cuidado cuando se usan para comprender el comportamiento ambiental y toxicológico de los HAP oxigenados.

Los oxi-HAP se caracterizan típicamente por pesos moleculares más altos y presiones de vapor más bajas (**Tabla V**) en comparación con sus HAP precursores, dado que la presión de vapor es un parámetro que afecta la división de compuestos orgánicos entre la fase gaseosa y particulada del aerosol en la atmósfera, los oxi-HAP tienen mayor tendencia a absorberse sobre las partículas (Vione *et al.* 2004). Además, presentan mayor polaridad que sus precursores, por consiguiente, aumentan su solubilidad en disolventes polares.

Tabla V. Propiedades fisicoquímicas de oxi-HAP.

Nombre	Masa Molecular (g mol ⁻¹)	Temperatura de fusión (° C)	Temperatura de ebullición (°C)	Solubilidad en agua (mg L ⁻¹ a 25 ° C)	Presión de vapor (Pa a 25 ° C)
9-Fluorenona ^a	180.2	75-86	342	25.3	7.63x10 ⁻³
1-Fenalenona ^b	180.2	150-156	355	11.0	4.24x10 ⁻³
Antraquinona ^b	208.2	269-288	376	1.4	1.55X10 ⁻⁵
Benzantrona ^b	230.3	143-173	436	0.2	2.95X10 ⁻⁵
1,2-Benzantroquinona ^b	258.3	165-171	473	0.3	4.67x10 ⁻⁶
5,12-Naftacenquinona ^b	258.3	280-294	473	0.05	5.65x10 ⁻⁷

^a Howard y Meyland (1997), ^b Scifinder (2007).

1.6.2 Efectos en salud

Los derivados de HAP pueden poseer toxicidad igual o mayor que sus precursores, ya que actúan directamente como mutágenos, mientras que los HAP requieren enzimas para activar mecanismos tóxicos (Xue y Warshawsky 2005). Los oxi-HAP han ganado especial atención porque exhiben mutagenicidad, actividades estrogénicas y antiestrogénicas (Hayakawa *et al.* 2007, Abbas *et al.* 2018). Los oxi-HAP promueven la formación de especies reactivas de oxígeno (ROS) que incluyen superóxido, peróxido de hidrógeno y, en última instancia, el OH·. La formación de ROS causa estrés oxidativo severo dentro de las células a través de la formación de macromoléculas celulares oxidadas, que incluyen lípidos, proteínas y ADN (Bolton *et al.* 2000, Iwamoto *et al.* 2007).

1.7 n-alcenos

Los n-alcenos se encuentran entre los compuestos más abundantes de las partículas de aerosol. Se generan por fuentes primarias. Sin embargo, reaccionan en la atmósfera para producir O₃ y SOA, de ahí la importancia en su estudio. Ambientalmente se originan por dos fuentes, antropogénico: combustibles

fósiles, residuos del petróleo, diesel; y biogénicas: combustión de biomasa, cera de las hojas de los árboles, plancton, algas, etc. (Rogge 1993a,b, Zhao *et al.* 2014, Lyu *et al.* 2017). La **figura 5** muestra algunas estructuras de n-alcenos.

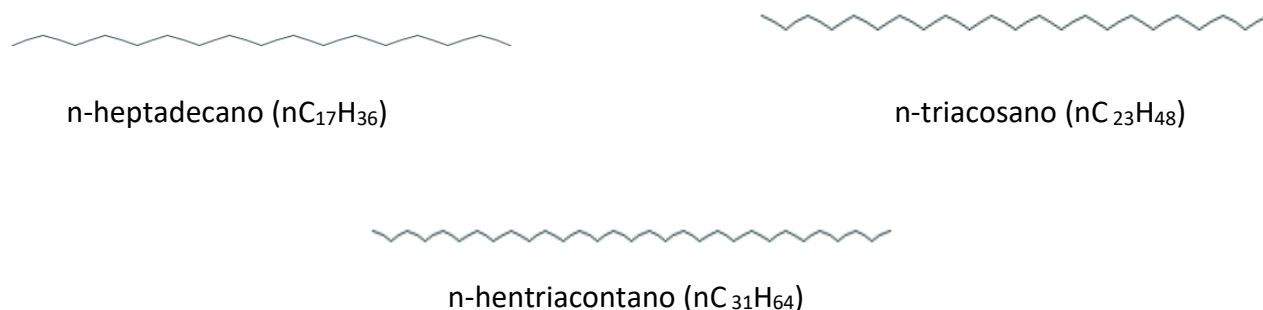


Figura 5. Estructura de n-alcenos.

Los n-alcenos son un grupo no polar, relativamente estables, insolubles en agua, pero ligeramente solubles en metanol y éter, esta propiedad disminuye con el incremento en el peso molecular (**Tabla VI**). Los puntos de fusión y ebullición aumentan con el número de átomos en el compuesto. Contrario, la presión de vapor disminuye al aumentar el número de carbonos. Los n-alcenos de C_1 a C_4 son gases incoloros, de C_5 a C_{17} son líquidos incoloros y de C_{18} en adelante se encuentran en estado sólido.

Tabla VI. Propiedades fisicoquímicas de n-alcenos.

Nombre	Masa Molecular ($g\ mol^{-1}$)	Temperatura de fusión ($^{\circ}C$) ^a	Temperatura de ebullición ($^{\circ}C$) ^a	Solubilidad en agua ^b ($mg\ L^{-1}$ a $25\ ^{\circ}C$)	Presión de vapor ^b (mmHg a $25\ ^{\circ}C$)
n-pentadecano	212.4	10	267	4.0×10^{-5}	4.9×10^{-3}
n-hexadecano	226.4	18	281	2.1×10^{-5}	1.5×10^{-3}
n-heptadecano	240.5	22	290	2.3×10^{-3}	2.3×10^{-4}
n-octadecano	254.5	28	312	6.0×10^{-3}	3.4×10^{-4}
n-nonadecano	268.5	31	330	3.7×10^{-5}	4.9×10^{-5}
n-eicosano	282.5	37	343	1.9×10^{-3}	4.6×10^{-6}
n-heneicosano	296.6	40	356	2.9×10^{-8}	8.7×10^{-5}
n-docosano	310.6	44	368	7.8×10^{-7}	1.3×10^{-6}
n-triacosano	324.6	47	380	2.3×10^{-7}	1.7×10^{-5}
n-tetracosano	338.7	51	391	6.4×10^{-8}	4.1×10^{-6}
n-pentacosano	352.7	54	402	2.1×10^{-8}	1.5×10^{-6}

n-hexacosano	366.7	57	n.r.	6.2X10 ⁻⁹	4.7X10 ⁻⁷
n-heptacosano	380.7	59	442	2.8X10 ⁻⁹	2.8X10 ⁻⁷
n-octacosano	394.8	61	431	5.6X10 ⁻¹⁰	1.6X10 ⁻⁹
n-nonacosano	408.8	64	441	1.6X10 ⁻¹⁰	4.3X10 ⁻¹⁰
n-triacontano	422.8	65	449	5.0X10 ⁻¹¹	2.7X10 ⁻¹¹
n-hentriacontano	436.8	68	458	1.5X10 ⁻¹¹	1.4X10 ⁻¹¹
n-dotriacontano	450.9	70	467	4.6X10 ⁻¹²	n.r.
n-tritriacontano	464.9	72	n.r.	1.4X10 ⁻¹²	4.0X10 ⁻¹¹
n-tetratriacontano	478.9	73	n.r.	n.r.	n.r.
n-pentatriacontano	492.9	75	490	n.r.	5.3X10 ⁻¹²
n-hexatriacontano	507.0	76	497	3.9X10 ⁻¹⁴	n.r.
n-heptatriacontano	521.0	76	n.r.	n.r.	n.r.
n-octatriacontano	535.0	77	n.r.	n.r.	n.r.
n-nonatriacontano	549.1	79	n.r.	n.r.	n.r.

^a NIST, webbook, <https://webbook.nist.gov/chemistry/name-ser/> (revisado mayo, 2020); ^b Pubchem; n.r. – no reportado.

1.7.1 Fuentes de emisión

Lyu *et al.* (2017), emplearon un índice para conocer el origen antropogénico y/o biogénico de los alcanos. Este índice llamado índice preferente de carbono (IPC), se basa en la relación que guardan entre ellos (**Ecuaciones 1 a 3**). El IPC se define como la suma de las concentraciones de los n-alcanos de número impar de carbono dividido por la suma de las concentraciones de los n-alcanos de número de carbono par. Los n-alcanos que se originan en la vegetación terrestre generalmente exhiben valores > 1 para el IPC, es decir, una fuerte preferencia sobre el número de carbono impar. En cambio, los valores del IPC para las emisiones de los vehículos de motor y otras fuentes antropogénicas, serán inferiores a 1.

Intervalo completo para n-alcanos:
$$IPC_1 = \frac{(\sum_{i=4}^{18} C_{2i+1}) + (\sum_{i=5}^{19} C_{2i+1})}{2 \cdot (\sum_{i=5}^{19} C_{2i})}$$
 Ecuación (1)

Intervalo para n-alcanos petrogénicos:
$$IPC_2 = \frac{(\sum_{i=4}^{11} C_{2i+1}) + (\sum_{i=5}^{12} C_{2i+1})}{2 \cdot (\sum_{i=5}^{12} C_{2i})}$$
 Ecuación (2)

Intervalo para n-alcenos biogénicos:
$$IPC_3 = \frac{(\sum_{i=12}^{18} C_{2i+1}) + (\sum_{i=13}^{19} C_{2i+1})}{2 \cdot (\sum_{i=13}^{19} C_{2i})}$$
 Ecuación (3)

Es posible asignar un origen biogénico a una distribución homóloga de los n-alcenos que se originan principalmente a partir de ceras de plantas, con $\geq C_{27}$, considerando los impares C_{29} , C_{31} y C_{33} (Kawamura *et al* 2003). Los n-alcenos $\leq C_{23}$ generalmente están relacionados a un origen petrogénico (Kang *et al* 2016). También, la quema de biomasa puede generar numerosos alcanos, especialmente de alto peso molecular (Schauer *et al.* 2001, Yadav *et al.* 2013).

1.8 Ftalatos

Los ftalatos son ésteres de ácido ftálico (**Figura 6**), producidos sintéticamente empleados para aumentar la flexibilidad y elasticidad de los plásticos. Poseen propiedades lipofílicas y baja solubilidad en agua (Halden 2010, Li *et al.* 2020). Las presiones de vapor de los ftalatos, comúnmente encontrados en el ambiente, abarcan cinco órdenes de magnitud (**Tabla VII**). A medida que aumenta el peso molecular de los ftalatos y disminuye su presión de vapor, la fracción presente en la fase gaseosa disminuye, mientras que la fracción asociada con las partículas aumenta. El dietilftalato se encuentra distribuido en la fase gaseosa en condiciones estándar (298 ° C, 1 atm), el bis(2-etil-hexil)ftalato tiene presión de vapor más baja y tiende a adsorberse en la fase particulada del aerosol (Weschler *et al.* 2008, Benning *et al.* 2013). La división entre la fase gaseosa y la particulada es una característica común de todos los compuestos orgánicos semivolátiles (SVOC) (Kavouras y Stephanou 2002).

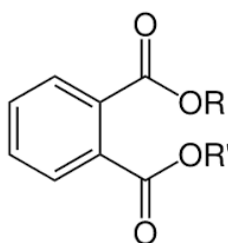


Figura 6. Estructura general de ftalatos.

Las diferencias estructurales en las cadenas laterales del éster de los ftalatos les confieren propiedades fisicoquímicas individuales y alteran su actividad biológica (NAS 2008). Los ftalatos con efectos potentes generalmente son aquellos con cadenas laterales de éster lineales que tienen 4-6 carbonos. Los ftalatos con longitudes de cadena más cortas o largas exhiben típicamente efectos menos severos o ningún efecto; por lo que la ramificación de la cadena lateral del éster es importante (NAS 2008).

Tabla VII. Propiedades fisicoquímicas, clasificación y uso de ftalatos.

Ftalatos	PM (g mol ⁻¹)	Presión de Vapor (Pa a 25 °C) ^a	Clasificación	Uso ^b
Dimetilftalato	194.2	2.6x10 ⁻¹	n.r.	Aditivo para aumentar la flexibilidad de los plásticos y el caucho. Se utiliza en combustible para cohetes, lacas, agentes de revestimiento, vidrio.
Dietilftalato	222.2	6.5x10 ⁻²	n.r.	Se emplea en productos de cuidado personal y cosméticos.
Di-n-butilftalato	278.3	4.7x10 ⁻³	1B	Plásticos de PVC, adhesivos de látex, cosméticos, productos para el cuidado personal, disolventes.
Di-iso-butilftalato	278.3	4.7x10 ⁻³	1B	Se agrega en pequeñas cantidades a los materiales dentales.
Butilbencilftalato	312.4	2.5x10 ⁻³	2A ^c ,1B ^d	Se emplea en la fabricación de azulejos de vinilo, cuero artificial, molduras automotrices
Diciclohexilftalato	330.4	n.r.	n.r.	Uso en adhesivos, productos de revestimiento, plastilina, pinturas, ceras, polímeros, productos para el tratamiento textil y productos para el cuidado de automóviles.
Di-n-hexilftalato	334.4	3.5x10 ⁻³	n.r.	Se emplea en la fabricación de juguetes, guantes de vinilo, zapatos y cintas transportadoras que se utilizan en las operaciones de envasado de alimentos.
Bis(2-etil-hexil)ftalato	390.6	2.5x10 ⁻⁵	2B ^c , 1B ^d	Productos de construcción (papel tapiz, aislamiento de cables y alambres), productos de automóviles (asientos), ropa (calzado, impermeables), empaques para alimentos, juguetes, dispositivos médicos.
Di-n-octilftalato	390.6	2.5x10 ⁻⁵	n.r.	Fabricación de mangueras de jardín, revestimientos de piscinas, baldosas para pisos, lonas, revestimientos de tapas de botellas, cintas transportadoras.

^a Cousins y Mackay (2000), ^b Heudorf *et al.* (2007), n.r. no reportado. Clasificación: ^c (EPA 2012), Grupo 1: Carcinogénico en humanos; Grupo 2A: Probable carcinogénico en humanos; Grupo 2B: Posible carcinogénico e n humanos; Grupo 3: No carcinogénico en humanos. Grupo 4: Probable no carcinógeno para el ser humano. ^d (ECHA 2018), Grupo 1B: Toxicidad para la reproducción.

1.8.1 Fuentes de emisión

Estos compuestos se encuentran en contenedores de alimentos, revestimientos médicos, juguetes de plástico, artículos de limpieza, cosméticos, lubricantes, automóviles y ceras (Heudorf *et al.* 2007, Daniel *et al.* 2020). La producción anual estimada de ftalatos en el 2006 fue 213 mil toneladas, en el 2010 se estimó la producción de 300 millones de toneladas (Halden 2010). Como resultado del uso generalizado y dado que los ftalatos se unen débilmente a los plásticos, se liberan al ambiente (Halden 2010, Andersen *et al.* 2018) incluyendo a la atmósfera, sedimentos, suelo y agua (Bergé *et al.* 2013, Lee *et al.* 2019) por lo que los seres humanos están continuamente expuestos vía oral, dérmica y por inhalación (Wormuth *et al.* 2006).

Un estudio realizado en las ciudades de Nueva York (USA) y Cracovia (Polonia) reportó la presencia de ftalatos en el 100% de muestras de orina de 60 mujeres embarazadas y en las PM_{2.5} colectadas en el área de exposición de cada paciente (Adibi *et al.* 2003). En Suiza, se analizaron muestras de sangre, orina y leche materna de 42 mujeres de 29 años (en promedio), el 95% de las muestras de orina mostraron metabolitos de ftalatos (Högberg *et al.* 2008, Lin *et al.* 2011). En un estudio realizado en Atlanta (USA), el 90–100% de muestras de líquido amniótico presentaron metabolitos de ftalatos en 54 mujeres (Silva *et al.* 2004). La exposición a los ftalatos es un problema de salud, diferentes estudios mostraron que están asociados con mayor riesgo de hipertensión arterial, resistencia a la insulina, diabetes, pérdida del embarazo y parto prematuro (Calafat *et al.* 2004, Stahlhut *et al.* 2007).

1.8.2 Efectos en salud

Estudios epidemiológicos han sugerido que los ftalatos influyen en el desarrollo humano, afectando a recién nacidos y niños (Braun *et al.* 2013, Jones *et al.* 2018). La exposición a los ftalatos se asocia con disrupción endócrina (Vandenberg *et al.* 2012, Kay *et al.* 2014), especialmente en la reducción de las hormonas reproductivas masculinas en humanos (Joensen *et al.* 2012). Por este motivo, la Agencia Química Europea (ECHA 2018), clasificó cuatro ftalatos en el grupo 1B con propiedades tóxicas en la reproducción y como disruptores endócrinos (**Tabla VII**). El término “Toxicidad para la reproducción” abarca efectos como la reducción de la fertilidad, los trastornos de las gónadas y la interrupción de la espermatogénesis, así como la toxicidad para el desarrollo. Además, los ftalatos presentan efectos neurocognitivos (Ipapo *et al.* 2017), neurotóxico, asma, alergias (Beko *et al.* 2015) relacionado específicamente con bis(2-etil-hexil)ftalato (Bornehag *et al.* 2004). La EPA (2012) clasificó a butilbencilftalato como probable y al bis(2-etil-hexil)ftalato como posible cancerígeno en humanos. Chuang *et al.* (2020) identificaron 80 casos incidentes de cáncer de próstata en los 12,020 hombres considerados en este estudio realizado en Taiwán ante la exposición de butilbencilftalato, bis(2-etil-hexil)ftalato y di-iso-butilftalato.

1.9 Aldehídos

Los aldehídos se emiten directamente a la atmósfera por fuentes biogénicas, antropogénicas, o bien, se forman a través de reacciones químicas en la atmósfera (Hallquist *et al.* 2009, Han *et al.* 2016). Las vías de formación de aldehídos incluyen reacciones en fase gaseosa iniciadas por la extracción de hidrógeno de las cadenas de alquilo de moléculas orgánicas por $\text{OH}\cdot$ y la adición de $\text{OH}\cdot$ a dobles enlaces. La ozonólisis de los compuestos orgánicos insaturados también conducen a la formación de aldehídos (Thornberry y Abbatt 2004, Vesna *et al.* 2009). Las reacciones fotoquímicas en fase acuosa de los aldehídos pueden servir como fuente de SOA en la atmósfera (Lim *et al.* 2010, Ervens *et al.* 2011) y las reacciones en ausencia de luz, también, son una fuente potencial de SOA (Jang *et al.* 2002, 2003). Jang *et al.* (2002), propusieron que los aldehídos experimentan reacciones químicas como hidratación, formación de hemiacetal/cetal (**Figura 7**), polimerización y condensación del aldol para formar SOA. Por lo tanto, los aldehídos pueden considerarse como especies intermediarias; emitiéndose y reaccionando simultáneamente en la atmósfera en presencia de otros contaminantes.

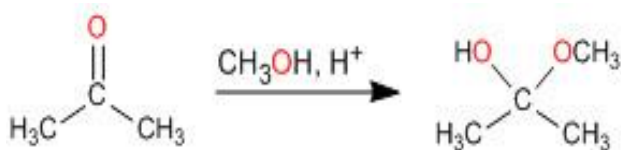


Figura 7. Reacción de la formación de hemiacetales.

El grupo carboxilo confiere considerable polaridad a los aldehídos; sin embargo, a medida que el número de carbonos aumenta, la solubilidad disminuye. Los aldehídos poseen puntos de ebullición y presiones de vapor más altos que de los n-alcanos (**Tabla VIII**). Presentan olores característicos, los aldehídos que contienen de 8 a 14 carbonos se emplean en perfumería.

Los aldehídos de cadena corta como el glioxal y metilglioxal han recibido mucha atención debido a su capacidad para formar SOA, en contraste, los estudios de aldehídos de cadena larga son escasos y la importancia de las reacciones de aldehídos sigue siendo objeto de estudio (Jang *et al.* 2002).

Tabla VIII. Propiedades fisicoquímicas de aldehídos.

Nombre	Masa Molecular (g mol ⁻¹)	Temperatura de fusión (° C) ^a	Temperatura de ebullición (°C) ^a	Solubilidad en agua (mg L ⁻¹ a 25 °C) ^b	Presión de vapor (mmHg a 25 °C) ^b
Undecanal	170.3	-4	272	n.r.	n.r.
Dodecanal	184.3	37	273	n.r.	0.02
Tridecanal	198.3	15	280	n.r.	n.r.
Tetradecanal	212.4	23	n.r.	n.r.	n.r.

^a NIST, webbook, <https://webbook.nist.gov/chemistry/name-ser/> (revisado mayo, 2020), ^b PubChem, n.r. no reportado

1.10 Análisis de la composición química orgánica de las partículas atmosféricas

Existen dos formas de conocer la composición química de la fracción orgánica de las partículas atmosféricas. Los métodos no continuos “off-line” y los métodos continuos “on-line”. Los primeros integrados por tres etapas: colecta de las partículas, tratamiento de la muestra y análisis instrumental. Los métodos “on-line” integran estas etapas en un sólo proceso. Los métodos “off-line” pierden resolución temporal al ofrecer el resultado de la medición, tiempo después de su colecta, pero son altamente selectivos, lo que minimiza la posibilidad de adjudicar errores al identificar las especies de interés, así como al cuantificarlas. Por otro lado, los métodos “on-line”, ofrecen alta resolución temporal, otorgando resultados inmediatos, o en poco tiempo después de coleccionar las partículas, sin embargo, este mismo proceso, hace que sean poco selectivos e incrementa la probabilidad de generar falsas identificaciones y, por lo tanto, de generar errores en el análisis cuantitativo. A continuación, se dan algunos ejemplos de ambos tipos de métodos.

1.10.1 Métodos no continuos “off-line”

Los métodos no continuos integran la colecta de las partículas, el tratamiento de la muestra (extracción de los analitos de interés) y el análisis instrumental.

La colecta de las partículas se puede llevar a cabo por muestreos activos o pasivos.

1.10.1.1 Colecta de las partículas

Muestreo activo. Este método requiere de energía eléctrica para que una bomba succione el aire y lo filtre a través de un sustrato físico (filtros o absorbentes). Los muestreadores activos pueden coleccionar la

fase gaseosa y particulada del aerosol atmosférico. Los volúmenes comúnmente empleados son, altos volúmenes ($> 500 \text{ L min}^{-1}$), bajos volúmenes ($10 \text{ a } 20 \text{ L min}^{-1}$) y mini volúmenes ($< 5 \text{ L min}^{-1}$) para coleccionar PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ (EPA 1996). La cantidad de partículas coleccionadas dependerá del análisis posterior requerido. Las coleccionas pueden llevarse a cabo desde minutos hasta días. Este tipo de muestreadores también pueden coleccionar el aerosol completo.

Muestreo pasivo. A diferencia del muestreo activo, el muestreo pasivo no involucra un bombeo de volumen definido de aire. Este tipo de muestreo está controlado por la difusión, las propiedades del sustrato (espumas de poliuretano, resinas o biofiltros) y del analito. Con este método es posible coleccionar las dos fases que integran al aerosol atmosférico. Generalmente se utilizan en zonas remotas donde no hay energía eléctrica, cuyo objetivo es observar el transporte inter y transcontinental de compuestos persistentes (Pozo *et al.* 2009).

1.10.1.2 Tratamiento de la muestra (Métodos de extracción)

En esta modalidad, el análisis de la composición química orgánica de las partículas suspendidas en la atmósfera se lleva a cabo a través de una extracción preliminar de los analitos de interés y el subsecuente análisis instrumental. Comúnmente, la extracción de los compuestos orgánicos se realiza con extracción líquido-sólido, o bien térmicamente (**Tabla IX**). Existen otras metodologías como extracción en fase sólida dispersiva, micro-extracción en fase sólida, fluidos supercríticos, etc., que no serán abordados en este trabajo.

Tabla IX. Ejemplo de algunos métodos de extracción y condiciones de operación para la recuperación de especies orgánicas de las partículas atmosféricas.

Método de Extracción	Tiempo de Extracción	Volumen (mL)	Disolvente	Referencia
Soxhlet	16-24 h	100-800	Hexano	Método EPA TO-13A
Extracción asistida por ultrasonido	10-30 min	10-50	DCM, Hexano	Método EPA TO-13A
Extracción con líquidos presurizados	30-40 min	50	orgánicos/acuosos	Picó (2017)
Termodesorción	10-20 min	Sin disolvente	Sin disolvente	Goldstein <i>et al.</i> (2008) Worton <i>et al.</i> (2012) Isaacman <i>et al.</i> (2014)

La extracción por Soxhlet (**Figura 8a**) se considera método de referencia para la extracción de compuestos orgánicos presentes en partículas suspendidas en el aire (Método EPA TO-13A). Este sistema

es altamente eficiente pero contaminante. La extracción emplea grandes volúmenes de disolvente durante varias horas a temperatura controlada (**Tabla VI**). La extracción con fluidos presurizados (EFP) (**Figura 8b**) emplea disolventes orgánicos y/o acuosos a temperaturas (120-200 °C) y presiones (1500 psi) elevadas, para extraer analitos de muestras sólidas. La temperatura elevada mejora la solubilidad de los analitos, rompiendo las interacciones matriz-analito logrando mayor velocidad de difusión, mientras que la presión mantiene el disolvente por debajo de su punto de ebullición facilitando la extracción de los analitos de la matriz (Picó 2017). Después del periodo de extracción, la celda se enfría a temperatura menor al punto de ebullición del disolvente, el extracto se hace pasar por un filtro depositándose en el vial para su posterior concentración. Diversas características, como el uso de cantidades más pequeñas de disolventes y el tiempo de extracción, otorgan a esta técnica ventajas sobre los procesos tradicionales.

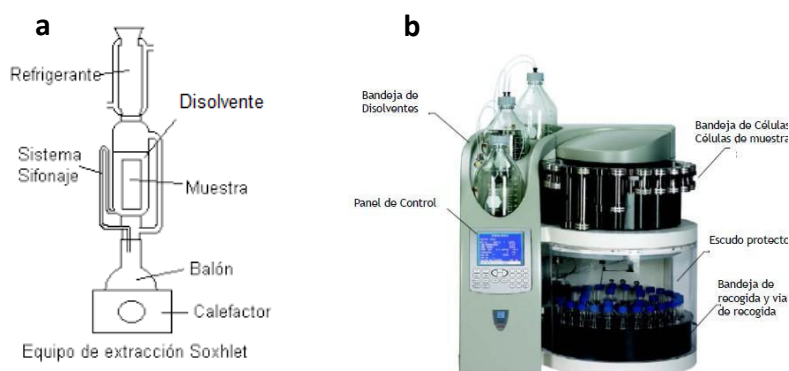


Figura 8 a. Equipo de extracción Soxhlet, **b.** Equipo de extracción con fluidos presurizados.

El empleo de la extracción asistida por ultrasonido se basa en el fenómeno de cavitación provocando la formación y posterior implosión de burbujas en el líquido en zonas próximas a la superficie sólida, este fenómeno implica un cambio localizado de presión y temperatura, favoreciendo la penetración del disolvente de extracción en la muestra. Algunas ventajas son: extracción simultánea de varias muestras, menor volumen de disolvente, tiempos de extracción más cortos con respecto al Soxhlet. El equipo que se emplea es sencillo y económico al requerido por otras técnicas. Las eficiencias de extracción son comparables con respecto a los demás métodos de extracción (Beristain-Montiel *et al.* 2016, Arias-Loaiza *et al.* 2018).

Recientemente, nuestro grupo de investigación patentó la celda de extracción a microescala asistida por ultrasonido con reflujo (CEMAUF) (**Figura 9**) (Amador-Muñoz *et al.* 2014a). Este dispositivo permite extraer, filtrar y evaporar el extracto en línea. Reduce la manipulación de la muestra, minimiza el consumo de disolvente, la generación de residuos y el tiempo de extracción, cumpliendo con los principios de la química verde.

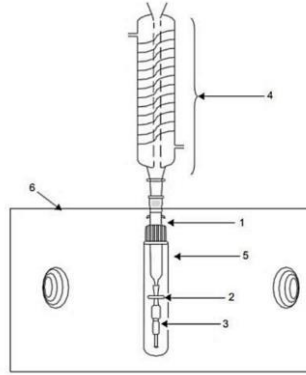


Figura 9. Esquema de la celda de extracción. 1. Celda de extracción a micro-escala, 2. Filtro, 3. Válvula giratoria de contención, 4. Condensador, 5. Chaqueta protectora. 6. Baño ultrasónico. Tomado de Amador-Muñoz *et al.* (2014a).

La desorción térmica se emplea comúnmente en combinación con la cromatografía de gases. Esta técnica elimina el uso de disolventes y disminuye el tiempo de análisis. La desorción térmica, extrae los analitos volátiles y semivolátiles de una matriz sólida. La extracción de los analitos se facilita con el aumento de temperatura y el flujo de un gas inerte. Posteriormente, los analitos se retienen en una trampa a baja temperatura para termodesorberlos nuevamente e introducirlos al cromatógrafo de gases (Piotrowski *et al.* 2018, Liu *et al.* 2019).

La desorción térmica se ha utilizado en la caracterización de componentes orgánicos (HAP, Ftalatos, n-alcános, etc.) en PM₁₀ y PM_{2.5} (Jo *et al.* 2016, Flores y Mertoglu 2020). Se puede usar sin ninguna preparación de muestra cuando se combina con técnicas cromatográficas de alta resolución (Williams *et al.* 2006). La desorción térmica ha ganado cada vez más popularidad para medir los componentes del aerosol orgánico (AO) térmicamente estables.

1.10.1.3 Análisis Instrumental

La cromatografía es una técnica ampliamente utilizada para la separación, identificación y cuantificación de los componentes químicos en mezclas complejas.

Todos los procedimientos de separación cromatográfica comparten un principio en común, se basan en la distribución selectiva de los componentes de la muestra entre dos fases distintas; una fase estacionaria y una fase móvil. Las diferentes propiedades físicas y químicas entre los analitos y su afinidad relativa por la fase estacionaria/móvil promueven su separación. Las moléculas se retienen en la columna y luego eluyen (salen) de la columna en diferentes momentos (tiempo de retención) que dependen de la afinidad del analito en la fase móvil y de su presión de vapor.

Los métodos cromatográficos se clasifican en tres categorías de acuerdo con la naturaleza de la fase móvil, la naturaleza de la fase estacionaria y por los tipos de equilibrios que se establecen entre las fases con el analito (**Tabla X**) (Skoog 2008).

Tabla X. Clasificación de los métodos cromatográficos en columna.

Clasificación general	Métodos específicos	Fase estacionaria	Tipos de equilibrio químico
Cromatografía de gases	Gas-líquido (líquido adsorbido o enlazado a una superficie sólida) Gas-sólido (sólido)	-Líquido adsorbido o enlazado a una superficie sólida -Sólido	-Partición entre un gas y un líquido - Adsorción
Cromatografía de líquidos	-Líquido-líquido -Líquido-sólido -Intercambio iónico -Exclusión molecular -Afinidad	- Líquido adsorbido a una superficie sólida - Sólido -Resinas de intercambio iónico -Líquido en los intersticios de un sólido polimérico. -Líquido con un grupo específico enlazado a una superficie sólida.	- Partición entre líquidos inmiscibles - Adsorción -Intercambio iónico -Partición -Partición entre una superficie líquida y un líquido móvil
Cromatografía de fluidos supercríticos		-Especies químicas orgánicas enlazadas a una superficie solida	Partición entre un fluido supercrítico y una superficie enlazada

En cromatografía de gases (CG) la muestra se inyecta a través del inyector, se volatiliza e introduce en la columna por el gas acarreador (N_2 , He o H_2). A temperatura y flujo adecuados, los componentes de la muestra se reparten entre la fase estacionaria y la fase móvil en equilibrio dinámico. Los analitos eluyen de la columna en función de sus presiones de vapor relativas y afinidad con la fase estacionaria. Después de la separación, los componentes se transfieren al detector, donde se identifican y cuantifican (**Figura 10**).

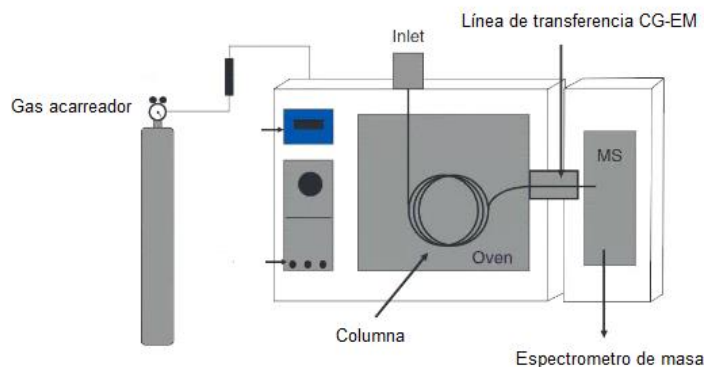


Figura 10. Esquema del sistema de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.

La cromatografía de líquidos de alta eficiencia (HPLC, por sus siglas en inglés), se emplea en el análisis de aminoácidos, proteínas, lípidos, polímeros, etc. A diferencia de la CG, el análisis no está limitado por la volatilidad o la estabilidad térmica de la muestra. En cromatografía de líquidos, la fase móvil es un líquido. Para la separación cromatográfica, la muestra se introduce a través de la fase móvil que fluye a través de la fase estacionaria. Para aumentar la eficiencia en la separación es necesario disminuir el tamaño de las partículas de la fase estacionaria y el incremento de la presión de la fase móvil para que pueda fluir a través de la columna. Las columnas empleadas pueden ser polares o no polares. Cuando la fase es polar, se considera fase normal, mientras que cuando es no polar se conoce como fase reversa.

El espectrómetro de masas (EM) generalmente se emplea como detector acoplado a un CG o HPLC. Estos sistemas acoplados ofrecen un valor adicional, especialmente en términos de selectividad y sensibilidad. El EM es un instrumento que consiste generalmente, en una fuente de iones, un analizador de masas y un detector. La espectrometría de masas se basa en la producción de iones en función de la estructura molecular, que posteriormente se separan o filtran de acuerdo con su relación masa/carga (m/z). El espectro de masas es un gráfico que representa la abundancia relativa de los iones generados (Zhang *et al.* 2016).

1.10.2 Métodos continuos “on-line”

1.10.2.1 Métodos con alta resolución temporal y baja especificidad

Debido a la complejidad del aerosol atmosférico, se requieren técnicas de análisis que sean lo suficientemente sensibles y específicas para conocer la composición de las partículas y con ello, precisar fuentes de emisión, así como los cambios o transformaciones de los contaminantes en función del tiempo.

En la actualidad, la mayoría de la instrumentación para caracterizar las especies individuales en la fase particulada del aerosol en tiempo real ofrece baja especificidad (Li *et al.* 2017). Sobre todo, cuando se requiere la identificación de marcadores de fuentes de emisión o procesos específicos de formación o transformación. Existe variedad de instrumentos para el análisis del aerosol atmosférico y específicamente de su fracción orgánica. Algunos se describen a continuación.

I Sensor Fotoeléctrico de Aerosol (PAS)

El “Sensor Fotoeléctrico de Aerosoles” (PAS), es un sistema de monitoreo continuo que pretende obtener resultados de la concentración total de HAP presentes en la fase particulada del aerosol atmosférico en tiempo real. Se basa en la ionización fotoeléctrica de los aerosoles, inducida por la luz ultravioleta emitida por el PAS sobre las partículas en el aire. Teóricamente, si dichas partículas contienen moléculas de HAP en su superficie, se produce la señal eléctrica proporcional a la cantidad de HAP (Agnesod *et al.* 1996). Esta técnica de análisis brinda información acerca de la variación temporal de HAP. Sin embargo, el equipo puede responder a especies en fase particulada con energías de ionización < 6.7 eV, por lo que no es una técnica específica para HAP (Baumgardner *et al.* 2007, Amador-Muñoz *et al.* 2020).

II Aetalómetro (Aethalometer)

El Aetalómetro mide la atenuación de la luz a través de una porción de la cinta de filtro que contiene la muestra y la compara con la transmisión de la luz obtenida de una parte de la misma cinta, pero sin partículas que actúa como área de referencia. Esto se hace para corregir las variaciones en la intensidad de la luz incidente y la deriva en la electrónica. El Aetalómetro calcula la concentración instantánea de los aerosoles a partir de la tasa de cambio de la atenuación de la luz transmitida a través del filtro cargado con partículas. El coeficiente de atenuación se basa en el principio de Lambert-Beer. El análisis se realiza a siete longitudes de onda que abarcan el rango del infrarrojo cercano hasta el ultravioleta (Weingartner *et al.* 2003, Arnott *et al.* 2005).

III Espectrometría de masas sobre el aerosol (AMS) (Aerosol Mass Spectrometer)

La espectrometría de masas sobre el aerosol (AMS, por sus siglas en inglés) proporciona el muestreo directo y análisis en tiempo real de la composición química del aerosol por grupos. El principio se basa en que las especies en cada partícula del aerosol pueden fragmentarse en iones por la incidencia del láser o la vaporización térmica utilizando un láser de alta potencia o una superficie caliente. Cada partícula se analiza individualmente en continuo. Esto evita los subproductos generados por el uso de

impactadores y filtros. Este sistema permite la detección lineal directa de SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , Cl^- y grupos de especies de aerosoles orgánicos (Jayne *et al.* 2000, Rodríguez *et al.* 2012). El instrumento tiene alta resolución temporal, se obtiene información cada 1-10 s. Los datos se informan en intervalos de 1-5 min. El límite de detección dependerá de la especie química. Los espectrómetros de masas que se han utilizado en AMS incluyen tiempo de vuelo (TOF), cuadrupolo y trampa de iones (DeCarlo *et al.* 2006).

IV Monitor de especiación química de aerosoles (ACSM) (Aerosol Chemical Speciation Monitor)

El monitor de especiación química de aerosoles (ACSM, por sus siglas en inglés) fue un instrumento diseñado para el monitoreo de rutina, se basa en el sistema AMS, con el principio de funcionamiento similar, pero sin la distribución del tamaño de las partículas. La lente de partículas y el vaporizador de partículas utilizados en el ACSM son idénticos a los utilizados en el AMS. El ACSM, se ha implementado en los estudios de campo para medir variaciones temporales de componentes no refractarios (NR)- PM_{10} , incluido el OA, SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ y Cl^- . El flujo de muestra en el instrumento se fija mediante la abertura crítica de 100 μm de diámetro montada en la entrada de la lente aerodinámica. El haz de partículas enfocado se transmite hasta un horno. El material particulado no refractario que se vaporiza a la temperatura del horno (típicamente 600 °C) se detecta posteriormente y se caracteriza químicamente con espectrometría de masas con cuadrupolo e ionización electrónica a 70 eV (Ng *et al.* 2011, Petit *et al.* 2015).

1.10.2.2 Métodos con alta resolución temporal y alta especificidad

Durante los últimos años se han desarrollado herramientas que permiten obtener información acerca de la composición de las partículas en tiempo real, sin perder resolución temporal y alta especificidad. A continuación, se describen los últimos avances tecnológicos desarrollados hasta nuestros días.

I Monitor de Aerosoles Orgánicos – Espectrómetro de Masas (OAM-CG-EM)

El Monitor de Aerosoles Orgánicos – Espectrómetro de Masas (OAM-CG-EM), captura las partículas atmosféricas en una cámara de colecta/desorción que contiene el filtro generalmente de cuarzo, en el que se impactan las partículas. Posteriormente, los compuestos orgánicos se termodesorben hacia la columna que los enfoca en frío, para termodesorberlos nuevamente hacia el CG-EM donde se lleva a cabo la separación de los compuestos, así como su identificación y cuantificación (**Figura 11**) (Cropper *et al.* 2017).

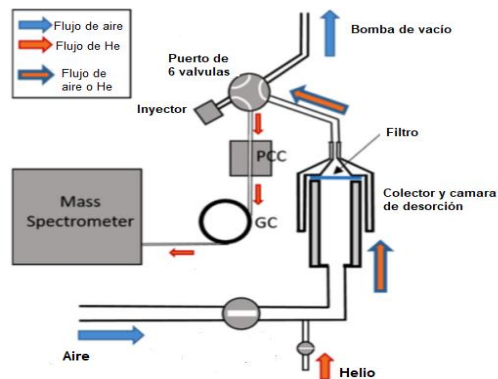


Figura 11. Esquema del Monitor de Aerosoles Orgánicos acoplado al Cromatógrafo de Gases – Espectrómetro de Masas (OAM-CG-EM) (Cropper *et al.* 2017).

II Termodesorbedor de Aerosoles Orgánicos (TAG) acoplado al Cromatógrafo Gases – Espectrómetro de Masas (CG-EM)

El termodesorbedor de aerosoles (TAG) fue diseñado para conocer la composición química del AO con alta resolución temporal y alta especificidad (Williams *et al.* 2014). El TAG colecta las partículas de manera automática, termodesorbe la fracción orgánica y determina su composición química por su acoplamiento con otras técnicas como: espectrometría de masas (EM) (Williams *et al.* 2014, Bertrand *et al.* 2018), cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas en paralelo a ionización de flama (CG-EM/FID) (Williams *et al.* 2006, Kreisberg *et al.* 2009), cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM) (Lambe *et al.* 2010, Zhao *et al.* 2013), cromatografía de gases bidimensional acoplada a espectrometría de masas en paralelo a ionización de flama (CG X CG-EM/FID) (Goldstein *et al.* 2008) o cromatografía de gases bidimensional acoplada a espectrometría de masas con tiempo de vuelo (CGxCG/TOFMS) (Worton *et al.* 2012). Debido a que esta técnica se empleó en este estudio, su funcionamiento se detallará a continuación.

Ila Fundamentos de operación

En el TAG, el aerosol ingresa a través de un ciclón con punto de corte definido. Para minimizar las pérdidas de las partículas durante su colecta, se humidifican con vapor de agua a humedad relativa > 65 %. Con ello, se aumenta la adhesión y se reduce el rebote de las partículas durante la etapa de impacto en la celda de termodesorción (CTD) (Stein *et al.* 1994). El diámetro aerodinámico de las partículas no cambia después de la humidificación. Los periodos de colecta de las partículas pueden ajustarse en función de la concentración de los compuestos de interés y de la sensibilidad del detector del instrumento.

IIb Colecta de las partículas en la Celda de Termodesorción (CTD)

La CTD (**Figura 12a**) consiste en un colector de impacto inercial, que capta las partículas que provienen del flujo regulado por la línea con 7 orificios críticos de 0.34 mm de diámetro (D_n) cada uno, espaciados $S = 3D_n = 1.02$ mm (**Figura 12b**). El flujo de aire a 9 L min^{-1} , transporta a las partículas y las deposita en la CTD durante el tiempo previamente establecido. La temperatura de la CTD se controla a través del controlador diferencial proporcional (PID). Las temperaturas de la CTD se programan para mantenerla a temperatura ambiente durante la colecta, calentarla al terminar la colecta, desorber y transferir los compuestos orgánicos a la trampa de enfoque y enfriarla nuevamente para la siguiente colecta (**Figura 12a**).

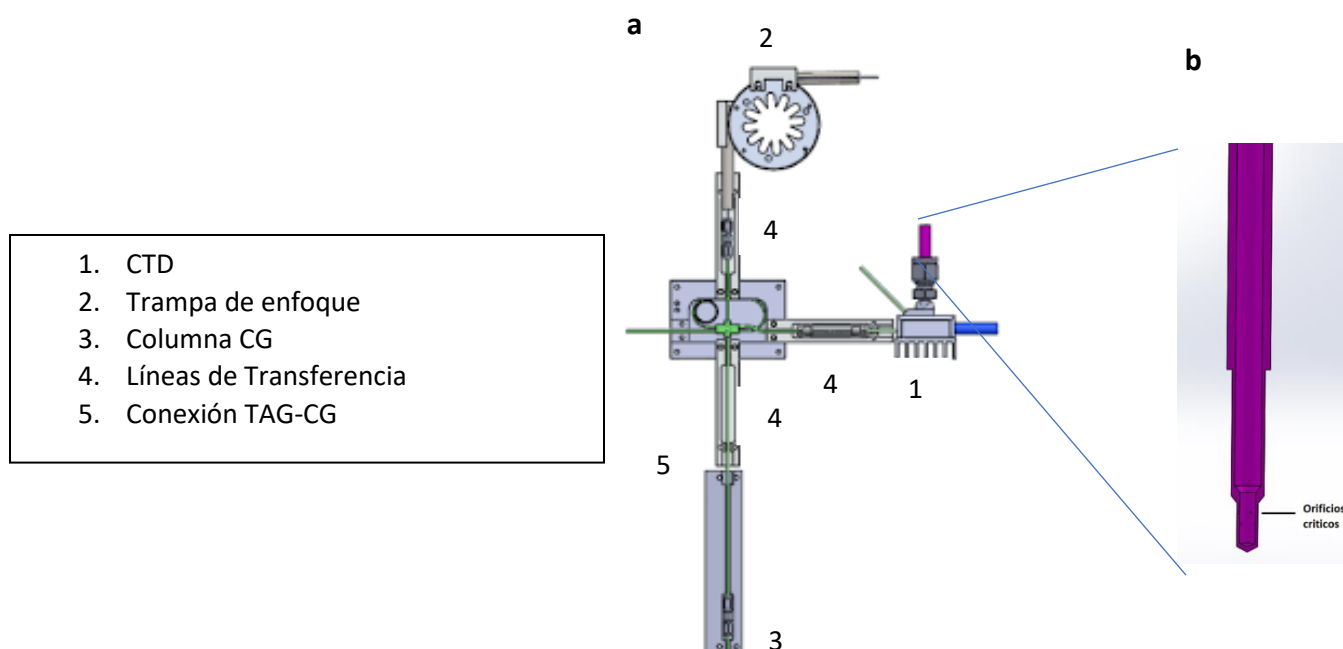


Figura 12. a. Celda de colecta de partículas (CTD) acoplada a las líneas de transferencia (ironman) y trampa de enfoque y **b.** Regulador de flujo con siete orificios críticos.

La **figura 13a** ilustra la operación de la colecta de partículas, la desorción de compuestos orgánicos y el análisis instrumental. Durante el muestreo automático *in situ*, las partículas típicamente impactan la CTD a 30°C durante ~ 60 minutos. Al terminar la colecta, la válvula V6 (ARI) cierra el flujo de aire (off) y la válvula V5 (Pump valve) cierra la salida de la celda CTD conectada a la bomba de vacío (Vacuum) (**Figura 13a**, izquierda). Durante el primer calentamiento, la CTD de 30°C a 50°C , las válvulas V7 (Línea secundaria), V8 (Venteo) y V9 (Purga con He) se abren para purgar con He el vapor de agua adsorbido a las superficies proveniente del aire (**Figura 13a**, derecha). Algunos de los compuestos más volátiles ($30^\circ \text{C} < \text{punto de ebullición } 100^\circ \text{C}$) se purgarán junto con el agua. Esto establece el límite superior de presión de vapor para compuestos orgánicos analizados por esta técnica. No se analizan compuestos con puntos

de ebullición ni muy bajos (es decir, $<100\text{ }^{\circ}\text{C}$), ni extremadamente altos (es decir, $>500\text{ }^{\circ}\text{C}$). Después de ~ 3 minutos, la purga con helio se detiene a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ y los compuestos orgánicos en las partículas comienzan a desorberse calentando la CTD a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ a velocidad entre 30 y $40\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. En este proceso los compuestos se transfieren de la CTD a la trampa de enfoque.

Previo al proceso de desorción, los estándares internos se transfieren a la CTD desde los reservorios (**Figura 13b**) a través del flujo de helio que pasa por la válvula de 6 puertos. En la posición de carga, un volumen conocido del estándar se deposita en la CTD con partículas. El exceso del estándar se envía al contenedor de desechos que se depositan en el vial que contiene carbón activado. Después de la inyección, las líneas se enjuagan (Cloroformo) y purgan (He).

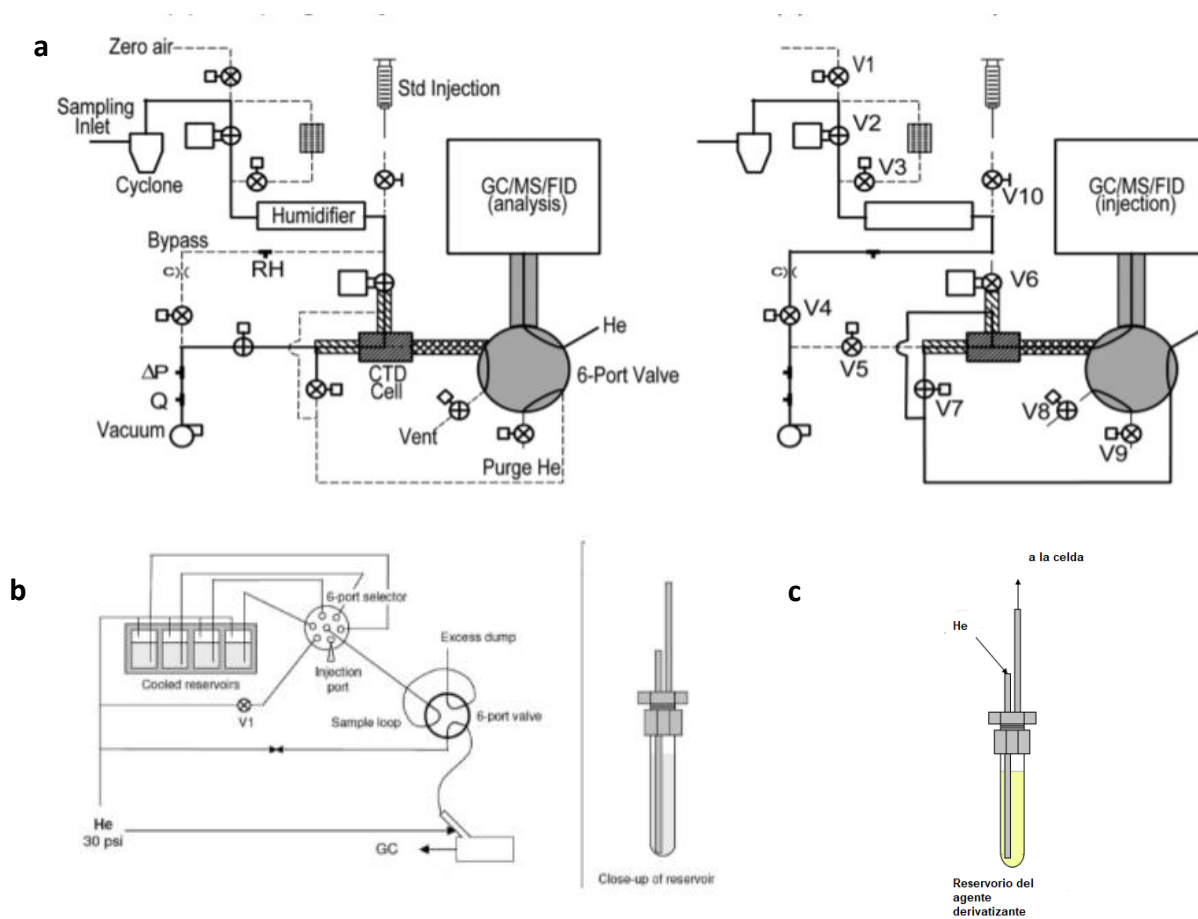


Figura 13. a. Configuración del TAG-CG-EM (Williams *et al.* 2006). Durante el muestreo del aerosol (izquierda) y transferencia de analitos orgánicos más estándares a la trampa de enfoque (derecha), b. Reservorios de estándares y disolvente en cámara peltier y c. Reservorio del agente derivatizante (Isaacman *et al.* 2014).

IIc Proceso de derivatización

El sistema TAG cuenta con una configuración que permite realizar el proceso de derivatización de especies oxidadas (SOA), formadas principalmente a través de la conversión oxidativa de emisiones antropogénicas y biogénicas en fase gaseosa. Estas especies, con propiedades de polaridad baja, poseen grupos (-OH) que pueden ser modificados a especies no polares. Para este propósito se utilizan con frecuencia agentes sililizantes, que convierten todos los grupos -OH de ácidos, diácidos, alcoholes, azúcares, etc., en ésteres y éteres de sililo (**Figura 14**). Uno de los reactivos empleados para tal fin es el BSTFA (N, O-bis (trimetilsilil) trifluoroacetamida) o el MSTFA (N-metil-N- (trimetilsilil) trifluoroacetamida). El producto derivatizado resultante es de menor polaridad y más volátil, siendo adecuado para el análisis por cromatografía de gases.

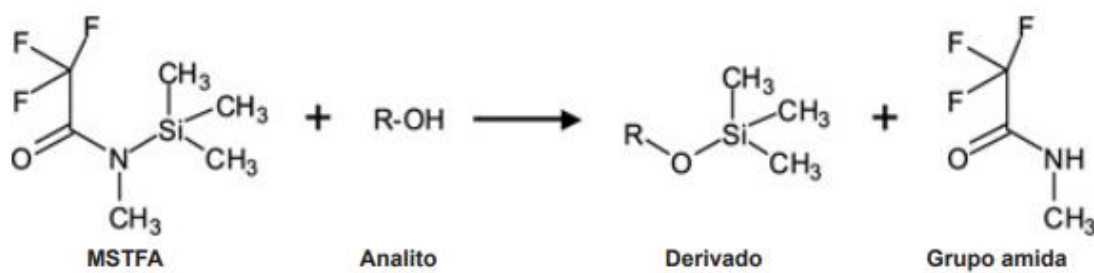


Figura 14. Reacción de sililación de alcoholes con MSTFA.

El proceso de sililación se lleva a cabo de manera automática. El MSTFA se vierte en un tubo de ensayo de vidrio estándar y fluye por la línea de acero inoxidable de 1/16 pulgadas (**Figura 13c**). Durante la reacción, el MSTFA se acarrea por el helio hacia la CTD donde se depositan las partículas. La derivatización comienza durante los primeros 12 minutos del proceso de desorción térmica. Finalizado dicho proceso, el exceso de derivatizante (MSTFA) se elimina pasando a través de la trampa de enfoque, impidiendo que el derivatizante sin reaccionar llegue hasta la columna cromatográfica (Isaacman *et al.* 2014).

IIId Trampa de enfoque y análisis por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas

La trampa de enfoque es una columna capilar de polidimetilsiloxano (PDMS), de 0.5 m de longitud, 0.53 mm de diámetro interno y 5 µm de espesor de película, contenida en un bloque de aluminio de calentamiento y enfriamiento con un disipador de calor.

Los compuestos que provienen de la CTD se transfieren a la trampa de enfoque a 30 °C, donde la válvula V8 (venteo) se cierra, mientras que la válvula de control de purga de helio secundaria (V7) se abre (**Figura 13a**, derecha). Al calentar la trampa, los compuestos orgánicos comienzan a transferirse a la columna cromatográfica a flujo entre 1 y 4 mL min⁻¹.

El empleo de la trampa de enfoque muestra algunas ventajas: (1) aumenta la volatilidad de los compuestos debido a la presión reducida que se ejerce en la trampa (es decir, reduce los puntos de ebullición de los analitos) y (2) evita la introducción de reactivos potencialmente dañinos en la columna analítica cuando se emplean métodos de derivatización en línea (Kreisberg *et al.* 2014).

Después de la desorción, el sistema regresa a la configuración de muestreo y análisis, permitiendo simultáneamente el análisis en CG-EM de la muestra y la colecta de las partículas en un nuevo muestreo. Durante la desorción, la temperatura del inyector se mantiene a 40 °C para reenfoque a los compuestos orgánicos. Una vez concluida la transferencia, comienza la separación cromatográfica y la detección de los compuestos.

En resumen, los analitos en las PM_{2.5} se transfieren de la CTD al CG-EM en un proceso de doble desorción térmica. Primero, los compuestos se desorben de la celda de 30 a 300 °C durante 12 minutos, donde simultáneamente el flujo de agente derivatizante en fase gas reacciona con los grupos -OH (Zhao *et al.* 2013). Posteriormente, los analitos se re-concentran en la trampa de enfoque a 30 °C y se termodesorben nuevamente a 300 °C durante 2 minutos a la columna del CG para su separación, identificación y cuantificación por espectrometría de masa (Kreisberg *et al.* 2014).

Ile Estudios de Campo

A la fecha, el TAG se ha empleado en algunos estudios de campo. En el 2005, se realizó la primera campaña empleando el TAG, para la especiación química del AO. El lugar de muestreo fue al sur de California (Universidad de Riverside) durante el verano y el otoño. En ese estudio se cuantificaron alrededor de 300 compuestos orgánicos semivolátiles y no volátiles desde hidrocarburos no polares, hasta ácidos, aldehídos y cetonas empleando TAG-CG-EM. Durante el análisis se identificó POA y SOA (Williams *et al.* 2010). En otro estudio, Lambe *et al.* (2010), compararon dos métodos para el análisis cuantitativo de HAP, n-alcanos y hopanos. Uno de referencia basado en el muestreo de PM_{2.5} en filtros seguido de la extracción de la muestra – método “off-line” – y otro utilizando el TAG-CG-EM, considerado como método “on-line”. El sistema TAG se ha utilizado para determinar los componentes principales del AO en una variedad de entornos, incluidos en zonas remotas (Williams *et al.* 2007), urbanas (Williams *et al.* 2010) y forestales (Worton *et al.* 2011).

El desarrollo del TAG ha involucrado la evaluación de diversos parámetros como la eficiencia del muestreo de las partículas en la celda de colecta (CTD), la eficiencia de la transferencia de la muestra

por desorción térmica, la reproducibilidad del muestreo, la linealidad, los límites de detección y cuantificación empleando estándares (Williams *et al.* 2006, Zhao *et al.* 2013); así como la exactitud, la precisión y la sensibilidad del instrumento (Kreisberg *et al.* 2009).

2. JUSTIFICACIÓN

La contaminación atmosférica afecta el clima y la salud humana. Uno de los principales responsables de estos efectos, son las partículas suspendidas en el aire. La concentración, el diámetro y su composición son variables claves para evaluar su impacto. Aunque su masa supere los límites máximos permitidos por las agencias reguladoras, la composición química determinará los efectos en la salud de las personas. Las partículas con sustancias inocuas que superen los límites permisibles representarán menor riesgo a la salud, que aquellas con sustancias tóxicas pero que su masa no los exceda. Las PM_{2.5} son una mezcla de multicontaminantes cuyas propiedades fisicoquímicas dependen de su composición, constituidas por especies inorgánicas, de origen biológico y orgánicas, siendo esta última fracción la de mayor complejidad por la presencia de decenas de miles de especies de origen primario y secundario (Goldstein y Galbally 2007). Esto hace que el conocimiento de las propiedades químicas y físicas del AO en la atmósfera sea aún limitado.

Existen estudios en México donde se ha determinado la composición química orgánica de las partículas (Jiang *et al.* 2005, Stone *et al.* 2008, Amador-Muñoz *et al.* 2010, 2011, 2013, 2020, Múgica-Álvarez *et al.* 2010, Valle-Hernández *et al.* 2010). Hasta ahora, los métodos no continuos “off-line” se han empleado para estudiar el comportamiento espacio-temporal de dichos contaminantes, ofreciendo alta especificidad en el análisis, pero baja resolución temporal. Estos métodos específicos proporcionan información sobre la concentración y composición química del material particulado (Chow *et al.* 2002, Molina *et al.* 2010, Amador-Muñoz *et al.* 2011). Sin embargo, el tiempo que transcurre para tener los resultados es largo debido a que involucra una serie de etapas como el muestreo, el tratamiento de la muestra, el análisis instrumental y el procesamiento de datos. Por otro lado, los métodos “on-line”, ofrecen alta resolución temporal; sin embargo, son generalmente inespecíficos. Es decir, la información se obtiene en cortos periodos de tiempo, pero hay la probabilidad de cometer errores en la identificación de las especies químicas.

Actualmente se han desarrollado instrumentos que combinan las ventajas de tener especificidad y alta resolución temporal. En este estudio se empleó por primera vez en México el TAG-CG-EM para estudiar la composición química orgánica de las partículas del aerosol atmosférico, combinando alta resolución temporal y especificidad.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo principal

Identificar la composición química orgánica de las partículas atmosféricas con resolución horaria empleando TAG-CG-EM durante la temporada de secas frías del 2018, al sur de la Ciudad de México.

3.2 Objetivos particulares

1. Evaluar el desempeño del TAG-CG-EM.
2. Cuantificar compuestos orgánicos primarios y secundarios en $PM_{2.5}$.
3. Describir la variación temporal de las especies orgánicas.
4. Proponer fuentes de emisión.
5. Identificar procesos de formación secundaria diurna y nocturna.
6. Calcular la contribución en masa de las especies determinadas.

4. HIPÓTESIS

La mayor resolución temporal de la especiación química de la fracción orgánica de las partículas atmosféricas permitirá diferenciar especies primarias antropogénicas de las biogénicas, así como de formación secundaria. Los resultados permitirán sugerir las principales fuentes de emisión y procesos de transformación en la atmósfera, llevados a cabo tanto en el periodo diurno, como en el nocturno.

5. METODOLOGÍA

5.1 TAG-CG-EM

En el 2018, la Secretaria de Medio Ambiente del Gobierno de la Ciudad de México adquirió el termodesorbador de aerosoles (TAG) (Aerodyne, TAG-S-005) acoplado al cromatógrafo de gases-espectrómetro de masas (CG-EM, Agilent Technologies, 7890B/5977B) (TAG-CG-EM). En colaboración con el Centro de Ciencias de la Atmósfera de la Universidad Nacional Autónoma de México (convenio No. 53364-2424-9-VIII-18) se llevó a cabo su instalación, evaluación de su desempeño y operación en el Campus de Ciudad Universitaria, para realizar la primera campaña en noviembre-diciembre del 2018.

5.2 Preparación de disoluciones estándar

Durante septiembre del 2018, se evaluó el desempeño del TAG-CG-EM empleando 72 especies orgánicas, agrupadas en cuatro familias: HAP, oxi-HAP, n-alcanos y aldehídos (**Tabla XI**). Adicionalmente, se preparó la disolución de estándares internos con 6 HAP fluorados y otra con estándares deuterados, incluyendo 9 ftalatos y 16 HAP deuterados (**Tabla XII**).

5.2.1 Preparación de estándares internos y deuterados

La disolución de estándares internos (EI) se preparó con 6 HAP fluorados a $100 \text{ pg } \mu\text{L}^{-1}$ (**Tabla XII**). Adicionalmente, se preparó la disolución de estándares deuterados con 16 HAP-d (ChemService West Chester, PA, EU) a $40 \text{ pg } \mu\text{L}^{-1}$ y 9 Ftalatos-d (Accustandard) a $500 \text{ pg } \mu\text{L}^{-1}$ (**Tabla XII**), utilizados en el método de dilución isotópica para el análisis cuantitativo de los analitos en $\text{PM}_{2.5}$.

5.2.2 Preparación de estándares nativos

Se preparó 1 mL de la disolución con 72 estándares nativos (DTNat-1), provenientes de siete disoluciones "Stock" (**Tabla XIII**): 7 HAP metilados a $82 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ (Ultra-Scientific), 16 HAP EPA a $59 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ (Ultra-Scientific), 9 HAP EU a $100 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ (Chiron, Trondheim, Noruega), reteno a $10 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ (Chiron), 4 aldehídos a $100 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ (PolyScience Corp.), 7 oxi-HAP a $50 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ (Sigma-Aldrich) y 28 n-alcanos a $250 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ (Supelco) (**Tabla XIII**). Las alícuotas de cada disolución se describen en la **tabla XIII**. Posteriormente, se preparó la segunda disolución de trabajo empleada para construir las curvas de calibración con el TAG-CG-EM. Las alícuotas y el aforo se detallan en la misma tabla.

Se siguió el mismo procedimiento para preparar las disoluciones de trabajo para los estándares internos (DTEI-1) y para los deuterados (DTdeut-1) (**Tabla XIII**). Las alícuotas y aforos se describen en la misma tabla.

De esta forma, se prepararon tres mezclas de estándares: la primera contenía 72 especies orgánicas, la segunda 25 estándares deuterados y la tercera 6 estándares internos. Las tres disoluciones se colocaron en tres tubos de ensayo que a su vez se colocaron en los depósitos del peltier (**Figura 13**). El depósito 3 contenía la mezcla de 72 especies orgánicas (DTNat-2), el reservorio 5 a la mezcla de EI (DTEI-2), el reservorio 6 la mezcla de 25 estándares deuterados (DTdeut-2) y el reservorio 4, cloroformo utilizado como disolvente para enjuagar las líneas durante la operación del instrumento.

Tabla XI. Compuestos orgánicos nativos analizados por TAG-CG-EM.

33 HAP		7 oxi-HAP	4 aldehídos	28 n-alcános
1. 9,10-Dimetilantraceno	18. Dibenzo[<i>a,c</i>]antraceno	34. Benzofenona	41. Undecanal	45. n-Pentadecano
2. 4,5-Metilenfenantreno	19. Benzo[<i>a</i>]fluoreno	35. Antraquinona	42. Dodecanal	46. n-Hexadecano
3. 9-metilantraceno	20. Tripticeno	36. 1-Fenalenona	43. Tridecanal	47. Pristano
4. 3,6-Dimetilfenantreno	21. Perileno	37. 5,12 Naftacenquinona	44. Tetradecanal	48. n-Heptadecano
5. 1-metilantraceno	22. Benzo[<i>a</i>]fluoreno	38. Benzantrona		49. Fitano
6. 7,12 Dimetilbenzo[<i>a</i>]antraceno	23. Dibenzo[<i>a,h</i>]antraceno	39. 9-Fluorenona		50. n-Octadecano
7. 2-metilantraceno	24. Ciclopenta[<i>cd</i>]pireno	40. 2-Benzantroquinona		51. n-Nonadecano
8. Naftaleno	25. Benzo[<i>j</i>]fluoranteno			52. n-Eicosano
9. Acenafteno	26. 5-metilcriseno			53. n-Heneicosano
10. Acenaftileno	27. Benzo[<i>ghi</i>]perileno			54. n-Docosano
11. Fenantreno	28. Benzo[<i>a</i>]pireno			55. n-Triacosano
12. Fluoreno	29. Benzo[<i>k</i>]fluoranteno			56. n-Tetracosano
13. Fluoranteno	30. Benzo[<i>b</i>]fluoranteno			57. n-Pentacosano
14. Pireno	31. Criseno			58. n-Hexacosano
15. Antraceno	32. Benzo[<i>a</i>]antraceno			59. n-Heptacosano
16. Trifenileno	33. Reteno			60. n-Octacosano
17. Benzo[<i>e</i>]pireno				61. n-Nonacosano
				62. n-Triacontano
				63. n-Hentricontano
				64. n-Dotriacontano
				65. n-Tritricontano
				66. n-Tetratriacontano
				67. n-Pentatriacontano
				68. n-Hexatriacontano
				69. n-Heptatriacontano
				70. n-Octatriacontano
				71. n-Nonatriacontano
				72. n-Tetracontano

33 HAP que contienen 7 HAP metilados (1-7), 16 HAP EPA (8-23), 9 HAP EU (24-32) y reteno (33).

Tabla XII. Estándares internos y deuterados.

No.	6 HAP-F	No.	16 HAP-d	No.	9 Ftalatos-d
EI-1	1-Fluoronaftaleno	d-1	Naftaleno-d8	d-17	Dietilftalato-d4
EI-2	4-Fluorobifenilo	d-2	Acenaftileno-d8	d-18	Di-n-butilftalato-d4
EI-3	3-Fluorofenantreno	d-3	Acenafteno-d10	d-19	Diisobutilftalato-d4
EI-4	1-Fluoropireno	d-4	Fluoreno-d10	d-20	Di-n-pentilftalato-d4
EI-5	3-Fluorocriseno	d-5	Fenantreno-d10	d-21	Di-n-hexilftalato-d4
EI-6	9-Fluorobenzo[k]fluoranteno	d-6	Antraceno-d10	d-22	Bis(2-etil-hexil)ftalato-d4
		d-7	Fluoranteno-d10	d-23	Diciclohexilftalato-d4
		d-8	Pireno-d10	d-24	Di-n-octilftalato-d4
		d-9	Benzo[a]antraceno-d12	d-25	Di-bencilftalato-d4
		d-10	Criseno-d12		
		d-11	Benzo[b]fluoranteno-d12		
		d-12	Benzo[k]fluoranteno-d12		
		d-13	Benzo[a]pireno-d12		
		d-14	Dibenzo[a,h]antraceno-d14		
		d-15	Indeno[1,2,3-cd]pireno-d12		
		d-16	Benzo[ghi]perileno-d12		

Tabla XIII. Preparación de las disoluciones de estándares nativos, internos y deuterados.

Depósito peltier	Disoluciones	Disolución "Stock" ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Alícuota (μL)	DTNat-1 ($\mu\text{g mL}^{-1}$) (Aforo 1 mL)	Alícuota (μL)	Volumen de aforo (mL)	DTNat-2 (pg/ μL)
3	7 HAP metilados	82	25	2	20	1	41
	16 HAP EPA	59	40	2	20		47
	9 HAP EU	100	20	2	20		40
	Reteno	10	100	1	40		40
	4 aldehídos	100	60	6	200		1200
	7 oxi-HAP	50	40	2	200		400
	28 n-alcanos	250	40	10	80		800

Depósito peltier	Disolución	Disolución "Stock" ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Alícuota (μL)	DTEI-1 ($\mu\text{g mL}^{-1}$) (Aforo 25 mL)	Alícuota (μL)	Volumen de aforo (mL)	DTEI-2 (pg/ μL)
5	6 HAP-F	200 (100) *	250	2 (1) *	250	5	100 (50) *

Depósito peltier	Disoluciones	Disolución "Stock" ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Alícuota (μL)	DTdeut-1 ($\mu\text{g mL}^{-1}$) (Aforo 10 mL)	Alícuota (μL)	Volumen de aforo (mL)	DTdeut-2 (pg/ μL)
6	16 HAP-d	100	40	4	50	5	40
	9 Ftalatos-d	100	50	5	500		500

* - La concentración en la disolución stock del 9-Fluorobenzo[k]fluoranteno fue 100 $\mu\text{g/mL}$. DTNat – Disolución de Trabajo de Estándares Nativos; DTEI – Disolución de Trabajo de Estándares Internos; DTdeut – Disolución de Trabajo de Estándares Deuterados.

5.2.3 Preparación de las disoluciones para las curvas de calibración

Las curvas de calibración se llevaron a cabo de manera automática por el TAG. Para ello, se inyectaron por triplicado 5, 10, 15, 20 y 25 μL de DTNat-2, 5 μL de DTEI-2 y 5 μL de DTdeut-2. La **Tabla XIV** muestra la masa de todos los analitos en cada nivel de calibración. El intervalo de masa de las curvas de calibración de cada familia fue seleccionado en función de las concentraciones descritas en estudios previos observados en $\text{PM}_{2.5}$, tanto en el Valle de México, como en otras ciudades (Amador-Muñoz *et al.* 2011, 2013, 2020, Andreou y Rapsomanikis 2009, Tomaz *et al.* 2016, Trejo-Pacheco 2018).

Tabla XIV. Masa de HAP, oxi-HAP, n-alcanos, aldehídos, HAP-fluorados y compuestos deuterados en pg por cada 5 μL inyectados por el TAG-CG-EM para construir la curva de calibración instrumental.

Nivel calibración	Vol. inyectado (μL)	7 HAP Met	16 HAP EPA	9 HAP EU y reteno	4 aldehídos	7 oxi-HAP	28 n-alcanos	25 Deut	6 HAP-F
1	5	204	236	200	6000	2000	2000	200 (HAP-d)	250 (9-FBkF)
2	10	408	472	400	12000	4000	4000		
3	15	611	708	600	18000	6000	6000	2500 (Ftal-d)	500 (5 HAP-F)
4	20	815	944	800	24000	8000	8000		
5	25	1019	1180	1000	30000	10000	10000		

9-FBkF - 9-Fluorobenzo[k]fluoranteno

5.3 Evaluación de desempeño del TAG-CG-EM (Calificación)

La evaluación del equipo instrumental se obtiene a través de la respuesta que ofrece en el intervalo de trabajo y de la evaluación de diversos parámetros analíticos que determinan si el instrumento es o no apto para un determinado análisis. Para ello, generalmente se construyen curvas de calibración. En este estudio se emplearon regresiones lineales ponderadas para evaluar el desempeño del TAG-CG-EM.

Las curvas de calibración ponderadas se aplican cuando la varianza de la respuesta (variable dependiente) es heteroscedástica a través de la regresión. Debido a que el ponderador es inversamente proporcional a la varianza (**Ecuación 4**), los niveles de calibración con menor concentración adquieren mayor peso que aquellos con mayor concentración. Con este ajuste, las concentraciones interpoladas tienen menor sesgo que las estimadas por la regresión lineal simple (Miller y Miller 2002).

La evaluación del TAG-CG-EM y las curvas de calibración, se llevaron a cabo a través de la ponderación de los parámetros de la regresión construidos con los cinco niveles de calibración descritos en la **tabla XIV**. El ponderador, la pendiente y la ordenada se calcularon de acuerdo con las **ecuaciones 4, 5 y 6**, respectivamente. La **ecuación 7** se empleó para el cálculo de la desviación estándar de la regresión ponderada.

$$w_i = \frac{S_i^{-2}}{\sum_i S_i^{-2}/n} \quad \text{Ecuación (4)}$$

Donde

w_i — Ponderador de la i -ésima dilución.

S_i^{-2} — Inverso de la varianza de la respuesta en la i – ésima dilución

n — número de diluciones ($n=5$)

$$b_w = \frac{\sum_i w_i x_i y_i - n \bar{x}_w \bar{y}_w}{\sum_i w_i x_i^2 - n \bar{x}_w^2} \quad \text{Ecuación (5)}$$

Donde

b_w — Pendiente ponderada de la recta

w_i — Ponderador del i -ésima dilución.

x_i — Relación de concentración $\left(\frac{C}{C_{EI}}\right)$ de la i -ésima dilución, C – Concentración del analito, C_{EI} – concentración del estándar interno

y_i — Relación de áreas $\left(\frac{A}{A_{EI}}\right)$ de la i -ésima dilución, A – área de analito, A_{EI} – área del estándar interno

\bar{x}_w —centroide ponderado de la concentración

\bar{y}_w —centroide ponderado del área relativa

n — número de las diluciones ($n=5$)

$$a_w = \bar{y}_w - b_w \bar{x}_w \quad \text{Ecuación (6)}$$

Donde

a_w — Ordenada al origen ponderada de la recta

b_w — pendiente ponderada de la recta

\bar{x}_w —centroide ponderado de la concentración

\bar{y}_w —centroide ponderado del área relativa

$$S\left(\frac{y}{x}\right)_w = \left\{ \frac{\sum_i w_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2} \right\}^{1/2} \quad \text{Ecuación (7)}$$

Donde:

$S_{(y/x)_w}$ — Desviación estándar de la regresión ponderada

w_i — Ponderador de la i -ésima dilución

y_i —Relación de áreas $\left(\frac{A}{A_{EI}}\right)$ de la i -ésima dilución, A – área de analito, A_{EI} – área del estándar interno

\hat{y}_i — Respuesta ajustada de la i -ésima dilución

n — número de diluciones ($n=5$)

5.3.1 Linealidad

La linealidad de la respuesta de un instrumento en un determinado intervalo de trabajo representa la capacidad del equipo para responder de forma linealmente proporcional a determinada masa del compuesto analizado. Se determina con el coeficiente de correlación de Pearson dado por la **ecuación 8**.

$$r = \frac{\sum_i [(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})]}{\{[\sum_i [(x_i - \bar{x})^2][\sum_i [(y_i - \bar{y})^2]]\}^{1/2}} \quad \text{Ecuación (8)}$$

Donde

r – Coeficiente de correlación de Pearson

y_i —Relación de áreas $\left(\frac{A}{A_{EI}}\right)$ de la i -ésima dilución, A – área de analito, A_{EI} – área del estándar interno

x_i — Relación de concentración $\left(\frac{C}{C_{EI}}\right)$ de la i -ésima dilución, C – Concentración del analito, C_{EI} – concentración del estándar interno.

\bar{x} — Valor promedio de la relación $(C/C_{EI})_i$, de todas las diluciones

\bar{y} — Valor promedio de la relación $(A/A_{EI})_i$, de todas las diluciones

Valores cercanos a la unidad se considera suficiente evidencia para afirmar que el experimento posee correcta calibración lineal. Sin embargo, se recomienda que el coeficiente de correlación no sólo se use para evaluar la relación lineal, sino que debe evaluarse a través del método estadístico t apropiado (**Ecuación 9**), bajo las siguientes hipótesis.

Hipótesis

H_0 : No existe correlación lineal

H_1 : Existe correlación lineal

$$\text{Estadístico } t: \quad t = \frac{|r|\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}} \quad \text{Ecuación (9)}$$

Donde:

r – Coeficiente de correlación de Pearson

n – Número de niveles de calibración

El valor t obtenido se compara con el valor tabulado al nivel de significancia deseado con $n-2$ grados de libertad, utilizando la distribución de dos colas. Si $t_{obtenida} > t_{tablas}$ se rechaza la hipótesis nula y por lo tanto se concluye que hay correlación lineal.

5.3.2 Sensibilidad

La sensibilidad se define como el cambio en la respuesta del detector del instrumento debido al cambio en la magnitud de la concentración, generalmente asociada con la pendiente y conocida como factor de respuesta (FR) en cromatografía. La sensibilidad se calcula con la **ecuación 10**.

$$FR = \frac{\Delta y}{\Delta x} \quad \text{Ecuación (10)}$$

Donde:

FR — factor de respuesta

Δy – Cambio en la repuesta de $\left(\frac{A}{A_{EI}}\right)$

Δx – Cambio en la concentración $\left(\frac{C}{C_{EI}}\right)$

5.3.3 Precisión

La precisión es el grado de concordancia entre los resultados analíticos individuales cuando el procedimiento se aplica repetidamente a múltiples muestras. El parámetro indicador de precisión es la desviación estándar, también, se emplea la varianza (cuadrado de la desviación estándar) y la desviación estándar relativa a la media, también denominado coeficiente de variación (% CV) **Ecuación 11**.

$$\% CV = \left(\frac{S_{(A_{analito}/A_{EI})}}{\bar{A}_{rel}} \right) * 100 \quad \text{Ecuación (11)}$$

Donde:

% CV — Coeficiente de variación

$S_{(A_{analito}/A_{EI})}$ — Desviación estándar de las áreas relativas en el nivel de concentración

\bar{A}_{rel} — Promedio del área relativa en el nivel de concentración $\left(\frac{A}{A_{EI}}\right)$

5.3.4 Límites de detección y de cuantificación

El límite de detección se define como la menor concentración del analito que se puede detectar, pero no necesariamente cuantificar. Se emplea para confirmar la presencia o ausencia del analito en la muestra. Mientras, que el límite de cuantificación es la cantidad mínima del analito en la muestra que puede ser cuantificada con precisión.

Una forma de calcular el límite de detección es considerar el valor de la ordenada al origen más 3 veces la desviación de la regresión (**Ecuación 12**), mientras que el límite de cuantificación puede calcularse con el valor de la ordenada al origen más 10 veces la desviación estándar de la regresión ponderada (**Ecuación 13**) (Miller y Miller 2002).

$$LD = \frac{3 S_{(y/x)_w}}{b_w} \quad \text{Ecuación (12)}$$

$$LC = \frac{10 S_{(y/x)_w}}{b_w} \quad \text{Ecuación (13)}$$

Donde

LD = Límite de detección instrumental

LC = Límite de cuantificación instrumental

b_w = Pendiente ponderada

$S_{(y/x)_w}$ = Desviación estándar de la regresión ponderada

Para obtener los límites instrumentales en unidades de masa [ng de compuesto] se utilizaron las **ecuaciones 14 y 15**:

$$LD \text{ [ng]} = \text{[ng de HAP-F]} \times LD \quad \text{Ecuación (14)}$$

$$LC \text{ [ng]} = \text{[ng de HAP-F]} \times LC \quad \text{Ecuación (15)}$$

5.3.5 Evaluación de la veracidad del TAG-CG-EM

En todo procedimiento analítico existen pérdidas de los analitos de interés que deben ser evaluadas. Si bien, el TAG-CG-EM como método “on-line” omite la preparación de la muestra durante el proceso de la doble desorción térmica y la transferencia de las especies orgánicas desde la CTD hasta la columna cromatográfica, existen pérdidas de las especies orgánicas en dicho proceso. En este trabajo, la pérdida de masa por termodesorción se evaluó comparando la masa calculada de HAP por el método por estándar interno (**Ecuaciones 5, 6 y 16**), contra aquella obtenida por el método de dilución isotópica

(**Ecuación 17**), considerado como de referencia. Este método considera al comportamiento de los estándares deuterados como similar al de sus homólogos no deuterados, porque sus propiedades fisicoquímicas son semejantes (Wnoroski *et al.* 2008). Además, corrige intrínsecamente las concentraciones de los analitos en las muestras de interés (Boden y Reiner 2004). La evaluación de la veracidad se cálculo sólo con los HAP, porque fue la única familia con la que se realizó el cuantitativo por ambos métodos.

$$M - HAP_{CC} = \frac{(y - a_w)}{b_w} \times M_{EI} \quad \text{Ecuación (16)}$$

Donde

$M - HAP_{CC}$ – Masa de HAP obtenida de la curva de calibración por estándar interno, pg

y – Área relativa de HAP obtenida de la curva de calibración por estándar interno

b_w – Pendiente ponderada (**Ecuación 5**)

a_w – Ordenada al origen ponderada (**Ecuación 6**)

M_{EI} – Masa del estándar interno (HAP-F), pg/ μ L

$$M - HAP_{DI} = \frac{A_{HAP}}{A_{HAP-d}} \times M_{HAP-d} \quad \text{Ecuación (17)}$$

Donde

$M - HAP_{DI}$ – Masa de HAP obtenida por el método de dilución isotópica, pg

A_{HAP} – Área de HAP

A_{HAP-d} – Área de HAP deuterado

M_{HAP-d} – Masa de HAP deuterado, pg

La veracidad del TAG-CG-EM se calculó en términos porcentuales, relacionando la masa obtenida por la curva de calibración ponderada entre aquella por dilución isotópica (**Ecuación 18**).

$$V_{TAG} = \frac{M - HAP_{CC}}{M - HAP_{DI}} * 100 \quad \text{Ecuación (18)}$$

Donde:

V_{TAG} – Veracidad del TAG-CG-EM evaluada para HAP, %

$M - HAP_{CC}$ – Masa de HAP obtenida de la curva de calibración por estándar interno, pg

$M - HAP_{DI}$ – Masa de HAP obtenida por el método de dilución isotópica, pg

5.3.6 Condiciones de operación del TAG

La curva de calibración descrita en la **tabla XIV** se utilizó para evaluar el TAG-CG-EM. Las condiciones de operación fueron: CTD a 30 °C durante el muestreo y la transferencia de los estándares. Purga de agua de 30 a 50 °C durante 30 s. Primera termodesorción y transferencia de los estándares de la CTD a la trampa de enfoque de 50°C hasta 300 °C a $\sim 25 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, por 12 minutos. En este paso, la trampa de enfoque se mantuvo a 30 °C. Posteriormente, se inició la segunda termodesorción y transferencia de los estándares de la trampa hacia la columna cromatográfica de 30 °C hasta 300 °C a $\sim 25 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, manteniendo la columna a 40 °C (Lambe *et al.* 2010). La **figura 15** muestra el ejemplo del módulo de control de las temperaturas. Se observa la variación de la temperatura de la CTD (línea morada), de la trampa de enfoque (línea verde) y de las líneas de transferencia (líneas roja y naranja).

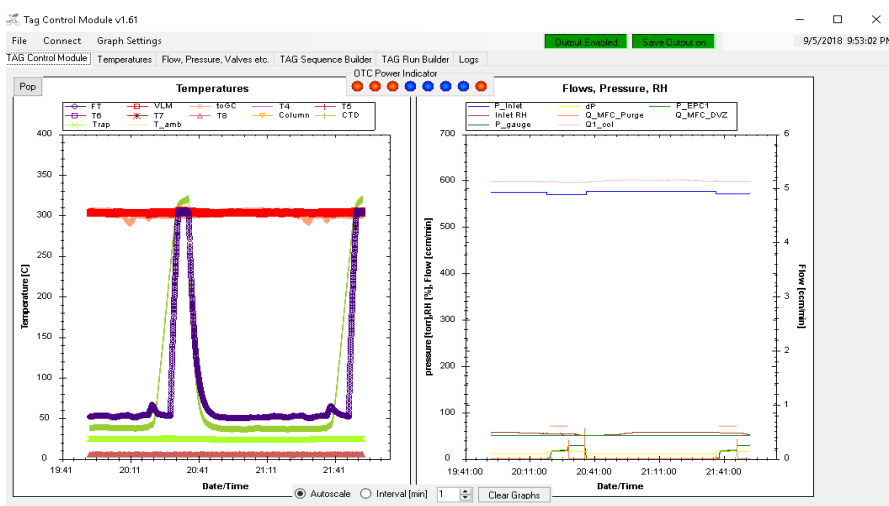


Figura 15. Proceso de desorción de los analitos de la CTD a la trampa de enfoque (línea morada) y de la trampa a la columna cromatográfica (línea verde).

5.4 Especiación química de compuestos orgánicos en PM_{2.5} con resolución horaria

5.4.1 Sitio de muestreo

La ZMVM geográficamente, se encuentra a $\sim 2,240$ metros sobre el nivel del mar, rodeada casi en su totalidad de montañas. Abarca alrededor de 7 866 km² (**Figura 16**). En la actualidad la ZMVM tiene más de 21 millones de habitantes, cifra que equivale al 17 % de la población nacional (INEGI 2015, OECD 2015). El crecimiento demográfico, la concentración industrial y el acelerado incremento del parque vehicular, característicos de esta ciudad, ha provocado que sus habitantes estén expuestos a sustancias nocivas consideradas como contaminantes atmosféricos.



Figura 16. Mapa de la Ciudad de México y ubicación del sitio de colecta de $PM_{2.5}$ (estrella) al Suroeste de la Ciudad.

La colecta de $PM_{2.5}$ se llevó a cabo a ~ 15 m de la superficie (azotea del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM (CCA) al suroeste de la Ciudad de México (**Figura 16**) ($19.3262^\circ N$ y $99.1761^\circ W$). El sitio, se encuentra rodeado por zonas comerciales, residenciales y la reserva ecológica. Existen avenidas vehiculares al oeste, sur y este, dentro y fuera del campus, por donde circulan vehículos a gasolina y de pasajeros a diesel. Al norte se encuentra el resto de la Ciudad de México.

5.4.2 Colecta de $PM_{2.5}$

Las $PM_{2.5}$ se colectaron con el TAG-CG-EM (**Figura 17a**) por primera vez en México del 5 de noviembre al 15 de diciembre del 2018. Las $PM_{2.5}$ se tomaron directamente pasando el aire a través del tubo de cobre de $3/8''$ conectado al cabezal URG con punto de corte en $2.5 \mu m$ a $10 L min^{-1}$ (**Figura 17b**).

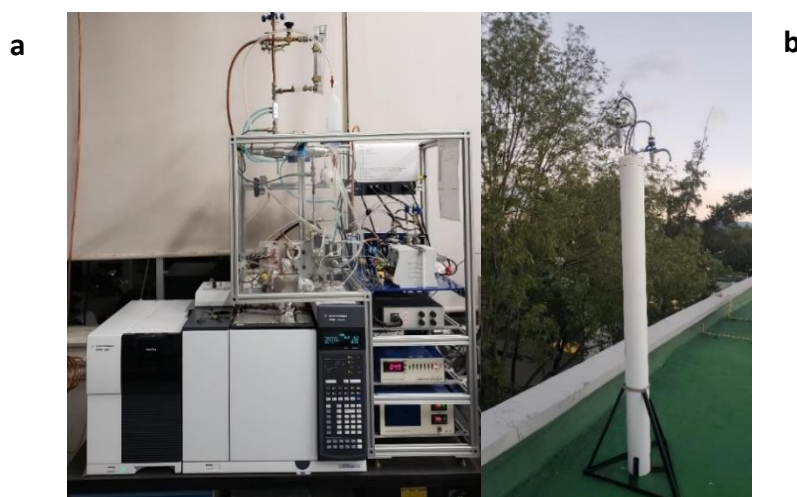


Figura 17 a. TAG-CG-EM, **b.** Toma de muestra y cabezal de $PM_{2.5}$.

Debido a que el orificio crítico del TAG sólo permitió 8 L min^{-1} durante la colecta, se instaló el “bypass” para eliminar 2 L min^{-1} enviados directamente a la bomba de vacío (Rocker 300). Las $\text{PM}_{2.5}$ colectadas por el TAG, se humidificaron entre 75 y 95 % para minimizar su rebote al momento de su impacto en la CTD a $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Cada colecta fue de 60 minutos. A su término, se transfirieron $5 \mu\text{L}$ de HAP-F (250-500 pg) y $5 \mu\text{L}$ de estándares deuterados (200 pg de HAP-d y 2500 pg de Ftalato-d) a la CTD (**Tabla XV**). Después de la adición de estándares, comenzó el proceso de termodesorción descrito en la **sección 5.3.6** y el análisis por CG-EM descrito en la **sección 5.4.5**.

Tabla XV. Proceso de transferencia de estándares internos y deuterados desde el reservorio hasta la CTD durante el análisis de los compuestos orgánicos de $\text{PM}_{2.5}$, empleando el TAG-CG-EM.

Column Flow ccm/min.	Purge Flow ccm/min.	DVZ Flow ccm/min.	Comments (max. 40 Char.)
0	0	0	load 6 PAH-F
0	0	0	inject 6 PAH-F
0	0	0	load 4 solvent
0	0	0	inject 2 solvent-He
0	0	0	inject 2 solvent-He
0	0	0	load 4 solvent
0	0	0	inject 2 solvent-He
0	0	0	inject 2 solvent-He
0	0	0	load he
0	0	0	inject he
0	0	0	load 16 PAH-d, 10 Ftal-d
0	0	0	Inject 16 PAH-d, 10 Ftal-d
0	0	0	load 4 solvent
0	0	0	inject 2 solvent-He
0	0	0	inject 2 solvent-He
0	0	0	load 4 solvent
0	0	0	inject 2 solvent-He
0	0	0	inject 2 solvent-He
0	0	0	load he
0	0	0	inject he

5.4.3 Análisis cualitativo

5.4.3.1 Identificación de los compuestos

El análisis cualitativo se refiere a la identificación de los compuestos en las $\text{PM}_{2.5}$. Los métodos específicos evitan falsos positivos en la asignación de las especies de interés. Los métodos no específicos tienen grado de error en dicha asignación que depende del principio fisicoquímico del método. El TAG-CG-EM es un método específico porque utiliza el método de separación cromatográfica basado en la afinidad y las presiones de vapor de los analitos, seguido de la detección de los iones moleculares y fragmentos característicos de cada compuesto por espectrometría de masas. También se considera como método “on-line” con alta resolución temporal. Esta técnica minimiza los subproductos “artifacts”

formados durante el muestreo al no usar sustratos de filtración y abate los tiempos para extraer a los compuestos de interés de la matriz por el uso de la termodesorción.

La identificación de los compuestos se llevó a cabo empleando los tiempos de retención relativos (t_{rr}) a los estándares internos eluidos previamente a los analitos de interés. Para ello, se identificaron los iones base y los iones secundarios utilizados como iones confirmadores (**Tabla XVI**). Los t_{rr} se determinaron empleando la **ecuación 19**.

$$t_{rr \text{ analito}} = \frac{t_{r \text{ analito}}}{t_{r \text{ EI}}} \quad \text{Ecuación (19)}$$

Donde

$t_{rr \text{ analito}}$ – Tiempo de retención relativo para cada analito, adimensional

$t_{r \text{ analito}}$ – Tiempo de retención del analito, min

$t_{r \text{ EI}}$ – Tiempo de retención del estándar interno (HAP-fluorados), min.

5.4.3.2 Eliminación de falsos positivos

Con el objeto de evitar falsos positivos para la correcta identificación de los compuestos orgánicos en las muestras, se emplearon los t_{rr} de cada compuesto calculados de los estándares empleados para las curvas de calibración. Posteriormente se creó un “script” en Matlab para graficarlos. Se obtuvieron los $t_{rr} \pm$ tres veces la desviación estándar. La identificación de los compuestos se confirmaba cuando los t_{rr} se encontraban en este intervalo, de otra forma, se verificaban para incluirlos o eliminarlos.

5.4.4 Análisis cuantitativo

5.4.4.1 Método por dilución isotópica

El análisis cuantitativo o la determinación de la concentración de las especies orgánicas en las $PM_{2.5}$ con los homólogos deuterados se llevó a cabo a través del método por dilución isotópica. Mientras que para aquellos sin los correspondientes deuterados, su cuantificación fue por el método de estándar interno usando la curva de calibración. El método por dilución isotópica emplea patrones internos análogos al analito con átomos marcados isotópicamente (D, ^{13}C , ^{15}N , generalmente). La masa del analito de interés se determina con la relación de las señales analito/estándar y la masa del estándar deuterado añadido a la muestra (**Ecuación 17**) (Wnoroski *et al.* 2008).

La masa adicionada a las PM_{2.5} en cada muestreo fue 200 pg para HAP-d y 2500 pg para Ftalatos-d. La **tabla XVI** enlista los estándares deuterados por orden de elución cromatográfica y los iones característicos para la identificación de cada especie aportados por el espectrómetro de masas.

La cuantificación por dilución isotópica se llevó a cabo relacionando las áreas de los analitos y de sus correspondientes HAP-d y Ftalato-d. Es importante mencionar que aquellos compuestos que no contaban con estándar deuterado para su cuantificación, su concentración se calculó con el deuterado inmediato anterior al descrito en la **tabla XVI**. Específicamente, la disolución de estándares deuterados con 16 HAP-d se utilizó para llevar a cabo la cuantificación de 16 HAP y la estimación de otros 17 HAP; mientras que la disolución con 9 ftalatos-d se empleó para cuantificar los ftalatos homólogos correspondientes. La concentración de los HAP y ftalatos en las PM_{2.5} se calculó empleando la **ecuación 20**.

$$Analito = \left(\frac{A_{analito}}{A_{Deuterado}} \right) (M_{deuterado}) \left(\frac{1}{V_{aire}} \right) \quad \text{Ecuación (20)}$$

Donde:

Analito – Concentración del HAP o Ftalato en aire, pg m⁻³

A_{analito} – Área del analito en PM_{2.5}

A_{Deuterado} – Área del compuesto deuterado adicionado a la muestra.

M_{Deuterado} – Masa del compuesto deuterado adicionado a la muestra, pg

V_{aire} – Volumen de aire muestreado, m³

5.4.4.2 Método por estándar interno

La cuantificación por el método de estándar interno se empleó para calcular la concentración de aquellos compuestos que no contaban con sus correspondientes deuterados. Para ello, se emplearon los parámetros de regresión lineal obtenidos de la curva de calibración ponderada de la **sección 5.2.3** y corregidos por la veracidad del TAG-CG-EM, descrita en la **sección 5.3**.

Los EI deben tener preferentemente propiedades fisicoquímicas similares a las especies químicas de interés; sin embargo, esto no siempre es posible, sobre todo si se trata de analizar compuestos no comerciales, nuevos o gran número de ellos (no costeable). De tal forma, que se utilizan estándares que al menos no interfieran con los analitos de interés, que no se encuentren en la matriz y en nuestro caso, sean térmicamente estables.

Las curvas de calibración se establecieron con la respuesta del instrumento del analito/EI (eje “y”) y la concentración relativa obtenida de la concentración del analito/EI (eje “x”). La **ecuación 21** se empleó para el cálculo de la concentración de las especies en PM_{2.5}, empleando la pendiente y la ordenada al origen ponderados, calculados con las **ecuaciones 5 y 6**, respectivamente.

$$C_{Analito} = \left(\frac{Area\ analito}{Area\ EI} a_w \right) (M_{EI}) \left(\frac{1}{V_{aire}} \right) \left(\frac{1}{V_{TAG}} \right) \quad \text{Ecuación (21)}$$

$C_{Analito}$ — Concentración de analito en el aire, pg m^{-3}

$A_{analito}$ — Área del analito en $\text{PM}_{2.5}$

A_{EI} — Área de estándar interno en $\text{PM}_{2.5}$

a_w — Ordenada al origen de la recta de regresión ponderada del método (**Ecuación 6**)

b_w — Pendiente de la recta de regresión ponderada del método (**Ecuación 5**)

M_{EI} — Masa del estándar interno (**Tabla XIV**)

V_{aire} — Volumen de aire muestreado, m^3

V_{TAG} — Veracidad del TAG-CG-EM, unidades relativas (**Ecuación 18**)

5.4.5 Análisis por Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas (CG-EM)

El análisis instrumental de los compuestos orgánicos se analizó en el cromatógrafo de gases (Agilent Technologies, 7890B) acoplado al espectrómetro de masas (5977B), de Agilent Technologies. La separación de los compuestos se llevó a cabo en la columna capilar (J&W Agilent Technologies) DB-35MS (35 % fenil polidimetilsiloxano), de 60 m de longitud, 0.250 mm de diámetro interno y 0.25 μm de espesor de fase estacionaria. La temperatura del inyector fue 40 °C. El programa de temperatura del horno comenzó a 40 °C durante un minuto, primer incremento a 100 °C (0 min) con tasa de 50 °C min^{-1} , segundo incremento a 320 °C (20 min) con tasa de 10 °C min^{-1} . Como gas acarreador se empleó Helio, 99.99% pureza a 1.1 mL min^{-1} . El espectrómetro de masas se operó en ionización electrónica (IE) a 70 eV. La temperatura de la fuente de iones y del cuadrupolo fueron 230 °C y 150 °C respectivamente; se empleó el modo "SCAN" de 35 a 500 uma para el análisis de todas las familias con "solvent delay" de 6 min.

5.4.5.1 Integración de las señales cromatográficas

Se empleó el Software ChemStation para controlar automáticamente el CG-EM. La interfase de usuario de la estación de trabajo está diseñada para acceder al control instrumental, al análisis de datos y a la adquisición de datos.

I Control instrumental

Define los parámetros que controlan el instrumento, por ejemplo, volumen de inyección, temperatura del inyector, flujo del gas acarreador, temperatura del horno, etc.; o sus componentes. En la ventana de control instrumental, se establecen métodos de análisis que describen como se realiza la separación, así como las condiciones del detector. El sistema se puede configurar para que adquiera los datos de varias muestras empleando uno o varios métodos. El fichero de control de este tipo de operación se denomina secuencia y contiene la información de cada referencia, muestra y especificaciones de calibración.

II Análisis de datos

Define los parámetros que controlan el procesamiento de los datos.

- Eventos de integración. Define los eventos programados que tendrán lugar en momentos de retención específicos en el cromatograma. Estos eventos programados se utilizan para cambiar la manera en que se integra la señal.
- Identificación de señales. Define los parámetros del proceso de datos asociados a la identificación de picos en el cromatograma.
- Tipo de cuantificación. Define los parámetros de datos que afectan a la cuantificación del componente de la muestra correspondiente a cada señal.

III Adquisición de datos

Durante la adquisición de datos, todas las señales adquiridas por el instrumento se convierten en señales analógicas a señales digitales en el detector. La señal digital se transmite a la ChemStation y se guarda en el fichero de datos.

La integración busca los picos en la señal y calcula su tamaño. La integración es un paso para: la cuantificación, el cálculo de la pureza del pico y la búsqueda en bibliotecas espectrométricas.

Cuando se integra la señal, el software Identifica el momento de inicio y término de cada pico, encuentra el máximo de la señal (es decir el tiempo de retención), construye la línea base y calcula el área, la altura y el ancho de cada señal. Este proceso se controla por medio de parámetros denominados eventos de integración. Los eventos de integración más importantes son sensibilidad de pendiente inicial, ancho de pico, rechazo por área y rechazo por altura. La pendiente del pico denota el cambio de concentración del compuesto en función del tiempo. Finalmente se obtiene el conjunto de datos, cada punto corresponde a un área, que se expresa como $\text{área} = \text{altura} \times \text{tiempo}$. Las unidades que el software utiliza

internamente para el área son cuentas/milisegundos. Las medidas de tiempo, área y altura se muestran en unidades físicas reales, independiente de cómo se miden, calculan y almacenan en el software.

Para la identificación de cada especie, se emplearon los trr. El espectro de masas se obtuvo restando la señal en el ápice de cada señal cromatográfica a la señal del ruido de la línea base. Los espectros de masas se obtuvieron de los estándares analizados en "SCAN" completo. Se empleó el ión cuantificador y dos iones asignados como calificadores en la identificación de las especies de interés. Cumpliendo estos criterios se obtuvo el área bajo la curva. Una vez terminada la identificación y asignación del área, se generó la base de datos en excel donde se indicaron los tiempos de retención (orden de elución) y el área correspondiente de cada compuesto.

5.5 Parámetros meteorológicos y contaminantes criterio

Los parámetros meteorológicos de velocidad y dirección de viento, temperatura, humedad relativa, así como radiación, se obtuvieron cada minuto de la Red Universitaria de Observatorio Atmosféricos (RUOA) (<https://www.ruoa.unam.mx>). Se calculó promedio y mediana horaria del intervalo de tiempo en el que se colectaron las PM_{2.5} con el TAG-CG-EM. Mientras que los valores horarios de contaminantes criterio: CO, NO, NO₂, NO_x, SO y PM_{2.5} se obtuvieron de la Red Automática de Monitoreo Atmosférico (RAMA) (<http://www.aire.cdmx.gob.mx/default.php>). Ambas estaciones (RUOA y RAMA), se encontraron en el mismo sitio de colecta de PM_{2.5} por el TAG-CG-EM, a distancia menor que 15 m.

5.6 Análisis de datos

5.6.1 Estadística

Los métodos de análisis de datos no paramétricos se emplean cuando los datos no siguen el comportamiento normal o el número de observaciones es limitado. Por lo tanto, la estadística no paramétrica es la mejor alternativa para obtener buenos estimadores en las tendencias de datos de tipo atmosférico.

Se aplicó estadística no paramétrica debido a que las distribuciones de las muestras no cumplieron con el supuesto de normalidad, evaluada con Shapiro-Wilks. Se aplicó la prueba no paramétrica U de Mann-Whitney para evaluar las medianas de los compuestos cuantificados en las PM_{2.5}, esta prueba se emplea para comparar dos muestras independientes, mientras que la prueba Kruskal-Wallis se utilizó para comparar medianas entre múltiples muestras. Se empleó la prueba de rangos ordenados de Spearman (medida de la asociación entre dos variables) para obtener correlaciones entre las especies cuantificadas en el TAG-CG-EM con los contaminantes criterio y parámetros meteorológicos.

5.6.2 MATLAB

MATLAB es el nombre abreviado de “matrix laboratory”. Es un programa para realizar cálculos numéricos con vectores y matrices. También se puede trabajar con números escalares (tanto reales como complejos), con cadenas de caracteres y con otras estructuras de información más complejas. Matlab posee lenguaje de alto rendimiento para cálculos técnicos, además contiene el entorno y lenguaje de programación. Una de las ventajas que ofrece son: permite construir herramientas reutilizables, crear funciones particulares y programas especiales (conocidos como M-archivos) en código Matlab y generar gráficas que facilitan la visualización de los datos y la obtención de información a partir de ellos.

Se desarrolló un “script” en Matlab para calcular los tiempos de retención relativos y obtener las gráficas de los compuestos analizados. Este algoritmo se utilizó para descartar falsos positivos en la integración de las señales.

5.6.3 HYSPLIT

Es el modelo de Trayectoria Integrada Lagrangiana Híbrida (HYSPLIT) del Laboratorio de Recursos Aéreos (ARL) y de la Administración Nacional Oceánica y Atmosférica (National Atmospheric and Oceanic Administration – NOAA, por sus siglas en inglés) de Estados Unidos. El modelo de HYSPLIT se emplea para estimar la trayectoria progresiva o regresiva de las masas de aire, esta herramienta es muy útil para efectos de interpretar eventos que afectan la calidad del aire. El análisis de trayectorias regresivas es la herramienta que se emplea para determinar los orígenes y fuentes de los contaminantes, mientras que el análisis de trayectorias progresivas se utiliza para determinar la dispersión de los contaminantes. HYSPLIT es un sistema para calcular trayectorias simples de parcelas de aire y simulaciones complejas de dispersión y depósito. El método de cálculo del modelo es el híbrido entre el enfoque lagrangiano, que utiliza el marco de referencia móvil para los cálculos de advección y difusión a medida que las parcelas de aire se mueven desde su ubicación inicial, y el enfoque euleriano, en el que se utiliza el cuadro tridimensional fijo como marco de referencia para calcular las concentraciones de contaminantes del aire.

En este estudio se obtuvieron retrotrayectorias a través del software de la web (<https://www.ready.noaa.gov/HYSPLIT.php>). Las retrotrayectorias se obtuvieron usando datos meteorológicos del sistema de asimilación de datos globales (GDAS, por sus siglas en inglés) que contienen datos de nivel de presión de 3 horas y 1 grado para análisis y predicción. Se emplearon las coordenadas (19.3262 ° N y 99.1761 ° W) del sitio de muestreo. Las retrotrayectorias se obtuvieron a 200, 500 y 1000 m.s.n.m.; con lapso de 6 h previas.

6. RESULTADOS

6.1 Evaluación de desempeño del TAG-CG-EM (Calificación)

6.1.1 Parámetros de las curvas de regresión ponderadas

La **tabla XVI** muestra los parámetros y valores de los modelos de regresión lineal ponderada de las curvas de calibración instrumental para 7 oxi-HAP, 28 n-alcanos, 4 aldehídos y 33 HAP.

En general, los coeficientes de correlación de las curvas de calibración instrumental oscilaron entre 0.9169 (Acno) y 0.9999, mostrando respuesta lineal ($p < 0.05$). Dos compuestos mostraron coeficientes de correlación < 0.9000 (Naf y Actil). La comparación entre los valores de t student de tablas y t calculados se realizó a nivel de confianza del 95 % con n-2 grados de libertad. El valor de tablas fue 2.78. Los valores de t en la tabla de cada compuesto fueron mayores al valor referido, lo que indica correlación lineal entre la respuesta y la concentración en las curvas de calibración instrumental.

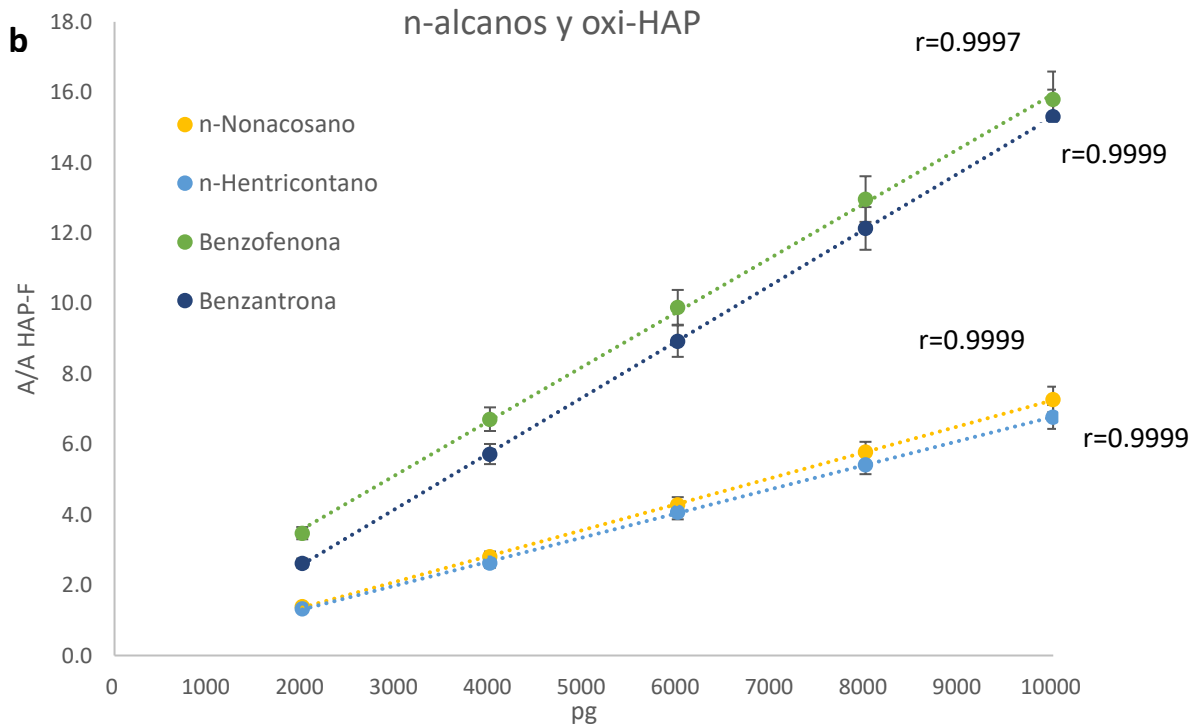
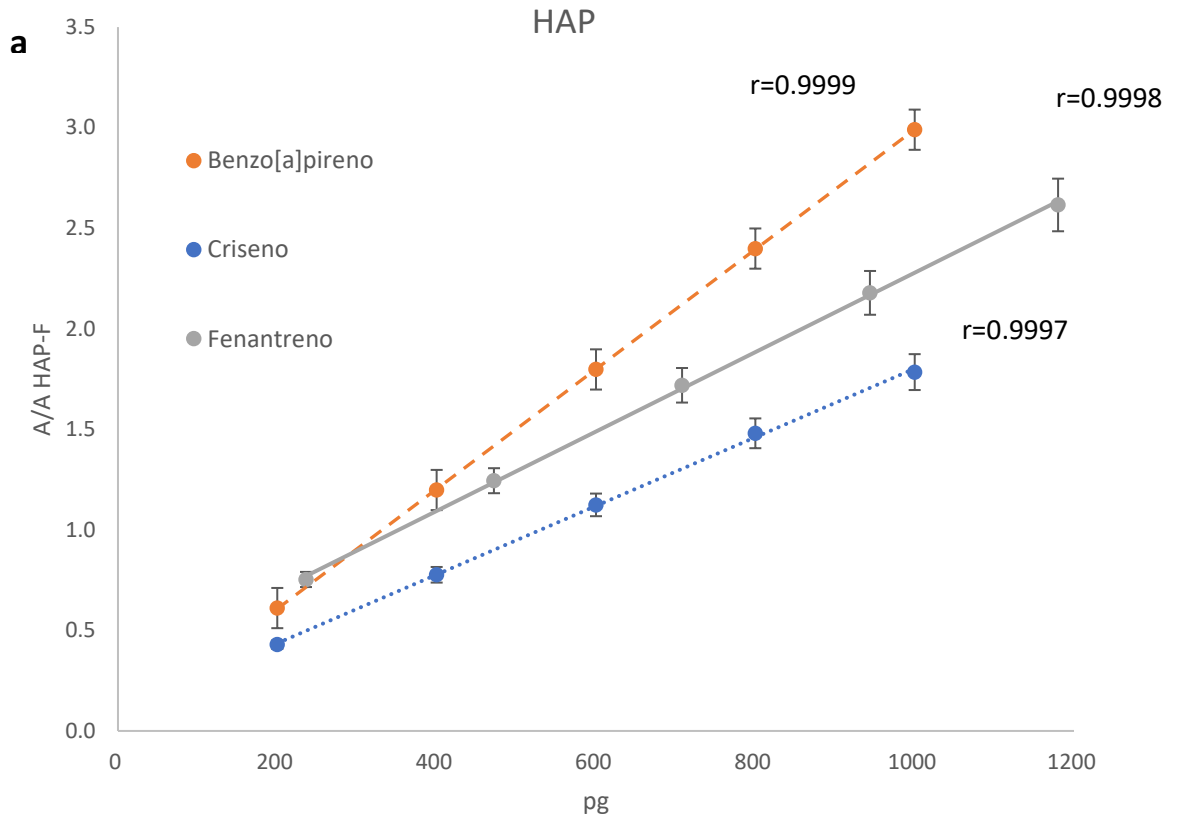
Con base en los valores de la pendiente ponderada y la desviación de los residuos, se determinaron los límites de detección (**Ecuación 14**) y cuantificación (**Ecuación 15**). Los límites de detección oscilaron entre 28 y 201 pg para oxi-HAP, 42-1069 pg para n-alcanos, 369-4491 pg para aldehídos y entre 1-775 pg para HAP. Mientras que los límites de cuantificación oscilaron entre 94-671 pg, 154-1143 pg, 1229-14970 pg y 2-2584 pg, para cada una de las cuatro familias respectivamente (**Tabla XVI**). La **figura 18** ilustra las gráficas de los modelos de regresión lineal de HAP, n-alcanos, oxi-HAP y aldehídos, tomados como ejemplo.

Tabla XVI. Pendiente (sensibilidad, b_w), ordenada al origen (a_w) y desviación estándar ($S_{(y/x)}$) de la regresión ponderados. Coeficientes de correlación (r) y determinación (r^2), límites de detección (LD) y cuantificación (LC) instrumental.

#	Compuesto	b_w	a_w	$S_{(y/x)}$	r	r^2	LD, pg	LC, pg
1)	Naftaleno	0.0028	0.0354	0.001	0.7859	0.6177	775	2584
2)	Undecanal	0.0140	-0.0061	0.003	0.9971	0.9943	369	1229
3)	n-Pentadecano	0.1066	0.1058	0.076	0.9622	0.9258	1069	3562
4)	Dodecanal	0.0066	0.0061	0.020	0.9816	0.9634	4491	14970
5)	n-Hexadecano	0.3458	0.3942	0.049	0.9997	0.9994	212	707
6)	Tridecanal	0.0299	0.1623	0.033	0.9884	0.9769	1679	5596
7)	Pristano	0.3541	0.3751	0.011	0.9997	0.9994	46	154
8)	n-Heptadecano	0.3250	0.5718	0.071	0.9993	0.9985	326	1087
9)	Tetradecanal	0.1139	0.5294	0.103	0.9985	0.9970	1351	4504
10)	Acenaftileno	0.0053	0.0917	0.002	0.7577	0.5741	667	2223
11)	Acenafteno	0.0037	0.0445	0.002	0.9169	0.8406	641	2135
12)	Fitano	0.3378	0.3911	0.038	0.9996	0.9992	168	560
13)	n-Octadecano	0.3400	0.3345	0.009	0.9996	0.9993	42	139
14)	Fluoreno	0.3823	0.3505	0.040	0.9578	0.9174	157	523
15)	n-Nonadecano	0.3340	0.3474	0.076	0.9994	0.9987	343	1143
16)	Benzofenona	0.7651	0.6097	0.103	0.9997	0.9993	201	671
17)	n-Eicosano	0.3328	0.3027	0.036	0.9997	0.9994	162	539
18)	n-Heneicosano	0.3357	0.3687	0.052	0.9996	0.9992	231	770
19)	9-Fluorenona	0.9067	0.5313	0.074	0.9997	0.9995	122	406
20)	Fenantreno	0.9738	0.3249	0.012	0.9998	0.9995	19	63
21)	Antraceno	1.0283	0.1995	0.009	0.9997	0.9994	13	43
22)	n-Docosano	0.3539	0.5150	0.024	0.9999	0.9997	103	345
23)	2-metilantraceno	0.4784	0.0582	0.009	0.9996	0.9991	29	97
24)	1-metilantraceno	0.5959	0.0446	0.006	0.9998	0.9997	15	50
25)	n-Triacosano	0.3371	0.3168	0.026	0.9998	0.9997	113	378
26)	4,5-metilenfenantreno	0.7237	0.0365	0.006	0.9995	0.9991	13	44

27)	9-metilantraceno	0.4727	0.0174	0.001	0.9997	0.9994	4	15
28)	3,6-Dimetilfenantreno	3.2860	0.1854	0.017	0.9999	0.9998	8	26
29)	1-Fenalenona	0.7191	0.5693	0.082	0.9997	0.9994	171	570
30)	n-Tetracosano	0.3352	0.1854	0.017	0.9999	0.9998	76	252
31)	9,10-Antraquinona	0.3255	0.2292	0.026	0.9998	0.9996	121	402
32)	n-Pentacosano	0.3245	0.2569	0.015	0.9999	0.9998	71	237
33)	Fluoranteno	0.9319	0.2666	0.005	0.9996	0.9992	8	25
34)	9,10-Dimetilfenantreno	0.3215	-0.0643	0.008	0.9994	0.9987	39	129
35)	Reteno	0.6368	-0.0007	0.002	0.9999	0.9999	4	14
36)	n-Hexacosano	0.3902	-0.0540	0.014	0.9999	0.9999	56	185
37)	Pireno	1.3115	0.1869	0.005	0.9999	0.9999	5	18
38)	Tripticeno	0.5164	0.0220	0.005	0.9999	0.9999	13	45
39)	Benzo[a]fluoreno	0.6386	-0.1235	0.008	0.9998	0.9996	18	61
40)	n-Heptacosano	0.3767	-0.0539	0.042	0.9999	0.9998	168	561
41)	n-Octacosano	0.3801	-0.1317	0.023	0.9999	0.9999	91	302
42)	n-Nonacosano	0.3695	-0.1315	0.027	0.9999	0.9999	108	360
43)	n-Triacontano	0.3475	-0.0472	0.052	0.9998	0.9996	223	745
44)	Benzo[a]antraceno	0.8788	0.0641	0.005	0.9999	0.9999	9	31
45)	Trifenileno	1.0168	0.0083	0.008	0.9997	0.9994	11	38
46)	Criseno	0.8617	0.0896	0.007	0.9997	0.9993	13	43
47)	Ciclopenta[cd]pireno	0.5318	0.0208	0.009	0.9988	0.9976	26	86
48)	n-Hentricontano	0.3431	-0.0647	0.035	0.9999	0.9998	153	511
49)	Benzantrona	0.7966	-0.6281	0.027	0.9999	0.9999	51	171
50)	n-Dotriacontano	0.3447	-0.1945	0.042	0.9998	0.9996	181	603
51)	5-metilcriseno	0.5728	-0.0147	0.003	0.9999	0.9999	7	24
52)	5,12-Naftacenquinona	0.4923	-0.4899	0.033	0.9999	0.9999	100	334
53)	n-Tritricontano	0.3542	-0.1942	0.060	0.9994	0.9988	254	847
54)	1,2-Benzantroquinona	0.6178	-1.2355	0.012	0.9999	0.9999	28	94
55)	n-Tetracontano	0.3029	-0.1639	0.025	0.9999	0.9998	62	206
56)	7,12-Dimetilbenzo[a]antraceno	0.5681	-0.2002	0.017	0.9980	0.9961	23	76

57)	Benzo[<i>b</i>]fluoranteno	1.6447	0.1597	0.011	0.9998	0.9995	5	17
58)	Benzo[<i>k</i>]fluoranteno	1.6007	0.1215	0.009	0.9999	0.9999	4	14
59)	Benzo[<i>j</i>]fluoranteno	1.5540	0.0432	0.005	0.9999	0.9999	2	8
60)	n-Pentatriacontano	0.2898	-0.4415	0.019	0.9996	0.9993	50	166
61)	Benzo[<i>e</i>]pireno	2.3872	0.0022	0.002	0.9999	0.9999	1	2
62)	Benzo[<i>a</i>]pireno	1.4921	0.0059	0.002	0.9999	0.9999	1	4
63)	n-Hexatriacontano	0.3016	-0.6371	0.071	0.9998	0.9996	177	589
64)	Perileno	1.5554	-0.1061	0.008	0.9999	0.9998	4	13
65)	n-Heptatriacontano	0.2703	-0.7618	0.040	0.9999	0.9998	111	371
66)	n-Octatriacontano	0.2946	-0.8432	0.123	0.9984	0.9968	314	1045
67)	Dibenzo[<i>a,h</i>]antraceno	1.3540	-1.2773	0.024	0.9997	0.9993	13	43
68)	n-Nonatriacontano	0.2347	-1.3067	0.075	0.9995	0.9990	241	804
69)	Dibenzo[<i>a,c</i>]antraceno	1.3109	-0.7902	0.018	0.9998	0.9995	10	34
70)	Indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pireno	2.0163	-1.0361	0.002	0.9999	0.9999	1	2
71)	n-Tetracontano	0.2253	-1.5371	0.014	0.9999	0.9998	46	155
72)	Benzo[<i>ghi</i>]perileno	1.6739	-0.9201	0.038	0.9984	0.9968	17	57



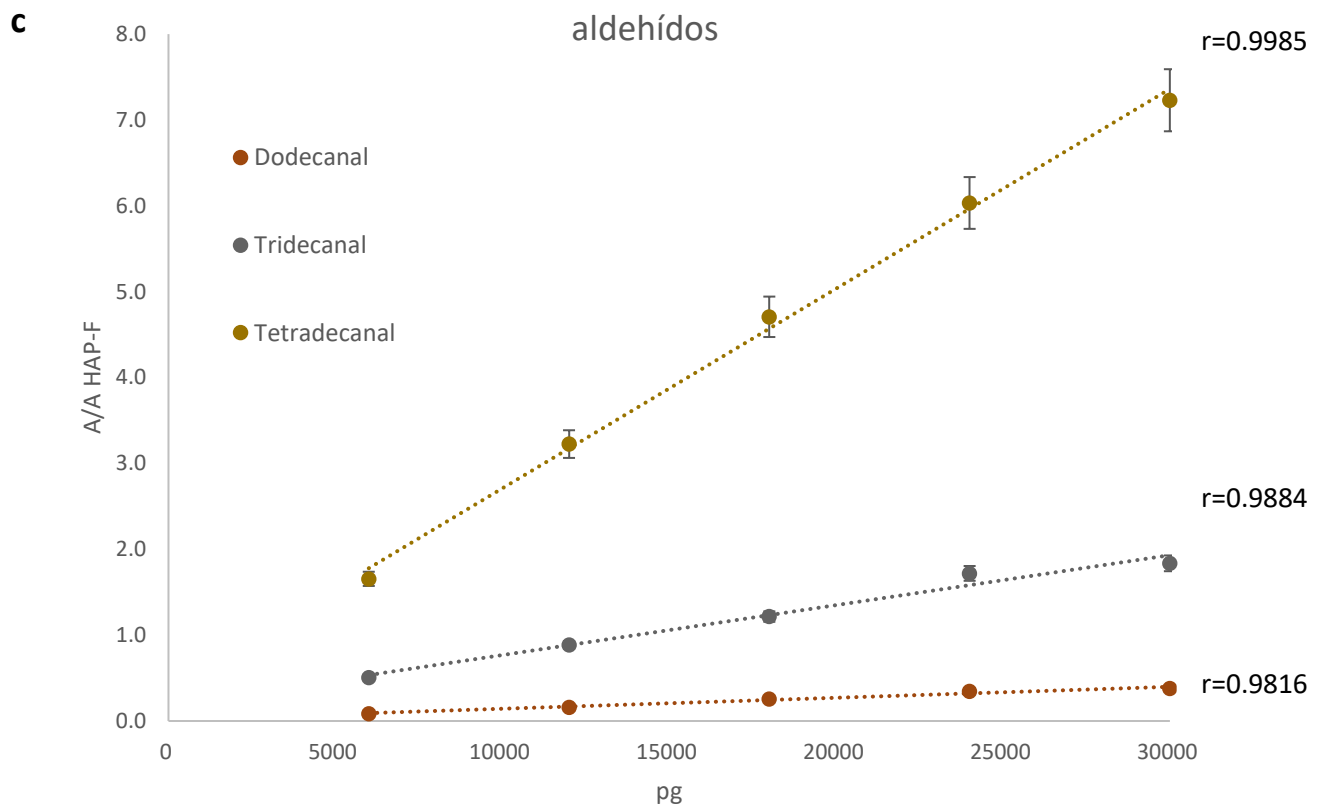


Figura 18. Curvas de calibración de **a.** HAP, **b.** n-alcános, oxi-HAP y **c.** aldehídos (Tomados como ejemplo).

6.1.2 Evaluación de la veracidad del TAG-CG-EM

La comparación de los métodos utilizados para la cuantificación de las especies orgánicas permitió conocer las diferencias observadas entre ambos métodos. De acuerdo con la **ecuación 18**, se calcularon los valores de veracidad del TAG-CG-EM para 16 HAP. Los resultados se ilustran en la **tabla XVII**.

Tabla XVII. Veracidad del TAG-CG-EM al comparar las concentraciones de HAP obtenidas por EI vs. DI.

N°	HAP	Veracidad (%)
1	Naftaleno	70
2	Acenaftileno	135
3	Acenafteno	76
4	Fluoreno	40
5	Fenantreno	49
6	Antraceno	49
7	Fluoranteno	62
8	Pireno	50
9	Benzo[<i>a</i>]antraceno	42
10	Criseno	37
11	Benzo[<i>b</i>]fluoranteno	54
12	Benzo[<i>k</i>]fluoranteno	58
13	Benzo[<i>a</i>]pireno	49
14	Dibenzo[<i>a,h</i>]antraceno	62
15	Indeno[<i>1,2,3-cd</i>]pireno	34
16	Benzo[<i>ghi</i>]perileno	38
	HAP carcinógenos (mediana)	49

HAP Carcinógenos: BaA + Cris + BbF + BkF + BaP + DBaA + I123cdP

Se aprecia que las concentraciones de los HAP calculadas con las curvas de calibración por el método de EI (CC_{EI}) comparadas con aquellas obtenidas por el método de dilución isotópica (DI), subestimaron las concentraciones de HAP entre 24% (acenafteno) y 66% (Indeno[*1,2,3-cd*]pireno); mientras que para acenaftileno la concentración fue sobreestimada. Lo que sugiere que el método no es selectivo para este HAP. La actual configuración del TAG-CG-EM se centra en el análisis de compuestos orgánicos semivolátiles en fase particulada, que, en el caso de los HAP, se refiere a aquellos con masa molecular $\geq 228 \text{ g mol}^{-1}$. Esta familia, coincide con la clasificación de HAP carcinógenos para el humano por la IARC (2012). La veracidad del TAG-CG-EM para esta familia fue 49 %. La **figura 19** muestra la relación que

guardan las concentraciones de HAP carcinógenos (Suma de 7 HAP) obtenidas entre el método de dilución isotópica y el de estándar interno. Los resultados sugirieron la subestimación del 46.4 % de HAP al emplear el método por estándar interno, valor similar al 49 % reportado en la **tabla XVII**. Estos resultados sugirieron que el empleo de estándares deuterados es fundamental para la cuantificación de compuestos orgánicos de la fase particulada del aerosol atmosférico empleando TAG-CG-EM, lo que evita la corrección por veracidad y minimiza la variación entre los análisis que se tendría que considerar al emplear el método por estándar interno.

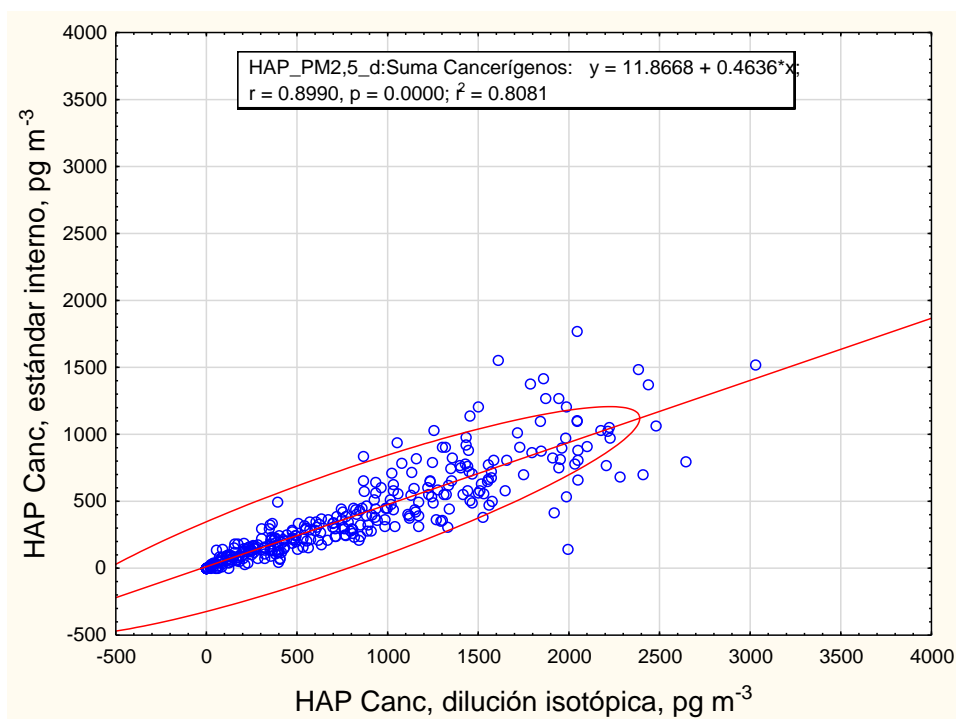


Figura 19. Relación de la concentración de HAP carcinógenos entre ambos métodos de cuantificación (DI vs CC_{EI}). HAP Canc: BaA + Cris + BbF + BkF + BaP + DBaH_A + I123cdP.

Adicionalmente a este estudio, se realizó la evaluación de la veracidad para oxi-HAP, n-alcanos y ftalatos (datos no mostrados ya que forman parte de otra investigación). El análisis indicó que el método de estándar interno subestima la concentración 51 % (mediana) para las tres familias. Valor parecido al 49 % de veracidad reportado en la **tabla XVII**. Por lo tanto, debido a la consistencia entre los resultados, las concentraciones de oxi-HAP, n-alcanos y aldehídos en PM_{2.5} fueron corregidas por el 50 % de veracidad.

Por otra parte, las concentraciones de los compuestos en PM_{2.5} descritas en las siguientes secciones no fueron restadas por la fracción en fase gas absorbida a las PM_{2.5}. Esta sobreestimación se deberá evaluar al incluir la fase gas en trabajos futuros.

6.2 Especiación química de compuestos orgánicos en PM_{2.5} con resolución horaria

6.2.1 Análisis cualitativo

6.2.1.1 Identificación de compuestos

La **figura 20** muestra el cromatograma iónico total en SCAN completo de los 72 compuestos analizados (200-30000 pg) más los EI (250-500 pg) y los estándares deuterados (200-2500 pg).

Con las condiciones cromatográficas descritas en la **sección 5.4.5**, se obtuvieron los tiempos de retención (*t_r*) y los iones característicos utilizados para identificar y cuantificar cada compuesto analizado. La **tabla XVIII**, muestra esta información, así como los *t_{rr}* calculados con la **ecuación 19**.

La **figura 20** ilustra el cromatograma iónico total de los compuestos descritos en la **tabla XVIII**. Mientras que las **figuras 21 a 25** ilustran algunos ejemplos específicos de cada familia analizada. La **figura 21a** ilustra el cromatograma de los iones seleccionados de algunos HAP con sus respectivos deuterados, tomados como ejemplo. Los deuterados tienen la propiedad de eluir antes que sus homólogos nativos. En la parte superior derecha se aprecia el espectro de masas del fluoranteno en la muestra y por la NIST (National Institute of Standards and Technology, por sus siglas en inglés) (**Figura 21b**). En el caso de ftalatos, se emplearon para la cuantificación los iones 149 m/z de ftalatos nativos y 153 m/z para ftalatos deuterados. La **figura 22a** presenta el cromatograma de los iones de di-n-hexilftalato, bis-(2-etil-hexil)ftalato y dicitlohexilftalato con sus respectivos deuterados, el espectro de masas del bis-(2-etil-hexil)ftalato se muestra en la **figura 22b**. A diferencia de los compuestos anteriores (HAP y ftalatos), los oxi-HAP, n-alcanos y aldehídos no contaron con sus respectivos deuterados. Los factores de respuesta relativos a los EI se emplearon para cuantificar estas familias como se explicó anteriormente. Las **figuras 23a, 24a y 25a** presentan los cromatogramas de los iones seleccionados para oxi-HAP, n-alcanos y aldehídos, respectivamente; junto con 3-fluorofenantreno y 1-fluoropireno como EI. La 1-fenalenona y antraquinona compartieron algunos iones (152 y 180 m/z), la diferencia entre ellos además del *t_{rr}* fue la abundancia entre los iones y el ión base o molecular 208 m/z de la antraquinona y el 108 m/z de la 1-fenalenona (**Figura 23b**). En contraste con las familias anteriores el ión molecular de los n-alcanos fue débil. Se observó una serie típica de señales correspondientes a los iones: 57 (ión base), 43, 71 y 85 m/z (**Figura 24b**), el espectro de masas de n-octacosano se tomó como ejemplo. De manera similar que los n-alcanos, los aldehídos poseen también una serie típica con iones: 41 (ión base), 55, 82 y 96 m/z, el espectro de masas del dodecanal se muestra en la **figura 25b**.

Tabla XVIII. Masa molecular, ión primario (cuantificador) (subrayado) e iones secundarios, tiempos de retención (tr) y tiempos de retención relativos (trr) de los compuestos analizados. En rojo se muestran los estándares internos.

No.	Compuesto	Abreviación	Peso Molecular (g mol ⁻¹)	Iones característicos (m/z)	tr (min)	trr
1	Naftaleno-d8	Naf-d8	136	<u>136</u> , 137, 68	10.226	0.563
2	Naftaleno	Naf	128	<u>128</u> , 129, 102, 64	10.360	0.570
3	Undecanal	Undec	170	<u>41</u> , 55, 82, 67, 170	10.469	0.577
4	n-Pentadecano	C ₁₅	212	<u>57</u> , 43, 71, 85, 212	11.655	0.642
5	Dodecanal	Dodec	184	<u>41</u> , 55, 82, 67, 184	11.727	0.646
6	n-Hexadecano	C ₁₆	226	<u>57</u> , 43, 71, 85, 226	12.868	0.709
7	Tridecanal	Tridec	198	<u>41</u> , 55, 82, 96, 154	12.940	0.713
8	Pristano	Prist	268	<u>57</u> , 71, 85, 183, 268	13.819	0.761
9	n-Heptadecano	C ₁₇	240	<u>57</u> , 43, 71, 85, 240	14.013	0.772
10	Tetradecanal	Tetradec	212	<u>41</u> , 55, 82, 96, 168	14.137	0.779
11	Acenaftileno-d8	Actil-d8	160	<u>160</u> , 80, 161	14.250	0.785
12	Acenaftileno	Actil	152	<u>152</u> , 153, 126, 76	14.390	0.793
13	Acenafteno-d10	Acno-d10	164	<u>164</u> , 165, 88	14.510	0.799
14	Acenafteno	Acno	154	<u>154</u> , 155, 153, 77	14.770	0.814
15	Fitano	Fit	282	<u>57</u> , 71, 183, 282	14.990	0.826
16	n-Octadecano	C ₁₈	254	<u>57</u> , 43, 71, 85, 254	15.121	0.833
17	Dietilftalato-d4	DEF-d4	226	<u>153</u> , 181, 80	15.445	0.851
18	Dietilftalato	DEF	222	<u>149</u> , 177, 104, 76	15.470	0.852
19	Fluoreno-d10	Fno-d10	176	<u>176</u> , 177, 88	15.758	0.868
20	Fluoreno	Fno	166	<u>166</u> , 165, 167, 83	15.840	0.873
21	n-Nonadecano	C ₁₉	268	<u>57</u> , 43, 71, 85, 268	16.170	0.891
22	Benzofenona	Bfona	182	105, 77, <u>182</u> , 51	16.439	0.906
23	n-Eicosano	C ₂₀	282	<u>57</u> , 43, 71, 85, <u>282</u>	17.180	0.946

24	Di-iso-butilftalato-d4	DiBF-d4	282	<u>153</u> , 108, 80	18.000	0.992
25	Di-iso-butilftalato	DiBF	278	<u>149</u> , 57, 104	18.022	0.993
26	n-Heneicosano	C ₂₁	296	<u>57</u> , 43, 71, 85, 296	18.150	0.999
27	3-Fluorofenantreno	3-FIFen	196	<u>196</u>, 98, 170	18.151	
28	9-Fluorenona	9-Fnona	180	<u>180</u> , 152, 76	18.217	1.004
29	Fenantreno-d10	Fen-d10	188	<u>188</u> , 189, 94	18.480	1.018
30	Fenantreno	Fen	178	<u>178</u> , 179, 89	18.570	1.023
31	Antraceno-d10	Ant-d10	188	<u>188</u> , 189, 94	18.610	1.025
32	Antraceno	Ant	178	<u>178</u> , 179, 89	18.670	1.028
33	n-Docosano	C ₂₂	310	<u>57</u> , 43, 71, 85, 310	19.075	1.051
34	Di-n-butilftalato-d4	DnBF-d4	282	<u>153</u> , 108, 80	19.095	1.052
35	Di-n-butilftalato	DnBF	278	<u>149</u> , 76, 104, 223	19.120	1.053
36	2-metilantraceno	2-MeAnt	192	<u>192</u> , 193, 165	19.823	1.092
37	n-Triacosano	C ₂₃	324	<u>57</u> , 43, 71, 85, 324	19.961	1.099
38	1-metilantraceno	1-MeAnt	192	<u>192</u> , 193, 165	19.977	1.101
39	4,5-Metilenfenantreno	4,5-MeFen	190	<u>190</u> , 189, 191, 163	20.124	1.109
40	9-metilantraceno	9-MeAnt	192	<u>192</u> , 193, 165	20.563	1.132
41	3,6-Dimetilfenantreno	3,6-DiMeFen	206	<u>206</u> , 207, 189, 191	20.576	1.134
42	1-Fenalenona	1-Fenna	180	<u>152</u> , 180, 76	20.653	1.138
43	Di-n-pentilftalato-d4	DPF-d4	310	<u>153</u> , 108, 80	20.685	1.140
44	n-Tetracosano	C ₂₄	338	<u>57</u> , 43, 71, 85, 338	20.810	1.146
45	Di-n-pentilftalato	DPF	306	<u>149</u> , 43, 76, 237	20.854	1.148
46	Antraquinona	AntQona	208	152, 180, <u>208</u> , 76	21.083	1.162
47	n-Pentacosano	C ₂₅	352	<u>57</u> , 43, 71, 85, 352	21.632	1.192
48	Fluoranteno-d10	Flt-d10	212	<u>212</u> , 213, 106	21.690	1.195
49	Fluoranteno	Flt	202	<u>202</u> , 203, 101	21.750	1.198
50	1-Fluoropireno	1-FIPir	220	<u>220</u>, 110, 91	22.060	
51	9,10-Dimetilfenantreno	9,10-DMeFen	206	<u>206</u> , 207, 189, 190	22.339	1.012
52	Di-n-hexilftalato-d4	DHF-d4	334	<u>153</u> , 255, 108	22.351	1.013
53	Di-n-hexilftalato	DHF	330	<u>149</u> , 43, 104	22.375	1.014

54	Reteno	Ret	234	<u>219</u> , 234, 135, 204	22.376	1.014
55	n-Hexacosano	C ₂₆	366	<u>57</u> , 43, 71, 85, 366	22.421	1.016
56	Pireno-d10	Pir-d10	212	<u>212</u> , 213, 106	22.433	1.017
57	Pireno	Pir	202	<u>202</u> , 203, 101	22.490	1.019
58	Tripticeno	Trip	254	<u>254</u> , 126, 253	22.553	1.022
59	Benzo[a]fluoreno	BaFno	216	<u>216</u> , 217, 108	23.172	1.050
60	n-Heptacosano	C ₂₇	380	<u>57</u> , 43, 71, 85, 380	23.188	1.051
61	Bis(2-etil-hexil)ftalato-d4	2EHF-d4	394	<u>153</u> , 171, 57, 108	23.627	1.071
62	Bis(2-etil-hexil)ftalato	2EHF	390	<u>149</u> , 167, 57	23.645	1.072
63	n-Octacosano	C ₂₈	394	<u>57</u> , 43, 71, 85, 394	23.916	1.084
64	n-Nonacosano	C ₂₉	408	<u>57</u> , 43, 71, 85, 408	24.628	1.116
65	Diciclohexilftalato-d4	DCHF-d4	334	<u>153</u> , 171, 55, 108	24.812	1.125
66	Diciclohexilftalato	DCHF	330	<u>149</u> , 167, 104	24.845	1.126
67	Di-n-octilftalato-d4	DOF-d4	394	<u>153</u> , 43, 108, 283	25.279	1.145
68	Di-n-octilftalato	DOF	390	<u>149</u> , 279, 43	25.290	1.146
69	3-Fluorocriseno	3-FlCris	246	<u>246</u>, 123, 91	25.300	
70	n-Triacontano	C ₃₀	422	<u>57</u> , 43, 71, 85, 422	25.382	1.003
71	Benzo[a]antraceno-d12	BaA-d12	240	<u>240</u> , 120, 241	25.530	1.009
72	Benzo[a]antraceno	BaA	228	<u>228</u> , 229, 114	25.602	1.012
73	Criseno-d12	Cris-d12	240	<u>240</u> , 120, 241	25.733	1.017
74	Trifenileno	Trif	228	<u>228</u> , 229, 114	25.789	1.020
75	Criseno	Cris	228	<u>228</u> , 229, 114	25.828	1.021
76	Ciclopenta[cd]pireno	CPcdP	226	<u>226</u> , 227, 113	25.879	1.022
77	n-Hentriacontano	C ₃₁	436	<u>57</u> , 43, 71, 85, 436	26.188	1.035
78	Benzantrona	Bzona	230	<u>230</u> , 202, 101	26.679	1.056
79	n-Dotricontano	C ₃₂	450	<u>57</u> , 43, 71, 85, 450	27.071	1.070
80	5-metilcriseno	5MeCris	242	<u>242</u> , 243, 215	27.145	1.073
81	5,12-Naftacenquinona	5,12-Nafona	258	<u>258</u> , 202, 230, 101	27.483	1.086
82	n-Tritriacontano	C ₃₃	464	<u>57</u> , 43, 71, 85, 464	28.060	1.109
83	Di-bencilftalato-d4	DBF-d4	350	<u>153</u> , 91, 107, 65	28.074	1.109

84	Dibencilftalato	DBF	346	<u>149</u> , 91, 107, 66	28.087	1.110
85	1,2-Benzantroquinona	1,2-Bztona	258	<u>258</u> , 101, 202, 230	28.737	1.136
86	9-Fluorobenzo[k]fluoranteno	9-FIBkF	270	<u>270</u>, 135	29.020	
87	n-Tetratriacontano	C ₃₄	478	<u>57</u> , 43, 71, 85, 478	29.192	1.006
88	7,12-Dimetilbenzo[a]antraceno	7,12-DMeBaA	256	<u>256</u> , 241, 239, 257	29.476	1.015
89	Benzo[b]fluoranteno-d12	BbF-12	264	<u>264</u> , 132, 265	29.486	1.016
90	Benzo[b]fluoranteno	BbF	252	<u>252</u> , 253, 126	29.607	1.020
91	Benzo[k]fluoranteno-d12	BkF-12	264	<u>264</u> , 132, 265	29.580	1.019
92	Benzo[k]fluoranteno	BkF	252	<u>252</u> , 253, 126	29.727	1.024
93	Benzo[j]fluoranteno	BjF	252	<u>252</u> , 253, 126	29.789	1.027
94	n-Pentatriacontano	C ₃₅	492	<u>57</u> , 43, 71, 85, 492	30.513	1.051
95	Benzo[e]pireno	BeP	252	<u>252</u> , 253, 126	31.323	1.079
96	Benzo[a]pireno-d12	BaP-d12	264	<u>264</u> , 132, 265	31.466	1.084
97	Benzo[a]pireno	BaP	252	<u>252</u> , 253, 126	31.630	1.090
98	n-Hexatriacontano	C ₃₆	506	<u>57</u> , 43, 71, 85, 506	32.060	1.105
99	Perileno	Per	252	<u>252</u> , 253, 126	32.221	1.110
100	n-Heptatriacontano	C ₃₇	520	<u>57</u> , 43, 71, 85, 520	33.880	1.167
101	n-Octatriacontano	C ₃₈	534	<u>57</u> , 43, 71, 85, 534	36.050	1.242
102	Dibenzo[a,h]antraceno-d14	DBahA-d14	292	<u>292</u> , 293, 146	38.438	1.324
103	Dibenzo[a,h]antraceno	DBahA	278	<u>278</u> , 279, 139	38.440	1.325
104	n-Nonatricontano	C ₃₉	548	<u>57</u> , 43, 71, 85, 548	38.630	1.331
105	Dibenzo[a,c]antraceno	DBacA	278	<u>278</u> , 279, 139	38.745	1.335
106	Indeno[1,2,3-cd]pireno-d12	I123cdP-d12	288	<u>288</u> , 289, 144	38.757	1.336
107	Indeno[1,2,3-cd]pireno	I123cdP	276	<u>276</u> , 277, 138	38.990	1.343
108	Benzo[ghi]perileno-d12	BghiP-d12	288	<u>288</u> , 289, 144	41.654	1.435
109	n-Tetracontano	C ₄₀	562	<u>57</u> , 43, 71, 85, 562	41.735	1.438
110	Benzo[ghi]perileno	BghiP	276	<u>276</u> , 277, 138	41.990	1.446

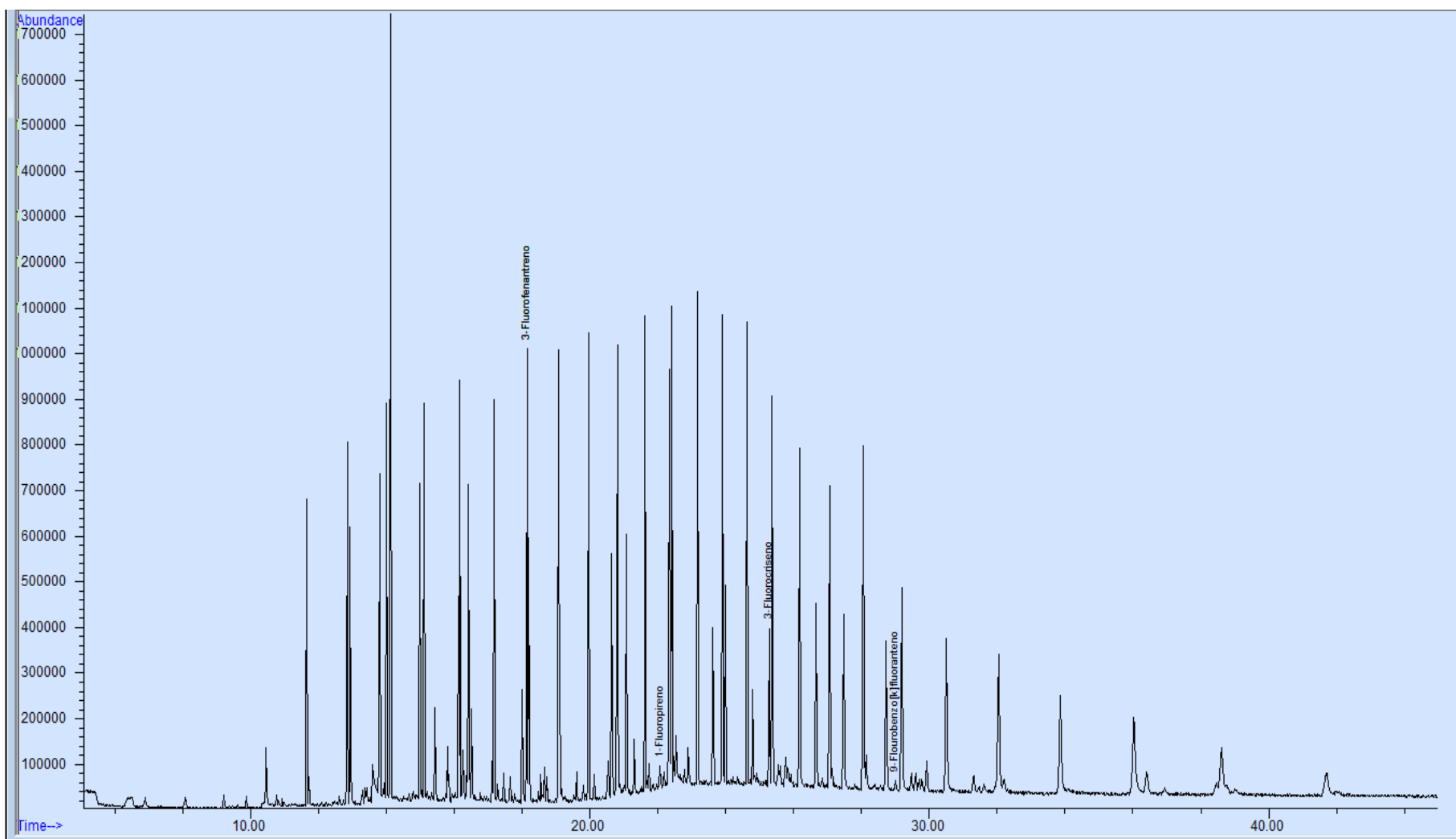


Figura 20. Cromatograma iónico total de 72 especies. HAP 200-1180 pg, oxi-HAP 2000-10000 pg, aldehídos 6000-30000 pg y n-alcános 2000-10000 pg, más HAP-F (250-500 pg) y estándares deuterados (200-2500 pg) analizados en modo SCAN.

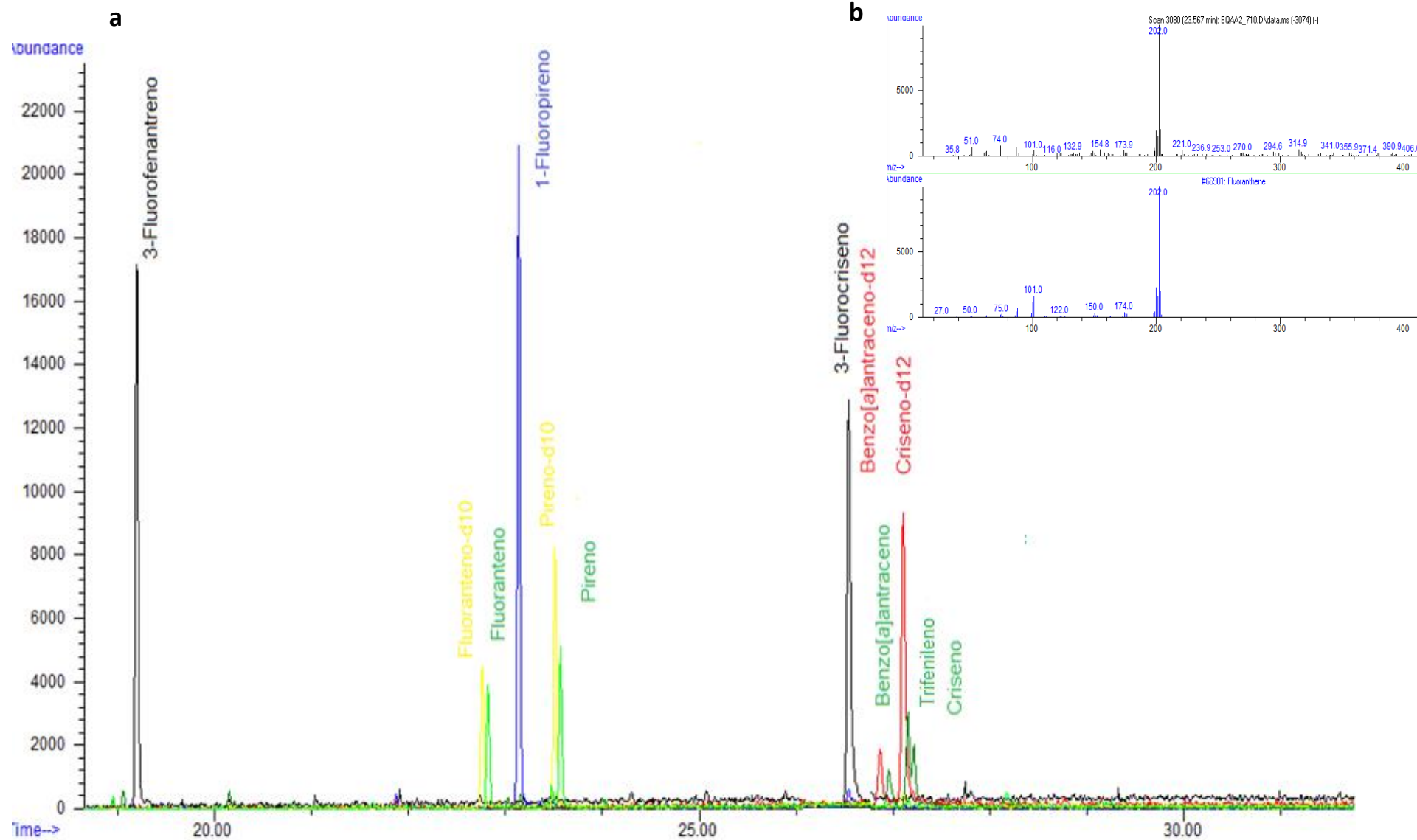


Figura 21 a. Cromatograma iónico en modo SCAN de HAP deuterados y HAP en PM_{2.5} (13 noviembre 18, 08:04 h): fluoranteno-d10 y pireno-d10 (212 m/z), fluoranteno y pireno (202 m/z), benzo[a]antraceno-d12, criseno-d12 (240 m/z), benzo[a]antraceno, trifenileno y criseno (228 m/z) (HAP). Estándares internos: 3-fluorofenantreno (196 m/z), 1-fluoropireno (220 m/z) y 3-fluorocriseno (246 m/z), **b.** Espectro de masas de fluoranteno en PM_{2.5} (superior) y de la NIST (inferior).

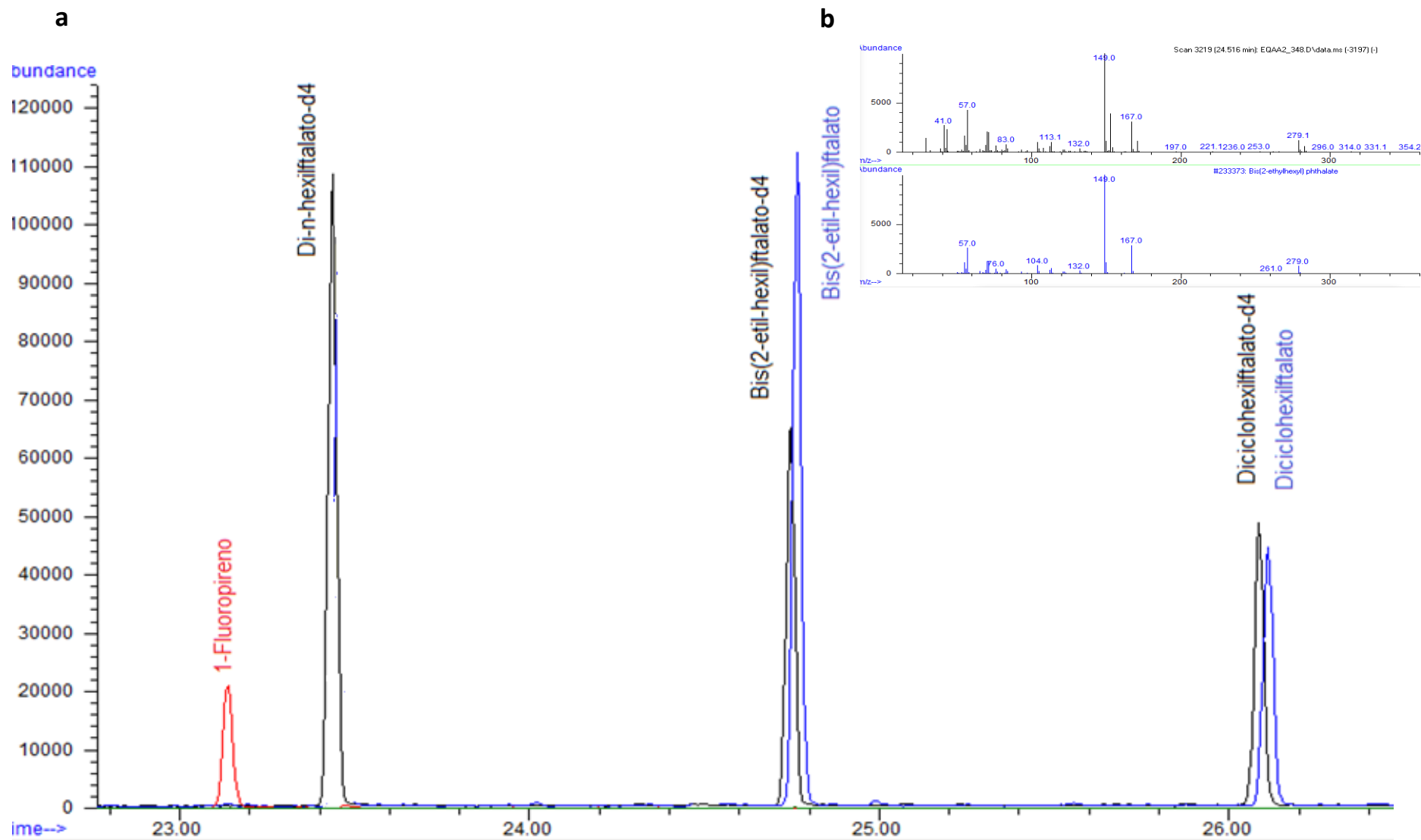


Figura 22 a. Cromatograma iónico en modo SCAN de ftalatos deuterados y nativos en $PM_{2.5}$ (14 noviembre 18, 19:16 h): di-n-hexilftalato-d4, bis-(2-etil-hexil)ftalato-d4 y diciclohexilftalato-d4 (153 m/z), bis-(2-etil-hexil)ftalato y diciclohexilftalato (149 m/z). Estándar interno: 1-fluoropireno (220 m/z), **b.** Espectro de masas de bis(2etilhexil)ftalato en $PM_{2.5}$ (superior) y por la NIST (inferior).

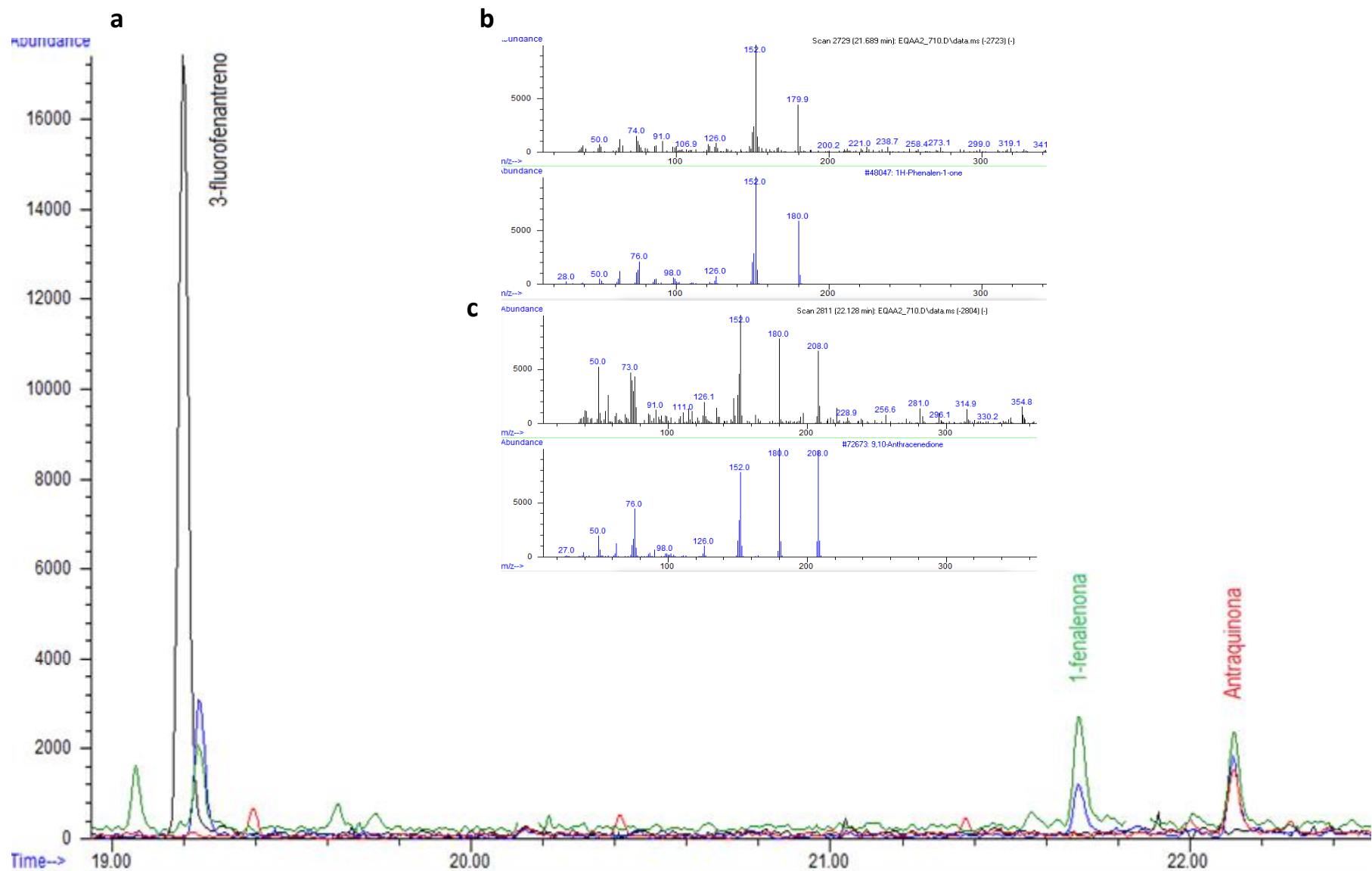


Figura 23 a. Cromatograma iónico en modo SCAN de oxi-HAP en PM_{2.5} (10 diciembre 2018, 17:09 h): 1-fenalenona (180 m/z) y antraquinona (208 m/z). Estándar interno 3-fluorofenantreno (196 m/z), **b.** Espectro de masas de 1-fenalenona (superior) y por la NIST (inferior) y **c.** Espectro de masas de Antraquinona (superior) y por la NIST (inferior).

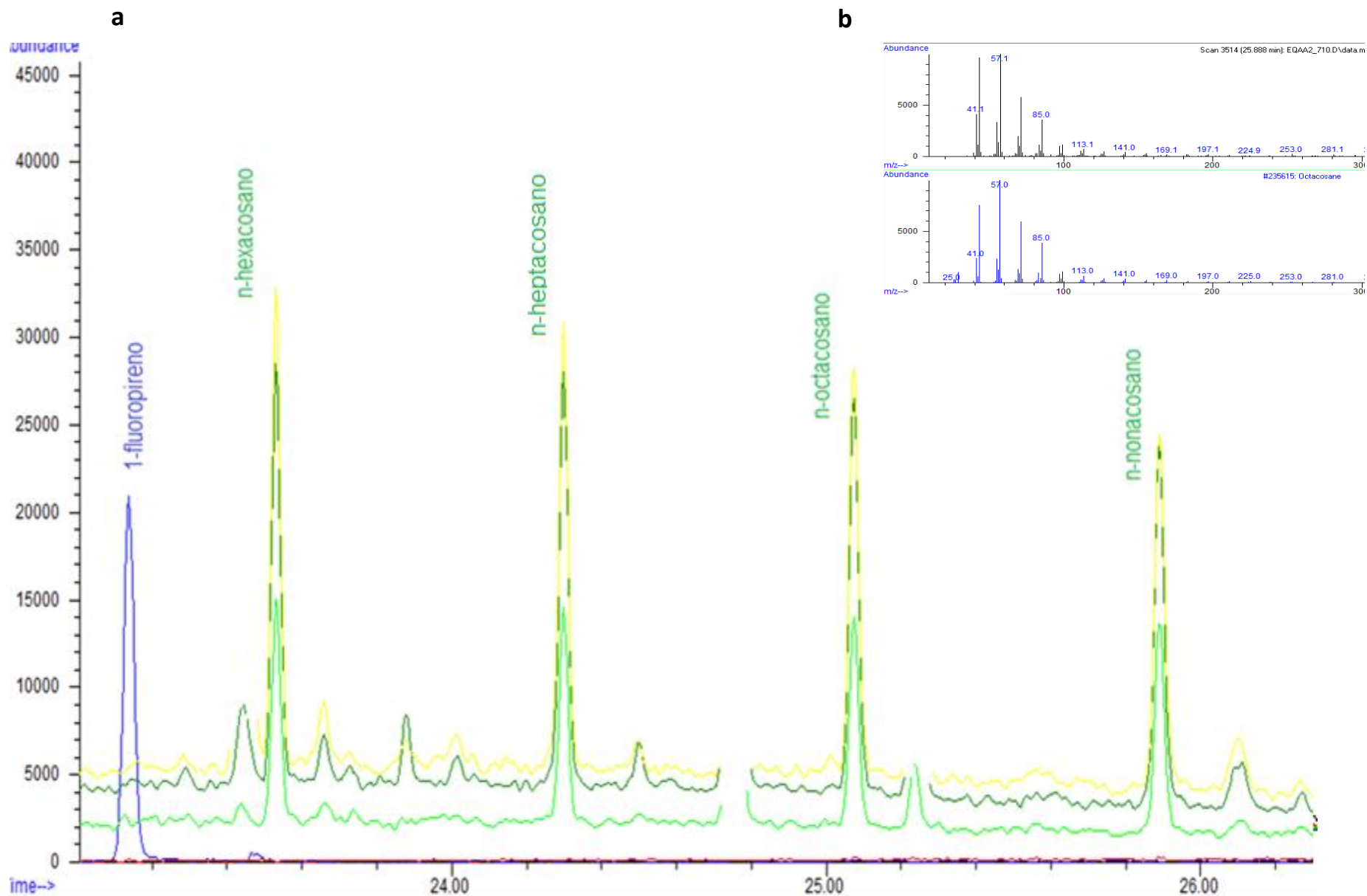


Figura 24 a. Cromatograma iónico en modo SCAN de n-alcenos en PM_{2.5} (22 noviembre 2018, 07: 22 h): n-hexacosano, n-heptacosano, n-octacosano y n-nonacosano (57 m/z). Estándar interno: 1-fluoropireno (220 m/z), **b.** Espectro de masas de n-octacosano (superior) y por la NIST (inferior).

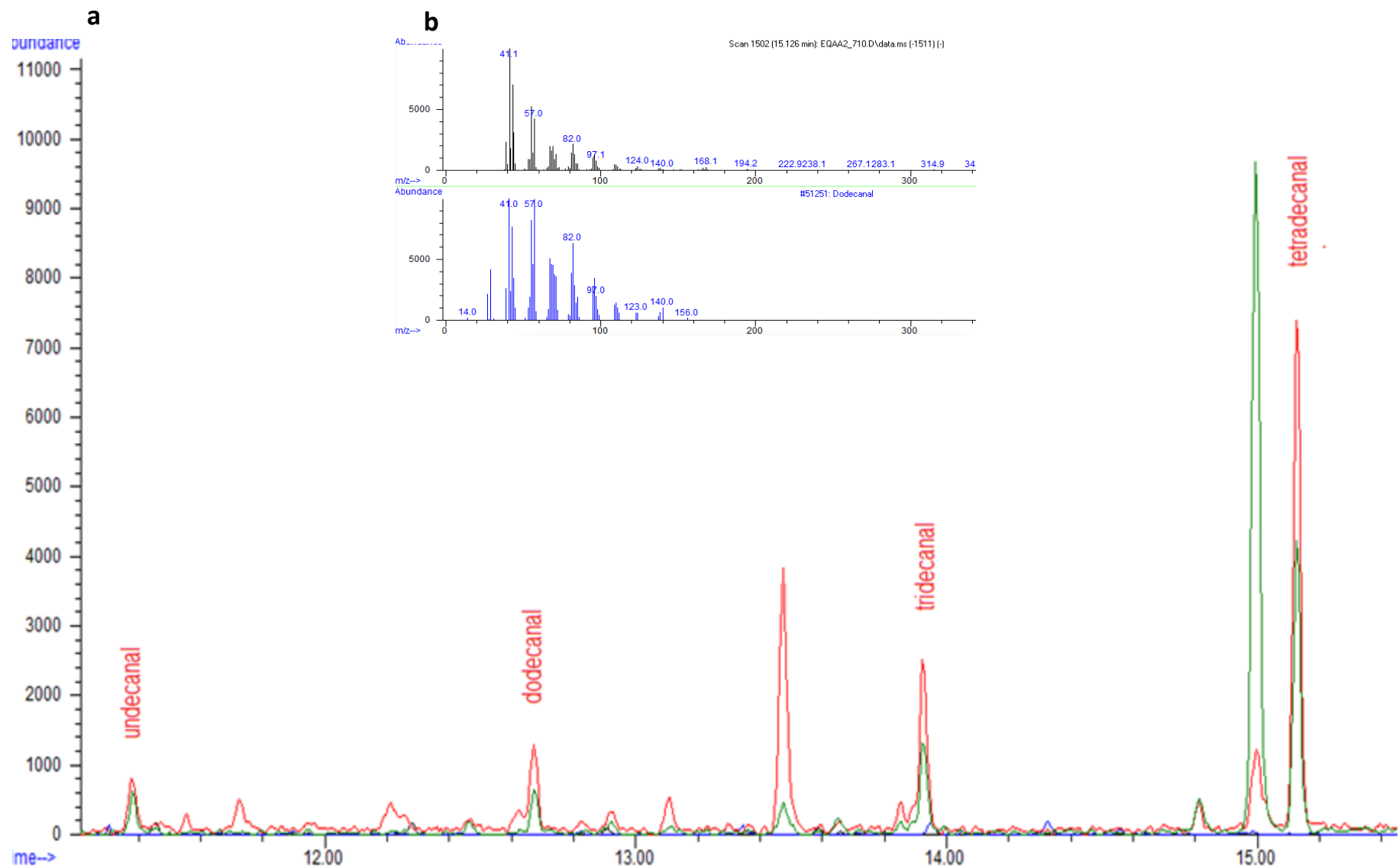


Figura 25 a. Cromatograma iónico en modo SCAN de aldehídos en PM_{2.5} (24 noviembre 2018, 09:42 h): undecanal, dodecanal, tridecanal y tetradecanal (41 m/z), **b.** Espectro de masas de dodecanal (superior) y por la NIST (inferior).

6.2.1.2 Eliminación de falsos positivos

Con el “script” en Matlab se crearon las figuras de los $t_{rr} \pm$ tres veces la desviación estándar para cuatro compuestos tomados como ejemplo (**Figura 26**). La identificación de los compuestos se confirmaba cuando los t_{rr} se encontraban en este intervalo, de otra forma, se verificaban para incluirlos o eliminarlos. El desfase entre las dos series de t_{rr} observada en la **figura 26** obedece al periodo de mantenimiento del cromatógrafo de gases, como cambio de “liner”, septa y corte de columna. El **Anexo A** contiene más ejemplos.

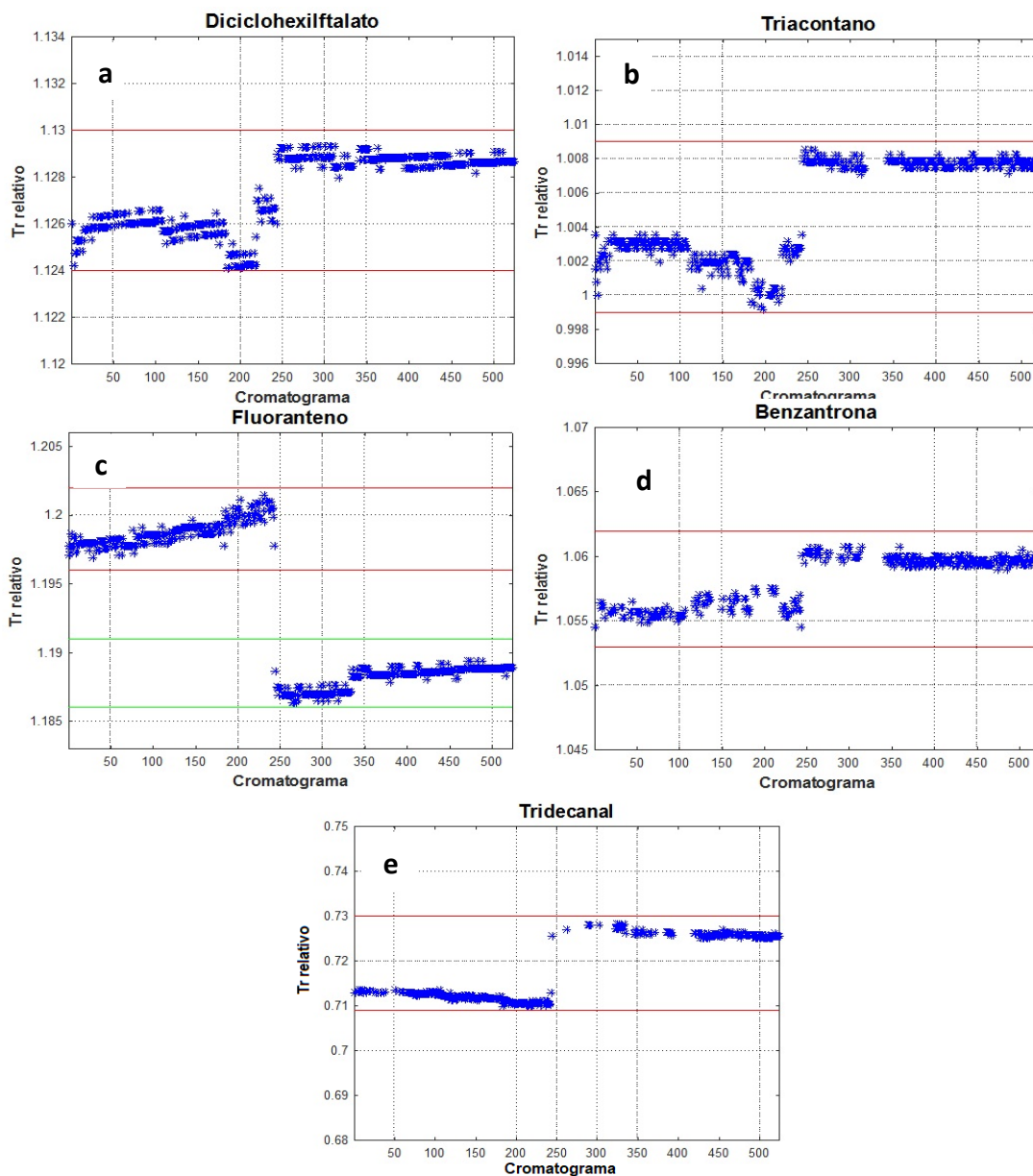


Figura 26. Gráficas para el control de calidad del análisis cualitativo y eliminación de falsos positivos en la identificación de los analitos. Se muestran los t_{rr} de 5 especies orgánicas representativas: **a.** diciclohexilftalato, **b.** n-triacontano, **c.** fluoranteno, **d.** benzantrona y **e.** tridecanal.

6.2.2 Análisis cuantitativo

6.2.2.1 Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP)

Durante el periodo de muestreo se encontraron 30 de los 33 HAP analizados. La **tabla BI**, en el material suplementario, muestra los promedios, las desviaciones estándar, las medianas, los mínimos y los máximos de las concentraciones de los HAP identificados. Las medianas de la concentración total de HAP osciló entre 24 y 18843 pg m^{-3} . La suma de HAP $\leq 228 \text{ g mol}^{-1}$ osciló entre 1 y 9979 pg m^{-3} ; los HAP $\geq 228 \text{ g mol}^{-1}$ variaron entre 40 y 8864 pg m^{-3} . Los HAP $\geq 228 \text{ g mol}^{-1}$ poseen menores presiones de vapor (**Tabla III**) que los HAP $< 228 \text{ g mol}^{-1}$, y por ello se encuentran en la fase particulada del aerosol (Ravindra *et al.* 2008). Los HAP más abundantes asociados a PM_{2.5} fueron (medianas): BghiP (238 pg m^{-3}), seguido de BbF (160 pg m^{-3}), I123cdP (156 pg m^{-3}) y BaP (152 pg m^{-3}). Este mismo patrón fue observado por Amador-Muñoz *et al.* (2011) pero en menor concentración que en el 2006, indicando una fuente importante de combustión incompleta de gasolina.

Los HAP se consideran contaminantes no regulados en nuestro país, sin embargo, debido a sus propiedades tóxicas, organizaciones internacionales como la Unión Europea exige a los estados miembros monitorear HAP relevantes, entre ellos: BaA, Cris, BbF, BkF, BjF, BaP, DBahA e I123cdP (European Commission 2018). BaP es considerado como carcinogénico en humanos (grupo 1) de acuerdo con la IARC (2012). La Unión Europea estableció el valor límite de 1 ng m^{-3} como promedio anual de BaP en PM₁₀, mientras que la OMS estimó el valor de 0.12 ng m^{-3} (**Tabla II**). En este estudio el valor del promedio de BaP fue $0.21 \pm 0.18 \text{ ng m}^{-3}$ inferior al límite establecido por la Unión Europea pero superior con respecto al de la OMS. Lo que sugiere continuar y reforzar las medidas adoptadas por los diferentes programas ambientales.

I Series de tiempo y variación horaria de HAP

La **figura 27** muestra la serie de tiempo de los HAP carcinógenos (BaA, Cris, BbF, BkF, BaP, DBahA, I123cdP) en PM_{2.5}. Se observaron dos periodos, durante el primer periodo comprendido entre el 5 de noviembre al 7 de diciembre de 2018, las concentraciones de los HAP carcinógenos fueron menores a 2300 pg m^{-3} . En el segundo periodo del 8 al 15 de diciembre de 2018 las concentraciones incrementaron hasta 3600 pg m^{-3} . El aumento de las concentraciones se ha observado en estudios previos (Amador-Muñoz *et al.* 2011), donde en la época de secas frías (noviembre-enero) se incrementan las concentraciones de los contaminantes, al mismo tiempo que la altura de la capa de mezcla se contrae. La **tabla XIX**, muestra las métricas de las concentraciones de ambos periodos.

Se observaron tres máximos con concentraciones atípicas $> 4000 \text{ pg m}^{-3}$ durante noviembre: 8 (20:26 h), 9 (01:16 h) y 14 (19:16 h), que, a diferencia del resto de las observaciones, corresponden a eventos puntuales no periódicos.

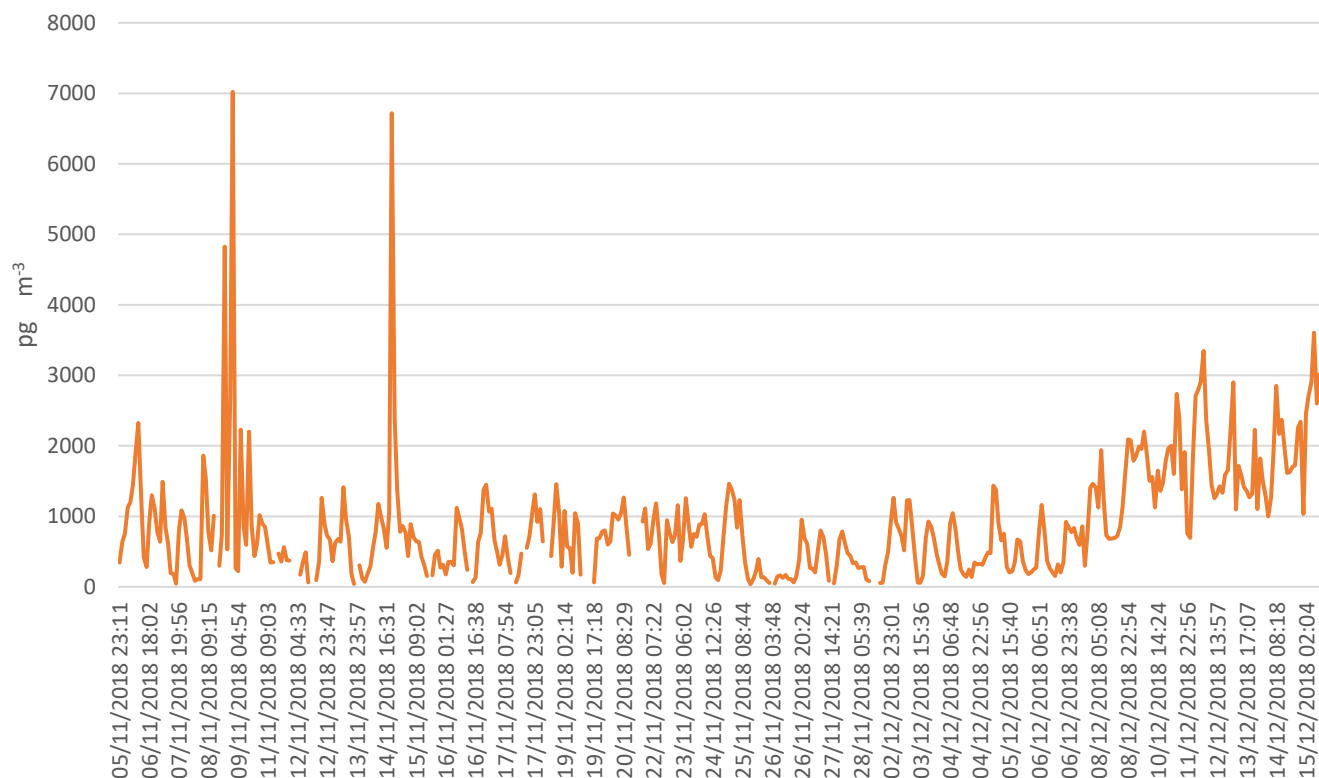


Figura 27. Serie de tiempo de HAP carcinógenos (BaA, Cris + BbF + BkF+ BjF + BaP + I123cdP) determinados con resolución horaria.

Tabla XIX. Promedios (Prom), desviaciones estándar (DE), medianas (Med), mínimos (Min) y máximos (Max) de los HAP carcinógenos y el reteno en PM_{2.5} durante 2018. Unidades en pg m⁻³.

HAP	Noviembre 5 a diciembre 7				Diciembre 8 a 15			
	Prom	DE	Max	Med	Prom	DE	Max	Med
Benzo[a]antraceno	99	108	1123	80	310	83	620	297
Criseno	123	109	1033	102	362	127	1036	341
Benzo[b]fluoranteno	152	114	1191	133	375	127	766	365
Benzo[k]fluoranteno	84	71	771	70	253	67	386	259
Benzo[j]fluoranteno	102	89	885	87	137	62	328	129
Benzo[a]pireno	158	169	1618	130	365	130	785	340
Indeno[1,2,3-cd]pireno	152	93	673	134	343	98	553	327
Suma HAP carcinógenos	660	673	7020	573	1758	649	3605	1642
Reteno	122	105	1080	95	174	157	914	125

La **tabla XIX** también incluye reteno (Ret), un HAP marcador de la quema de biomasa (Ramdahl 1983, Villalobos-Pietrini *et al.* 2006), en especial de biomasa suave, por ejemplo, de pino (Fine *et al.* 2002). La serie de tiempo (**Figura 28**) mostró la contribución de partículas por quema de biomasa durante todo el periodo. Las concentraciones máximas de Ret los días 8, 9, 14 y 18 de noviembre; así como 11, 12 y 14 de diciembre sugirió la presencia de eventos puntuales de mayor intensidad por incendios forestales o agrícolas. Los días 8 (20:26 h), 9 (1:16 h) y 14 (19:16 h) de noviembre (primer periodo), también coincidieron con los máximos de HAP carcinógenos, indicando que también éstos compuestos se generaron por quema de biomasa. Los cuatro máximos de Ret ocurridos los días 18 (20:43 h, 23:28 h) y 26 (13:28 h) de noviembre; 12 (01:31 h, 8:25 h) y 14 (22:18 h) de diciembre, aparentemente fueron enmascarados por las altas concentraciones de HAP carcinógenos en el segundo periodo, con casi tres veces la concentración observada en el primer periodo ($p < 0.001$) (**Tabla XIX**), sin embargo, los eventos fueron de menor intensidad que los ocurridos durante noviembre porque no se observaron máximos de los HAP carcinógenos. Es interesante notar que el ciclo diurno-nocturno del Ret fue diferente al mostrado por los HAP carcinógenos. Este ciclo se puede apreciar mejor en la **figura 29**, donde se muestra la variación horaria de los HAP carcinógenos, mientras que la **figura 30**, muestra la variación horaria para el Ret.

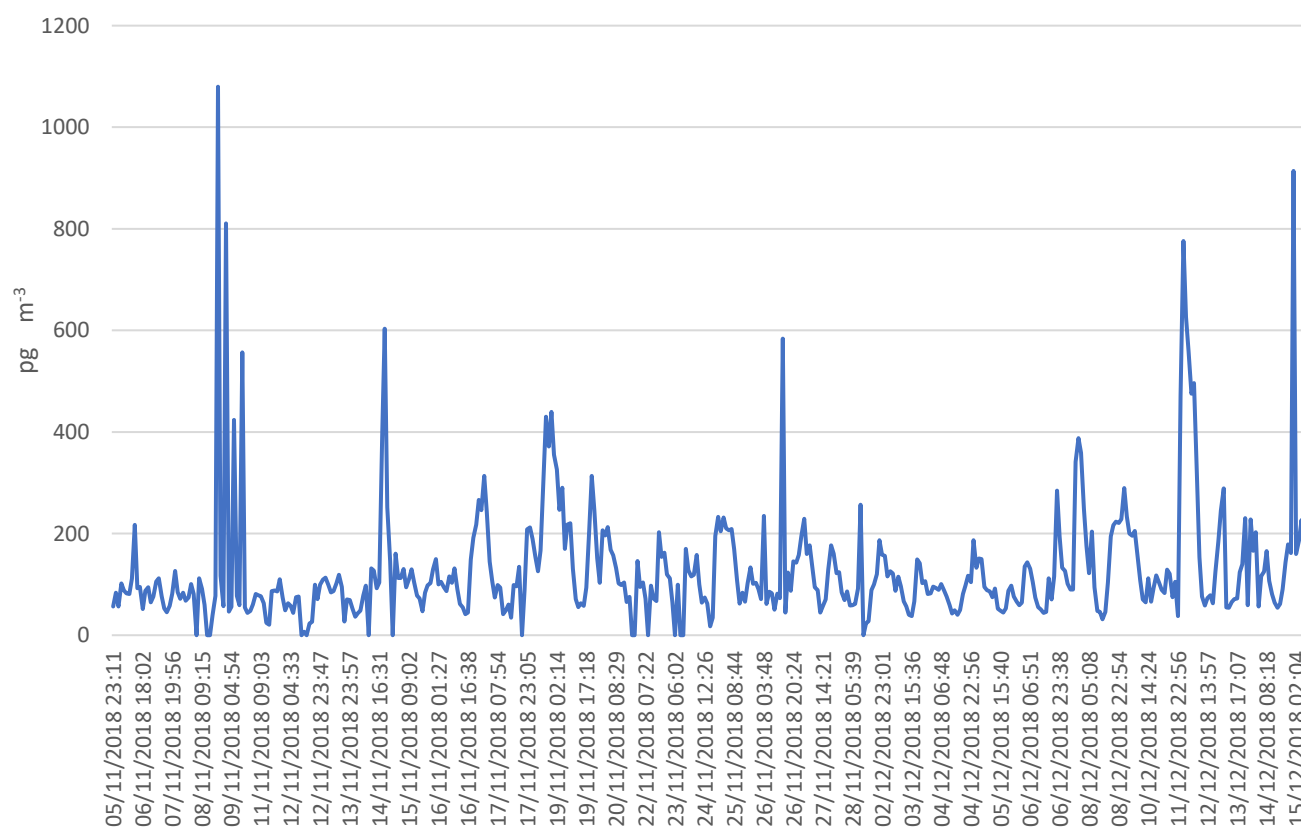


Figura 28. Serie de tiempo del reteno, marcador de la quema de biomasa de madera suave, determinados con resolución horaria.

Las medianas de la suma de HAP carcinógenos mostradas en la **figura 29** presentaron dos máximos, el primero entre 7:00 y 8:00 h, mientras que el segundo ocurrió entre 21:00 y 22:00 h ($p=0.0007$).

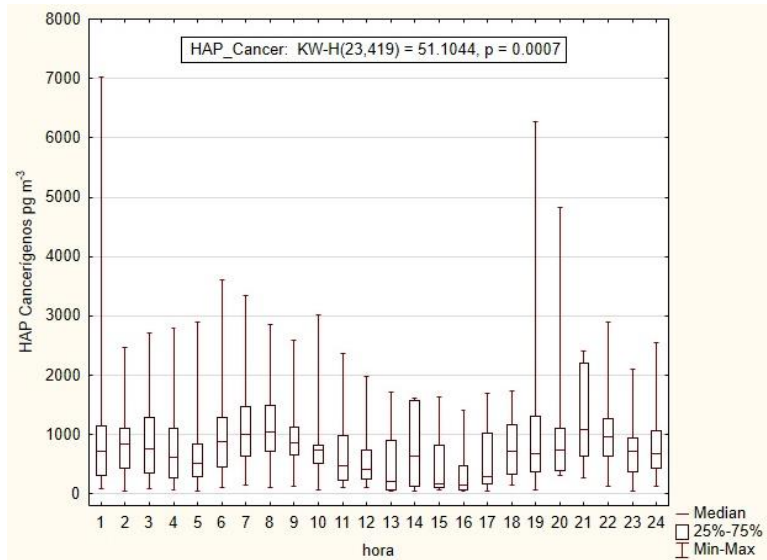


Figura 29. Comportamiento horario de HAP carcinógenos (*BaA*, *Cris* + *BbF* + *BkF* + *BjF* + *BaP* + *I123cdP*) durante el periodo noviembre-diciembre 2018 al Suroeste de la Ciudad de México, analizados por TAG-CG-EM (KW, $p=0.0007$), $N=419$.

Por el contrario, las mayores concentraciones del Ret se observaron en el periodo nocturno, con máximos alrededor de las 2:00 h, 21:00 h y 22:00 h ($p<0.05$). Las **figuras 28** y **30** sugieren que la quema de biomasa es una importante fuente de $PM_{2.5}$ a la Ciudad de México y que, además, es una actividad recurrente y controlada, probablemente empleada para calentar hogares en los alrededores del sitio de muestreo.

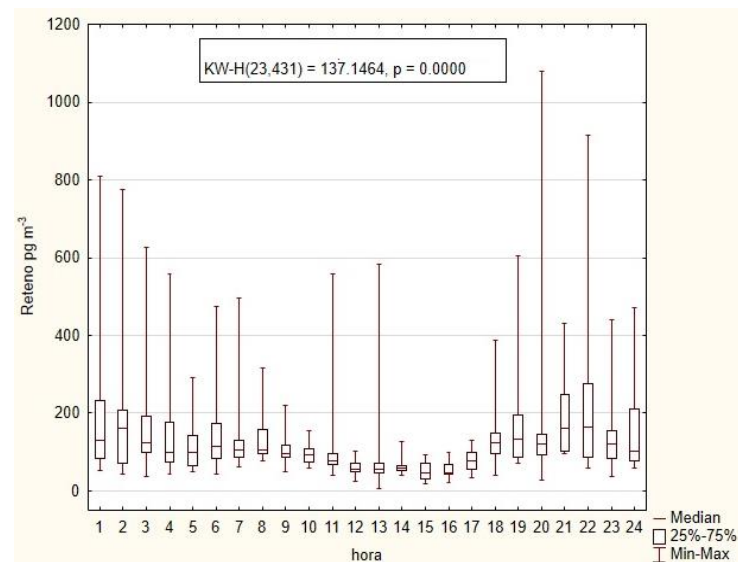


Figura 30. Comportamiento horario de reteno durante el periodo noviembre-diciembre 2018 al Suroeste de la Ciudad de México, analizados por TAG-CG-EM (KW, $p=0.0000$), $N=431$.

II Fuentes de emisión de HAP

IIa Tasas entre HAP para diagnóstico de fuentes

Las tasas de diagnóstico se han empleado para identificar fuentes de emisión de contaminantes mediante la relación de pares de especies que suelen provenir de la misma fuente (Ravindra *et al.* 2008). Los HAP siempre se emiten como mezclas complejas y sus relaciones de concentración relativa se consideran (a menudo como una guía) características de una fuente específica de emisión. La mayoría de las relaciones de diagnóstico implican pares de HAP con la misma masa molar y propiedades fisicoquímicas similares (Mackay *et al.* 2006). Aunque existe crítica a las tasas de diagnóstico debido a que algunos HAP no son estables y pueden fotodegradarse durante el muestreo (Zhang *et al.* 2005, Galarneau 2008, Katsoyiannis y Breivik 2014); la herramienta es útil para identificar su origen. La **figura 31** muestra la relación $I123cdP/(I123cdP+BghiP)$ vs $Flt/(Flt+Pir)$. El $I123cdP$ y el $BghiP$ se emiten por motores de vehículos a gasolina a diferencia de Flt y Pir que provienen de motores de vehículos a diesel (Ravindra *et al.* 2006a,b). Valores de $I123cdP/(I123cdP+BghiP) > 0.2$ y de $Flt/(Flt+Pir) > 0.4$, están relacionados con procesos pirogénicos. Valores menores que 0.2 y 0.4 respectivamente, estarán asociados a procesos petrogénicos (Valle-Hernández 2014, Yunker *et al.* 2002).

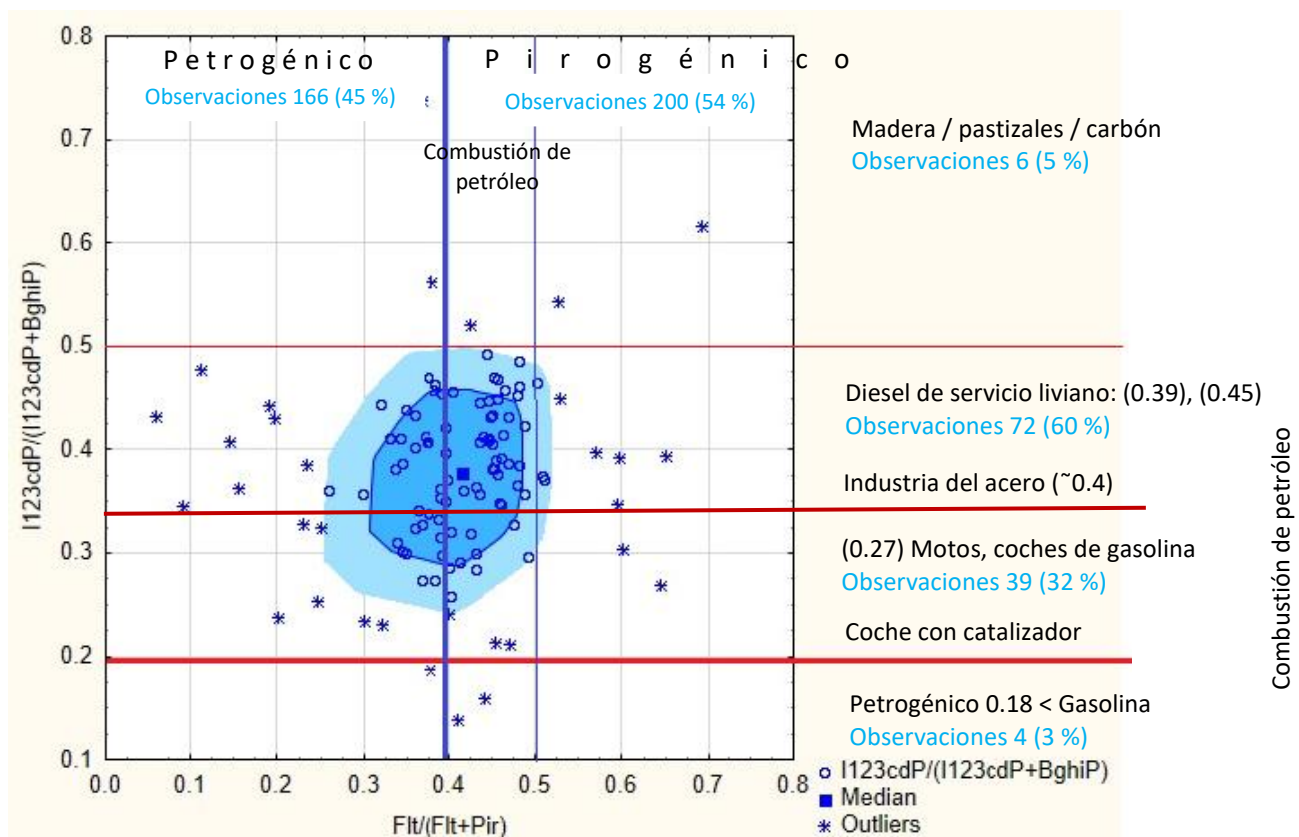


Figura 31. Valores de tasas de diagnóstico (círculos azules) relacionadas con fuentes petrogénicas y pirogénicas. Valores de referencia (líneas rojas y azules) de acuerdo a Yunker *et al.* (2002), Valle-Hernández (2014) y Amador-Muñoz *et al.* (2020). N= 252.

La relación $Flt/(Flt+Pir)$ sugiere que el 45 % de las tasas se asociaron con procesos petrogénicos vinculados principalmente con emisiones evaporativas, mientras que el 54% restante se relacionaron con mecanismos pirogénicos. Por otra parte, la relación $I123cdP/(I123cdP+BghiP)$ sugirió que el 60 % de HAP se originaron por la combustión de diesel o de la industria del acero. Sin embargo, debido a que este tipo de industria no está presente en Ciudad de México, la quema de diesel fue la fuente dominante. La segunda fuente más abundante fue la combustión de gasolina con el 32 % del total de los valores de las tasas de diagnóstico. Se conoce que las emisiones de HAP dependen de diversos factores, como el tipo de motor, el tipo de combustible, los aditivos del propio combustible y la presencia o ausencia de convertidores catalíticos (Cecinato *et al.* 2014). La evaporación de gasolina y quema de biomasa también contribuyeron con la generación de éstos HAP al ambiente ($\leq 5\%$).

Como se ha mencionado, las emisiones por la combustión de biomasa se identificaron durante todo el periodo de muestreo (388 observaciones). Amador-Muñoz *et al.* (2020) propusieron las relaciones $Ret/(Ret+Cris)$ vs $Ret/(Ret+Trif)$ para asignar el dominio de la fuente por quema de madera o vehicular. Valores de $Ret/(Ret+Cris) > 0.45$ y $Ret/(Ret+Trif) > 0.65$ fueron relacionados específicamente con quema de biomasa suave, mientras que tasas inferiores, se relacionaron con emisiones vehiculares. La **figura 32** muestra la distribución de las tasas durante el día (círculos amarillos) y la noche (círculos azules). El 39 % de las tasas se encontraron en el cuadrante superior derecho, con la menor concentración de Cris y Trif, y, por lo tanto, mayor concentración de Ret. Este resultado sugirió el dominio de emisiones por la combustión de madera principalmente durante el periodo nocturno. De acuerdo con su rosa de viento, se originaron del suroeste respecto al sitio de muestreo. Las tasas en los cuadrantes superior izquierdo e inferior derecho, también se originaron del suroeste de la Ciudad de México, principalmente. El número de observaciones durante el día en estos cuadrantes fueron 11 y 31, respectivamente, mientras que en la noche 12 y 13, respectivamente. El cuadrante inferior derecho, además sugirió un origen del este, oeste y sureste al sitio de colecta. En estos dos cuadrantes también fue claro el aporte de la quema de biomasa suave aunado con el aporte de la combustión vehicular por la presencia de Cris y Trif. Contrario al dominio de las emisiones por la quema de biomasa, fueron las mediciones ubicadas en el cuadrante inferior izquierdo. El 44 % de las tasas se ubicaron en este cuadrante, particularmente durante el periodo diurno y con origen del noreste al sitio de muestreo donde se encuentran avenidas vehiculares, casas habitación y comercio en general. Las tasas evidenciaron que la influencia vehicular incrementó las concentraciones de Cris y Trif.

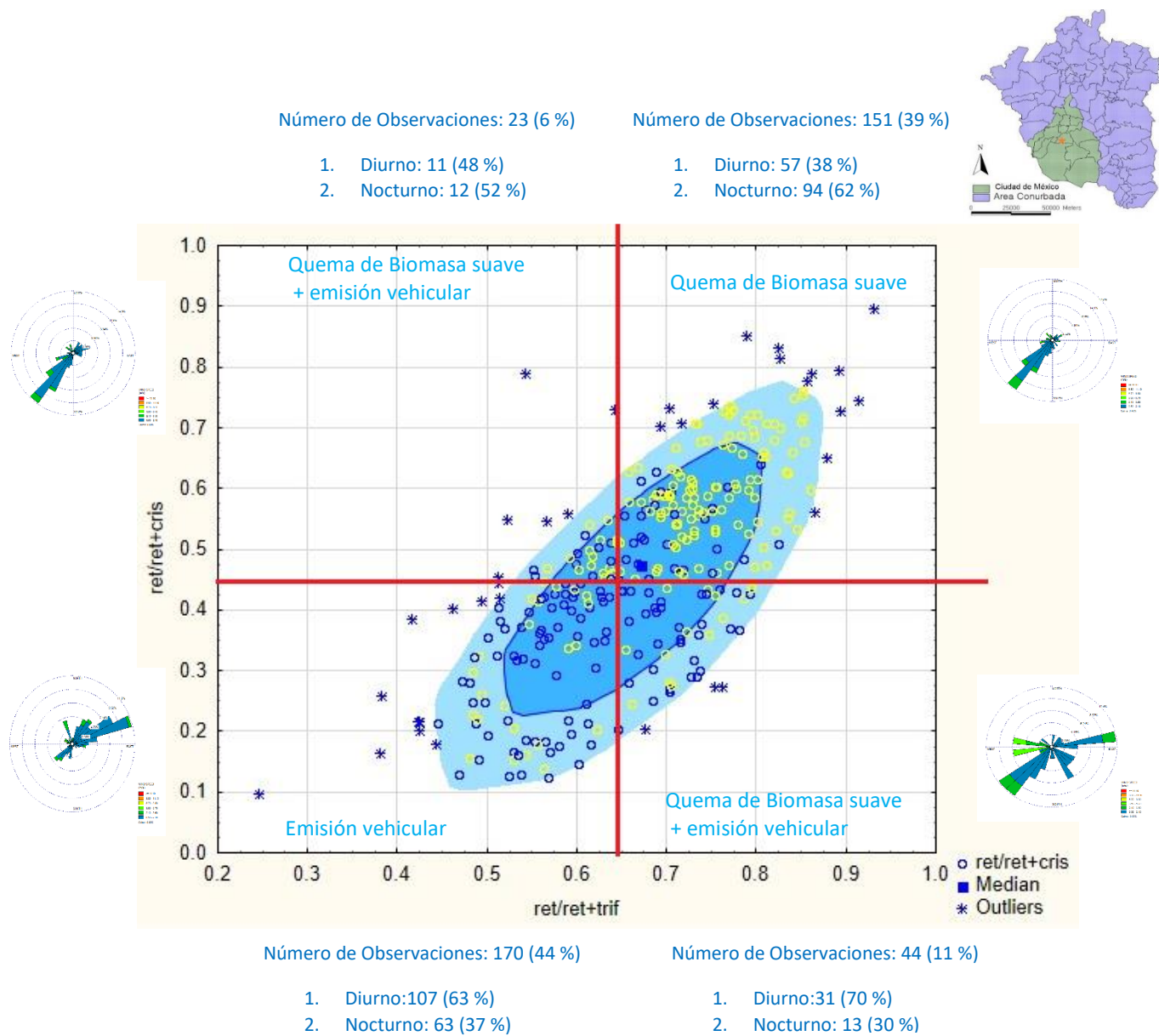


Figura 32. Tasas entre HAP para diagnóstico de fuentes por quema de biomasa suave y vehiculares. Valores de referencia (líneas rojas) de acuerdo con Amador-Muñoz *et al.* (2020). Valores de tasas en el periodo diurno (círculos azules), nocturno (círculos amarillos). N = 388.

Tabla XX. Tasas de diagnóstico entre marcadores de HAP para la identificación de fuentes. En rojo se muestran los valores que empatan con los valores de las referencias.

Relación de HAP	Mediana	Promedio ± DE	Tasa de referencia	Fuente de emisión sugerida	Referencia		
I123cdP/(I123cdP+BghiP)	0.38	0.38±0.09	0.37	Diesel	Ströher <i>et al.</i> (2007)		
			0.33	Diesel	Valle-Hernández (2014)		
			0.2-0.5	Quema de combustibles petrogénicos	Yunker <i>et al.</i> (2002)		
			< 0.2	Petrogénico	Yunker <i>et al.</i> (2002)		
			>0.5	Combustión de pastizales, madera y carbón	Yunker <i>et al.</i> (2002)		
Flt/(Flt+Pir)	0.42	0.40±0.14	<0.5	Emisiones de gasolina	Tobiszewski y Namieśnik (2012)		
			>0.5	Emisiones de diesel			
BaA/(BaA+Cris)	0.44	0.44±0.07	>0.35	Emisiones vehiculares	Tobiszewski y Namieśnik (2012)		
			0.20-0.35	Combustión gasolina			
			<0.20	Petrogénico			
BaP/(BaP+BeP)	0.52	0.54±0.11	~0.5	Emisiones frescas	Tobiszewski y Namieśnik (2012)		
			Diurno	0.55±0.12			
			Nocturno	0.54±0.11		<0.5	Fotólisis
BaP/I123cdP	1.14	1.26±0.58	1.0	Diesel	Sicre <i>et al.</i> (1987)		
			Diurno	1.22±0.56			
			Nocturno	1.28±0.58	<1.0	Foto oxidación	Nielsen (1988)
Ret/(Ret+Cris)	0.47	0.47±0.16			Amador-Muñoz <i>et al.</i> (2020)		
			Diurno	0.42±0.16		>0.45	Quema de biomasa
			Nocturno	0.51±0.15			
Ret/(Ret+Trif)	0.69	0.67±0.11			Amador-Muñoz <i>et al.</i> (2020)		
			Diurno	0.63±0.10		>0.65	Quema de biomasa
			Nocturno	0.71		0.70±0.11	

Las principales fuentes de emisión de HAP de origen fósil y antropogénico en el suroeste de la Ciudad de México, fueron la quema de gasolina y diesel, mientras que, de origen biogénico, fue la quema de

biomasa, sobre todo generadas durante el periodo nocturno. Por otra parte, la relación $BaP/(BaP+BeP)$ sugirió emisiones frescas circundantes al sitio de colecta. Esta observación también se puede apreciar en la relación $BaP/I123cdP$. El $I123cdP$ es un HAP foto-estable (Nielsen 1984), mientras que el BaP es uno inestable y muy reactivo (Nielsen 1988). Cuando $BaP/I123cdP > 1$, sugiere ausencia de fotodegradación, mientras que valores < 1 , indica fotodegradación. En este estudio, el promedio de la tasa entre $BaP/I123cdP$ fue 1.26 ± 0.58 durante todo el periodo de muestreo. Valores similares se obtuvieron durante el periodo diurno y nocturno, lo que sugirió ausencia de reacciones de fotooxidación y presencia de emisiones frescas (Tabla XX).

IIb Retrotrayectorias de HAP

Generalmente el uso de retrotrayectorias se emplea para identificar fuentes regionales (transporte a gran escala), dispersión y depósito de contaminantes. En este estudio se consideró que los contaminantes orgánicos asociados a $PM_{2.5}$ tienen origen local, por lo tanto, el empleo de las retrotrayectorias fue sólo una herramienta complementaria para describir el posible origen de los contaminantes identificados.

La **figura 33** muestra la retrotrayectoria del 9 de diciembre de 2018 a las 7:00 h (seleccionada al azar del segundo periodo con altas concentraciones de HAP carcinógenos), mostró origen tanto del suroeste como del noreste al sitio de muestreo.

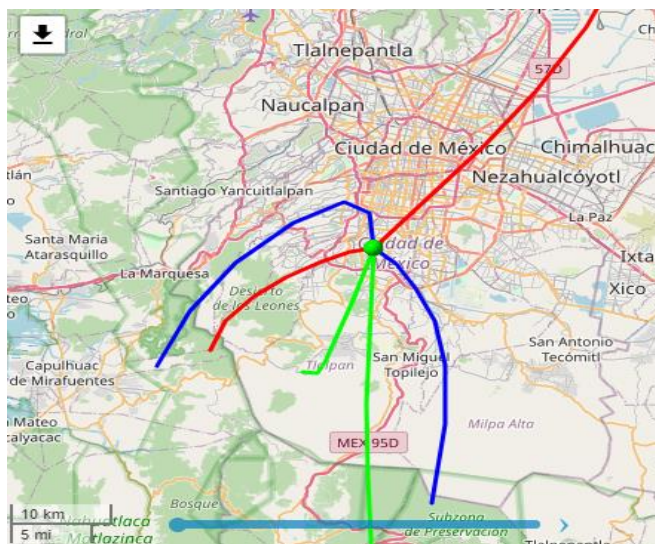


Figura 33. Retrotrayectorias del origen de HAP cancerígenos día 9 diciembre 2018, 7:00 h. Las retrotrayectorias se obtuvieron a 200 m (línea verde), 500 m (línea azul) y 1000 m (línea roja) con 6 h previas.

Se consideraron algunos eventos por la quema de biomasa, las retrotrayectorias los días 14 (19:00 h), 16 (22:00 h) y 17 (3:00 h) de noviembre de 2018, seleccionados por las elevadas concentraciones de Ret. El día 14 de noviembre mostró altas concentraciones de Ret y HAP cancerígenos. Las retrotrayectorias mostraron origen del noroeste y suroeste al sitio de muestreo, como lo establecido previamente. En cambio, las **figuras 34b** y **34c** muestran las retrotrayectorias de los días 16 y 17 de noviembre. En esta ocasión en ausencia de altas concentraciones de HAP cancerígenos. Los resultados sugirieron origen principalmente del suroeste al sitio de muestreo (probablemente de la zona del Ajusco). Las retrotrayectorias coinciden con la rosa de vientos de la **figura 32** asociada con la tasa de diagnóstico de la quema de biomasa.

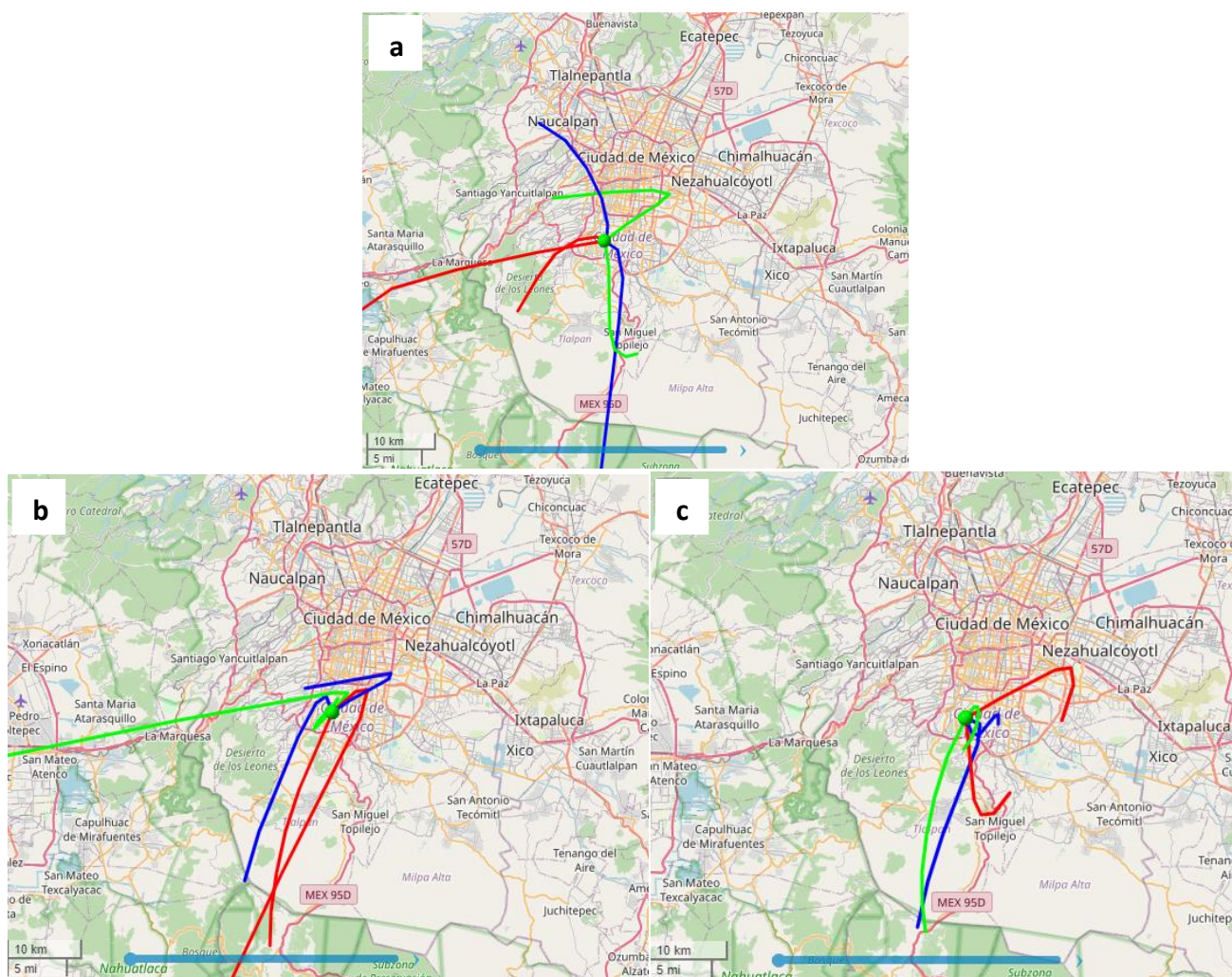


Figura 34 a. Retrotrayectorias del origen de la quema de biomasa del día 14 nov 2018, 19:00 h; **b.** retrotrayectorias del día 16 nov 2018, 22:00 h y **c.** retrotrayectorias del día 17 nov 2018, 3:00 h. Las retrotrayectorias se obtuvieron a 200 m (línea verde), 500 m (línea azul) y 1000 m (línea roja) con 6 h previas.

6.2.2.2 oxi-Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (oxi-HAP)

La **tabla BII**, en el material suplementario, muestra las métricas de las concentraciones de los oxi-HAP durante el periodo de estudio. El orden de magnitud de las concentraciones fue semejante a la de los HAP. Las medianas de las concentraciones de la suma de oxi-HAP varió entre 25 y 6301 pg m^{-3} . Los oxi-HAP más abundantes fueron (mediana): AntQona (317 pg m^{-3}), Bfona (268 pg m^{-3}) y 5,12-Nafona (166 pg m^{-3}), representando 40, 34 y 20 % de las concentraciones totales de los oxi-HAP analizados, respectivamente. Albinet *et al.* (2008) informaron que los oxi-HAP se encuentran asociados a las partículas atmosféricas en función de su peso molecular (presión de vapor) y la temporada de muestreo. Los compuestos que tienen peso molecular $< 202 \text{ g mol}^{-1}$ están principalmente distribuidos en la fase gas ($>50\%$) mientras que los que contienen más de 4 anillos aromáticos están asociados principalmente con la fase particulada ($>90\%$). En temporadas de invierno, los oxi-HAP claramente tienen mayor tendencia a absorberse sobre las partículas ($>95\%$) si el peso molar excede los 200 g mol^{-1} (Albinet *et al.* 2008). Los efectos estacionales desempeñan un papel importante en la partición gas/partículas de estas especies. El incremento de las concentraciones de oxi-HAP en las $\text{PM}_{2.5}$ durante la temporada secas frías (invierno) puede influir en los efectos adversos sobre la salud humana particularmente porque las $\text{PM}_{2.5}$ alcanzan las zonas inferiores del sistema respiratorio. De los oxi-HAP analizados en este estudio, sólo la AntQona está clasificada por la IARC (2013) en el grupo 2B como posible carcinógeno en humanos.

I Serie de tiempo y variación horaria de oxi-HAP

La **figura 35** muestra la serie de tiempo de la suma de oxi-HAP. Al igual que los HAP, se observaron dos periodos, el primero comprendido entre el 5 de noviembre al 7 de diciembre de 2018, donde las concentraciones de oxi-HAP fueron inferiores a 3000 pg m^{-3} , mientras que el segundo periodo entre el 8 y el 15 de diciembre de 2018, las concentraciones incrementaron hasta 6300 pg m^{-3} . La **tabla XXI**, muestra las métricas de las concentraciones de oxi-HAP en ambos periodos. Similar a los HAP, el incremento de las concentraciones de oxi-HAP en la época de secas frías (noviembre-enero) ocurre a medida que la altura de la capa de mezcla se contrae.

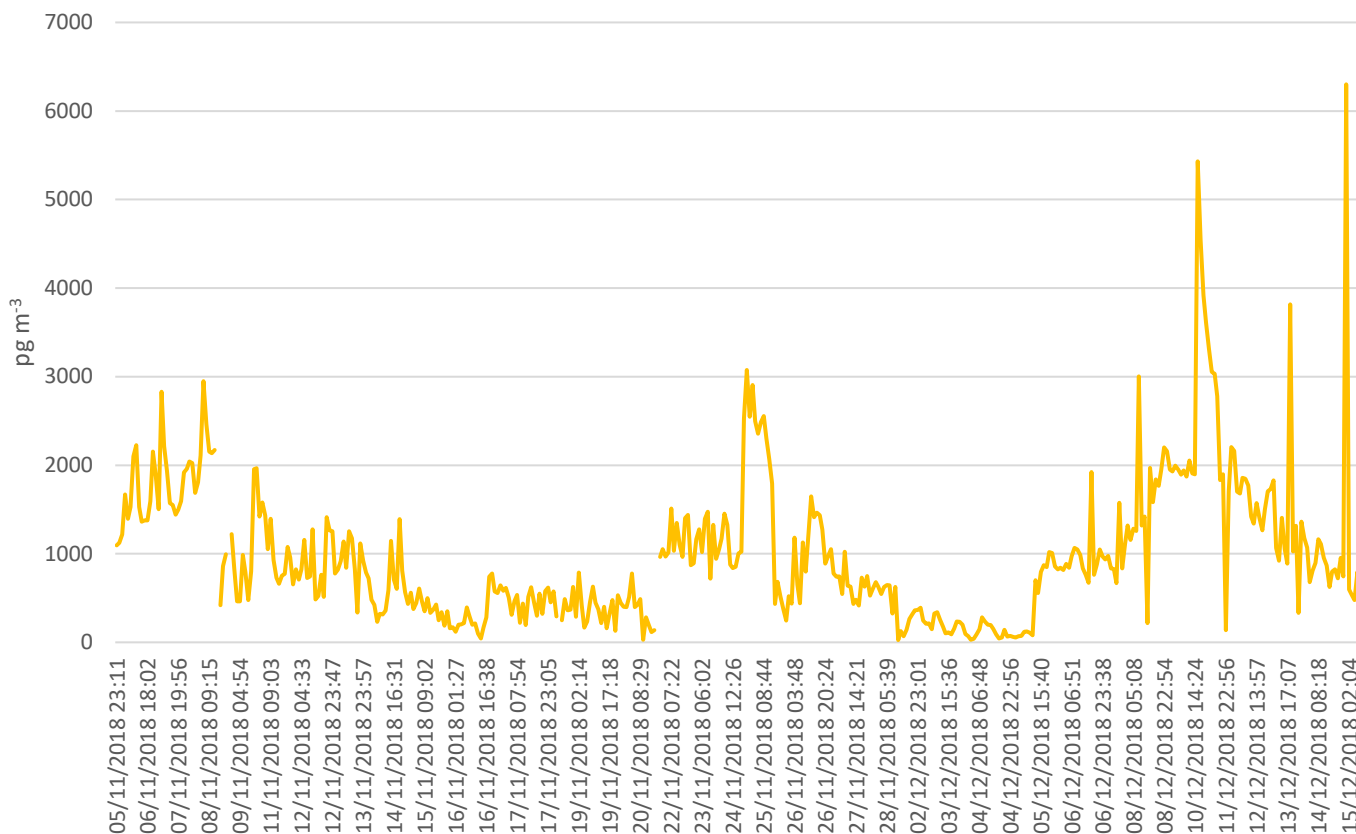


Figura 35. Serie de tiempo de la suma de oxi-HAP determinados con resolución horaria.

Tabla XXI. Promedios (Prom), desviaciones estándar (DE), medianas (Med), mínimos (Min) y máximos (Max) de los oxi-HAP en PM_{2.5} durante noviembre-diciembre 2018. Unidades en pg m⁻³.

oxi-HAP	Noviembre 5 a diciembre 7				Diciembre 8 a 15			
	Prom	DE	Max	Med	Prom	DE	Max	Med
Benzofenona	396	235	1152	237	461	295	1822	390
9-Fluorenona	65	57	218	44	274	289	2651	231
1-Fenalenona	84	98	712	50	164	67	380	152
9,10-Antraquinona	475	374	1698	366	325	315	1827	257
Benzantrona	114	70	400	99	239	120	678	213
5,12 Naftacenquinona	61	40	108	40	192	98	649	173
1,2-Benzantroquinona	122	70	202	90	173	133	776	134
Suma de Oxi-HAP	806	621	3074	652	1614	1044	6301	1405

Se detectaron sistemáticamente 5 de los 7 oxi-HAP analizados. Las excepciones fueron 5,12-Nafona y 1,2-Bztona. Las **figuras 36 a, b y c** muestran las variaciones horarias de tres oxi-HAP (1-Fenna, AntQona, Bzona) tomados como ejemplo. Las variaciones del resto de los oxi-HAP se muestran en el **ANEXO C**. Las

medianas de las concentraciones a lo largo del día no fueron significativamente diferentes ($p > 0.05$) para todos los oxi-HAP. Sin embargo, la 1-Fenna presentó máximo a las 7:00 h (**Figura 36a**), la AntQona mostró máximo a las 9:00 h (**Figura 36b**), mientras que la Bzona mostró comportamiento particular, con el primer máximo a las 8:00 h, el segundo a las 13:00 h y el tercero a las 21:00 h (**Figura 36c**). Es interesante el comportamiento presentado por la Bzona, que puede ser contaminante primario emitido a las 8:00 h y 21:00 h, o de origen secundario formado y observado las 13:00 h. Las distintas variaciones horarias entre los oxi-HAP sugirieron diferentes fuentes de origen y/o procesos de formación.

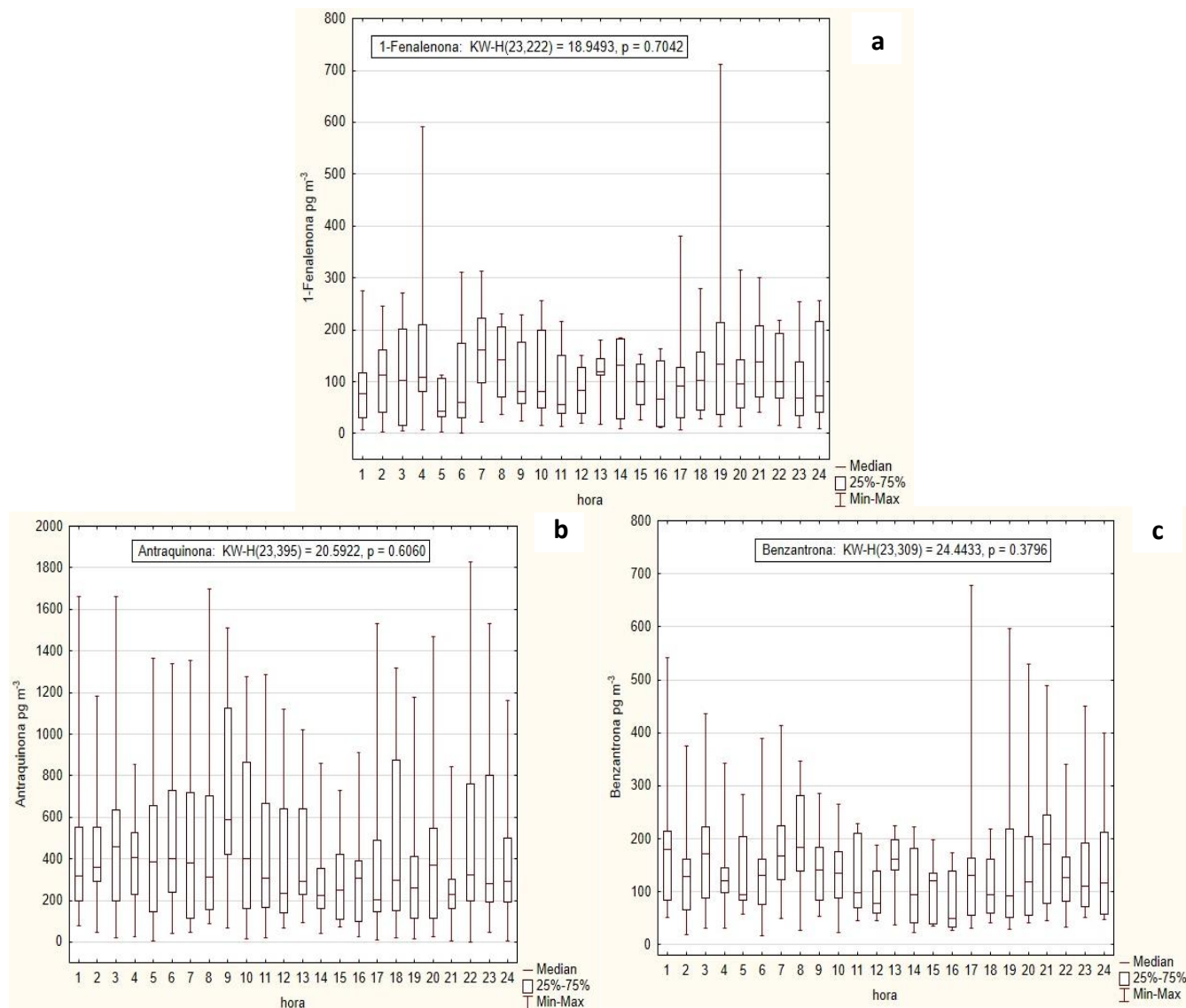


Figura 36. Comportamiento horario de **a.** 1-fenalenona, N=222, **b.** antraquinona, N= 395 y **c.** benzantrona, N=309; durante el periodo noviembre-diciembre 2018 al Suroeste de la Ciudad de México, analizados por TAG-CG-EM.

II Fuentes de emisión de oxi-HAP

IIa Asociaciones entre oxi-HAP y HAP

Se llevaron a cabo asociaciones entre los oxi-HAP y HAP. Se observaron correlaciones significativas ($p < 0.05$) entre la Bzona, Pir, BbF y Ret tanto en el periodo diurno como nocturno. Correlaciones entre Bzona vs Pir (0.60) (**Figura 37a**), Bzona vs BbF (0.83) (**Figura 37b**) y Bzona vs Ret (0.50) (**Figura 37c**). Lo que sugirió que la benzofenona proviene de emisiones vehiculares de diesel, gasolina y quema de biomasa. Con excepción de la AntQona, el resto de los oxi-HAP mostraron correlación con HAP marcadores de fuentes específicas, sugiriendo similares fuentes que los HAP. El **ANEXO C** muestra más ejemplos de correlación entre los HAP y oxi-HAP.

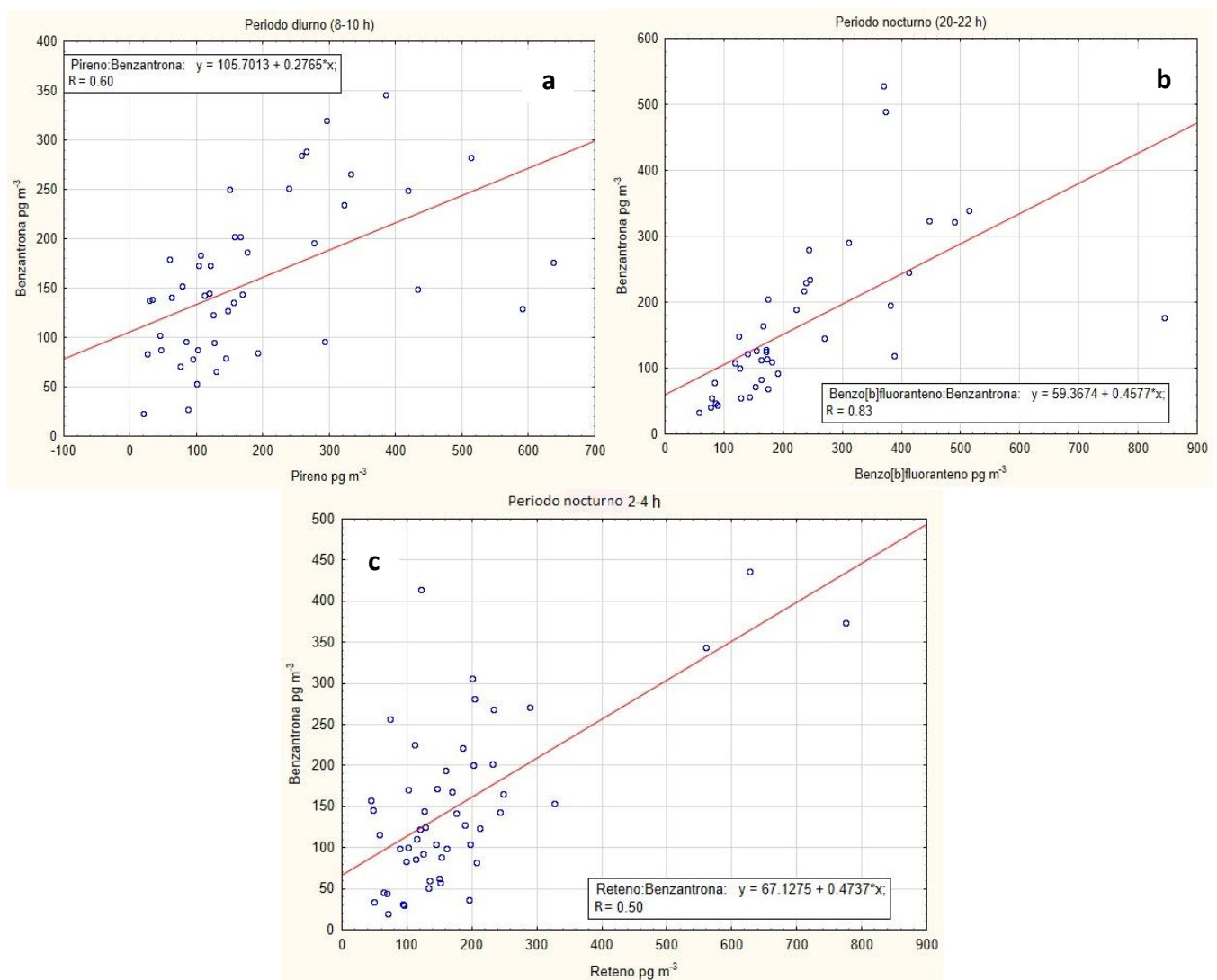


Figura 37. Correlación entre benzantrona vs **a.** pireno (8:00-10:00 h), **b.** benzo[b]fluoranteno (20:00-22:00 h) y **c.** reteno (2:00-4:00 h). Valores de coeficientes de correlación de Spearman ($p < 0.05$).

La ausencia de correlación entre la AntQona con los HAP marcadores de gasolina y diesel sugirieron que su origen no fue vehicular y tampoco producto de la quema de biomasa (**Figuras 38a, b y c**). Los HAP<228 g mol⁻¹ son más susceptibles a la reacción con radicales reactivos en fase gaseosa, la amplia deslocalización electrónica de los HAP les permite absorber la luz solar, de modo que la irradiación en condiciones atmosféricas puede conducir a la fotooxidación (Vione *et al.* 2006, Walgraeve *et al.* 2010). Se ha observado que la AntQona es un producto de la oxidación del antraceno con ·OH durante el día y/o con ·NO₃ durante la noche. La **figura 38d** ilustra la correlación positiva y significativa entre AntQona y antraceno (R=0.41, p<0.05) durante el periodo nocturno, mientras que, en el periodo diurno, la asociación no fue significativa (R= -0.12, p>0.05), sugiriendo que la química nocturna por ·NO₃, podría dirigir la reacción de la formación de la AntQona. La **figura C3** del **ANEXO C** ilustra las variaciones horarias de Ant y AntQona. Sin embargo, son necesarias más observaciones para confirmar esta asociación, porque el Ant se encuentra principalmente en estado gaseoso y en este trabajo, las mediciones del TAG-CG-EM sólo consideraron la fase particulada.

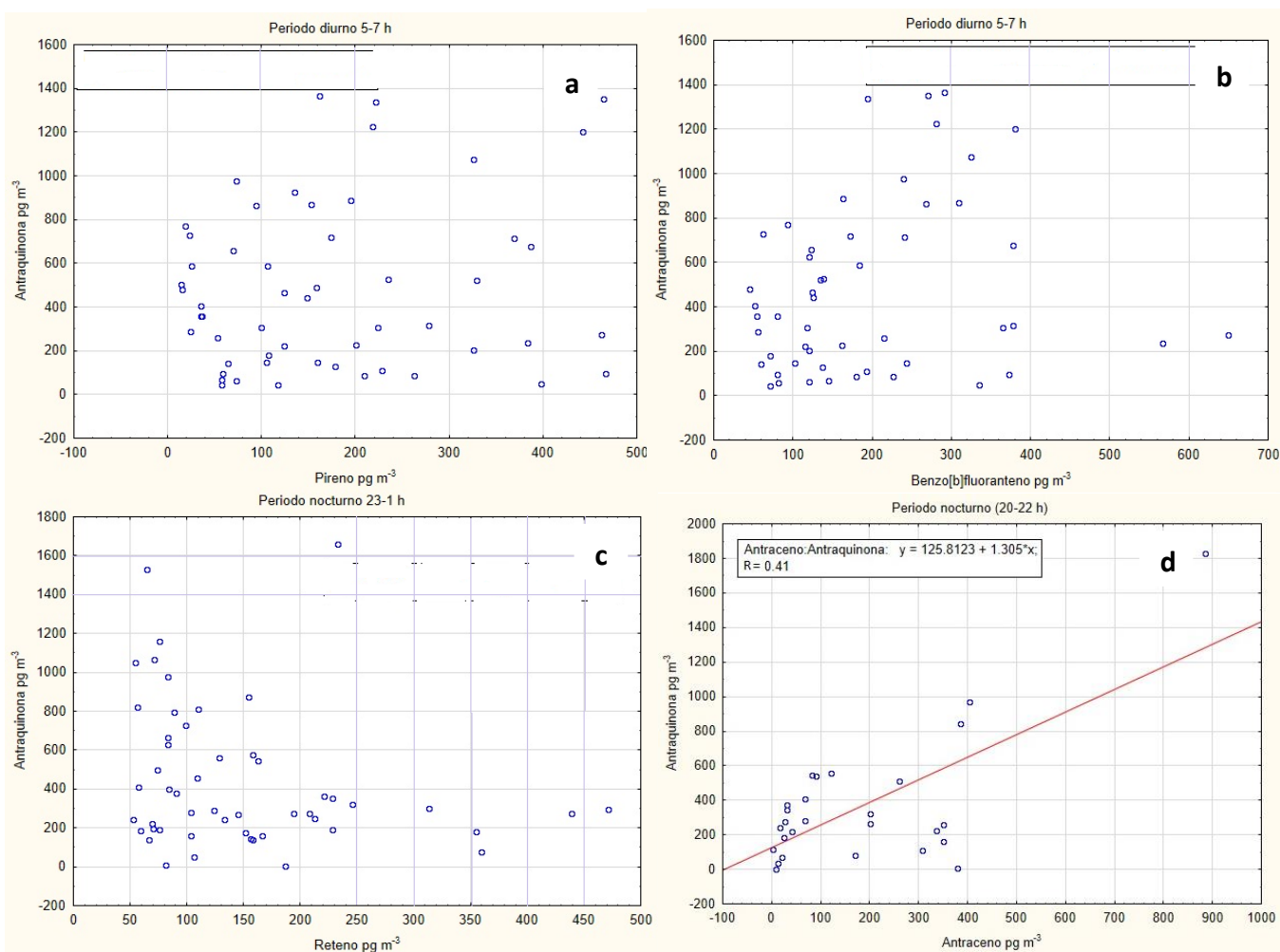


Figura 38. Correlación entre antraquinona vs **a.** pireno (5:00 a 7:00 h), **b.** benzo[b]fluoranteno (5:00 a 7:00 h), **c.** reteno (23:00-1:00 h) y **d.** antraceno (20:00 a 22:00 h), valor de coeficiente de correlación de Spearman (p<0.05).

IIb Tasas entre oxi-HAP y HAP

Las tasas entre oxi-HAP y su HAP precursor puede proporcionar evidencia de las reacciones fotoquímicas sobre los HAP (Reisen y Arey 2005). Entre mayor sea la tasa, mayor probabilidad de degradación fotoquímica existe del HAP precursor. Se calcularon tres tasas (**Tabla XXII**), 9-Fnona, AntQona y 1,2-Bztona debido a que los precursores de estas especies se identificaron y cuantificaron en este estudio. Durante el periodo de muestreo, la mediana de la tasa entre AntQona/Ant fue la más alta (5.95) con respecto a las tasas 9-Fnona/Fno (0.96) y 1,2-Bztona/BaA (0.51). Lo que sugirió oxidación de la Ant, pero no de Fno ni de BaA. El valor de la tasa entre AntQona/Ant fue mayor en el periodo nocturno (6.27) con respecto al periodo diurno (5.58) ($p=0.0342$), lo que sugirió que el Ant fue oxidado a AntQona principalmente durante el periodo nocturno como se mostró en la **figura 38d**.

Tabla XXII. Tasas de diagnóstico entre oxi-HAP/HAP precursor.

Tasas oxi-HAP/HAP	Mediana (P10-P90)	Promedio \pm DE
9-Fnona/Fno		
Total	0.96 (0.20-2.80)	1.72 \pm 0.33
Diurno	0.94 (0.26-3.44)	2.12 \pm 0.20
Nocturno	0.99 (0.20-2.25)	1.25 \pm 0.44
AntQona/Ant		
Total	5.95 (0.32-22.87)	10.90 \pm 2.67
Diurno	5.58 (0.30-15.90)	9.83 \pm 1.63
Nocturno	6.27 (0.46-20.90)	11.97 \pm 2.78
1,2-Bztona/BaA		
Total	0.51 (0.19-1.23)	0.68 \pm 0.08
Diurno	0.39 (0.17-0.75)	0.51 \pm 0.22
Nocturno	0.59 (0.25-1.70)	0.82 \pm 0.30

P10 – Percentil 10, P90 – Percentil 90, DE – Desviación estándar.

IIc Retrotrayectorias de oxi-HAP

Se obtuvieron las retrotrayectorias del 10 de diciembre a las 17:00 h (**Figura 39**), donde se observó incremento de la concentración de los oxi-HAP en el segundo periodo. Los resultados sugirieron un origen disperso de las emisiones de los oxi-HAP, influenciado por el transporte de partículas provenientes del norte de la ciudad donde se localizan zonas industriales y un gran flujo de vehículos de transporte de carga; así como del sur en el que predominan zonas residenciales con influencia de emisiones de vehículos particulares de gasolina y diesel.

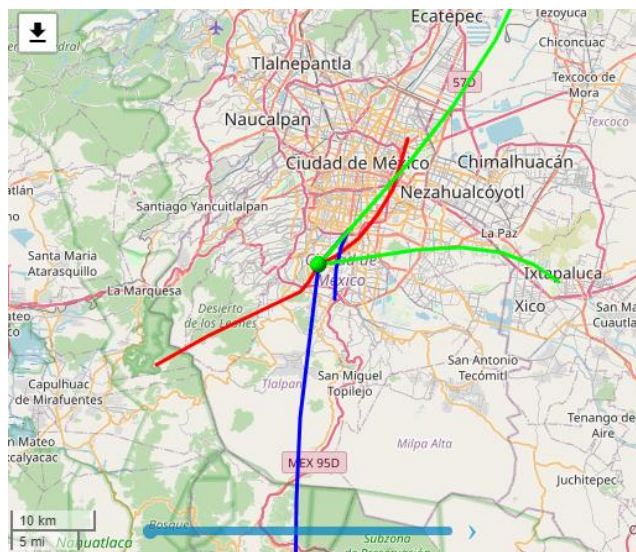


Figura 39. Retrotraectorias de oxi-HAP el 10 dic 2018, 17:00 h. Las retrotraectorias se obtuvieron a 200 m (línea verde), 500 m (línea azul) y 1000 m (línea roja) con 6 h previas.

6.2.2.3 n-alcános

Se encontraron 26 de los 28 n-alcános analizados durante noviembre-diciembre del 2018. C_{38} y C_{40} no se encontraron. Todos los compuestos de la familia de n-alcános fueron abundantes y frecuentes excepto C_{36} , C_{37} y C_{39} , donde sólo se observaron en 10 mediciones. La **tabla BIII**, en el material suplementario, muestra los promedios, las desviaciones estándar, las medianas, los mínimos y los máximos de las concentraciones de los n-alcános. Las medianas de la concentración total de n-alcános osciló entre 0.727 y 235.9 ng m^{-3} . Diversos estudios han descrito que los n-alcános pueden provenir de diferentes fuentes en función del número de carbonos. Los n-alcános $<C_{23}$ se han asociado con fuentes petrogénicas (Sakurai *et al.* 2003). Aquellos con número de carbono entre C_{23} y C_{26} se han relacionado con fuentes antropogénicas y biogénicas (Azevedo *et al.* 1999). Sin embargo, los n-alcános a partir de C_{23} hasta C_{35} se han observado que forman parte de la cera de las plantas vasculares, con predominio de aquellos con número de carbono impar (Simoneit *et al.* 1991). Por ello, en este trabajo se agrupó los n-alcános en: $<C_{23}$, C_{23} - C_{26} y $>C_{26}$. La suma de hidrocarburos $<C_{23}$ varió entre 0.041 y 235.9 ng m^{-3} . La suma de n-alcános entre C_{23} - C_{26} osciló entre 0.039 y 51.3 ng m^{-3} , finalmente; la suma de n-alcános $> C_{26}$ varió entre 0.222 y 117.6 ng m^{-3} .

I Series de tiempo y variación horaria de n-alcános

La **figura 40** ilustra la serie de tiempo de la suma de los n-alcános clasificados en tres grupos. Como se aprecia, los tres grupos de n-alcános presentaron variaciones periódicas durante el muestreo. La suma de n-alcános $<C_{23}$ mostraron variación diferente a la serie de alcános entre C_{23} - C_{26} y $>C_{26}$, estos dos

últimos grupos mostraron variaciones similares. Probablemente los n-alcenos entre C₂₃-C₂₆ también se emitan por fuentes biogénicas sugerido por Simoneit *et al.* (1991).

Las concentraciones de la suma de n-alcenos <C₂₃ fueron más abundantes respecto a las concentraciones de alcanos entre C₂₃-C₂₆ y >C₂₆. Contrario al comportamiento de los HAP y oxi-HAP, se observó que las concentraciones de los tres grupos de n-alcenos no presentaron diferencias significativas en ambos periodos (**Tabla XXIII**).

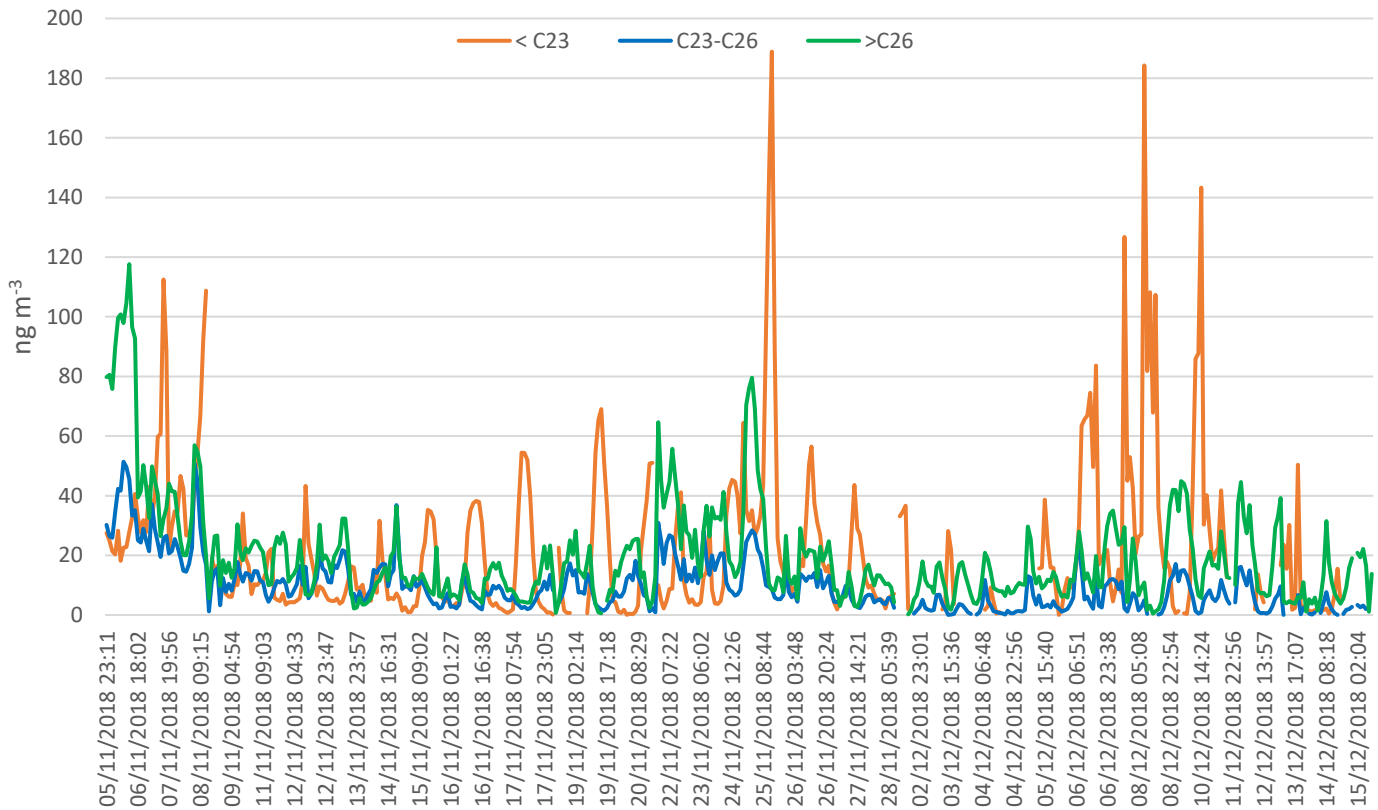


Figura 40. Serie de tiempo de n-alcenos determinados con resolución horaria.

Tabla XXIII. Promedios (Prom), desviaciones estándar (DE), medianas (Med), mínimos (Min) y máximos (Max) de n-alcenos en PM_{2.5} durante noviembre-diciembre 2018. Unidades en ng m⁻³.

n-alcenos	Noviembre 5 a diciembre 7				Diciembre 8 a 15			
	Prom	DE	Max	Med	Prom	DE	Max	Med
< C ₂₃	21	24	189	12	32	46	236	17
C ₂₃ -C ₂₆	11	9	51	9	5	5	17	4
> C ₂₆	20	19	118	14	16	13	45	13
Suma de n-alcenos	49	38	206	38	42	39	236	35

La **figura 41a** muestra la variación horaria de n-alcenos $<C_{23}$ determinados en el Suroeste de la Ciudad de México. Las medianas de las concentraciones presentaron el máximo a las 13:00 h ($p=0.0000$). Esta distribución se encuentra aparentemente relacionada con procesos de evaporación de combustibles fósiles, ya que, al aumentar la temperatura durante el día, sus concentraciones también incrementaron. La relación entre n-alcenos y la temperatura se describe en la **sección 6.2.4**. Debido a que esta familia de alcanos se encuentra presente principalmente en fase gas, esta fracción deberá incluirse en estudios futuros. La variación horaria de n-alcenos entre C_{23} - C_{26} (**Figura 41b**), indicó máximos entre 7:00 h y 8:00 h ($p=0.0000$), similar a la de los HAP cancerígenos, probablemente por la quema de combustibles de origen vehicular. Sin embargo, su distribución horaria fue similar a la de n-alcenos $>C_{26}$, de origen biogénico, cuyas concentraciones máximas se presentaron entre 7:00 h y 9:00 h ($p=0.0000$) (**Figura 41c**). Estas observaciones sugirieron que los n-alcenos C_{23} - C_{26} también tienen origen biogénico. Lyu *et al.* (2017) argumentaron que los n-alcenos de origen biogénico en las partículas son producto de la abrasión de las hojas de los árboles.

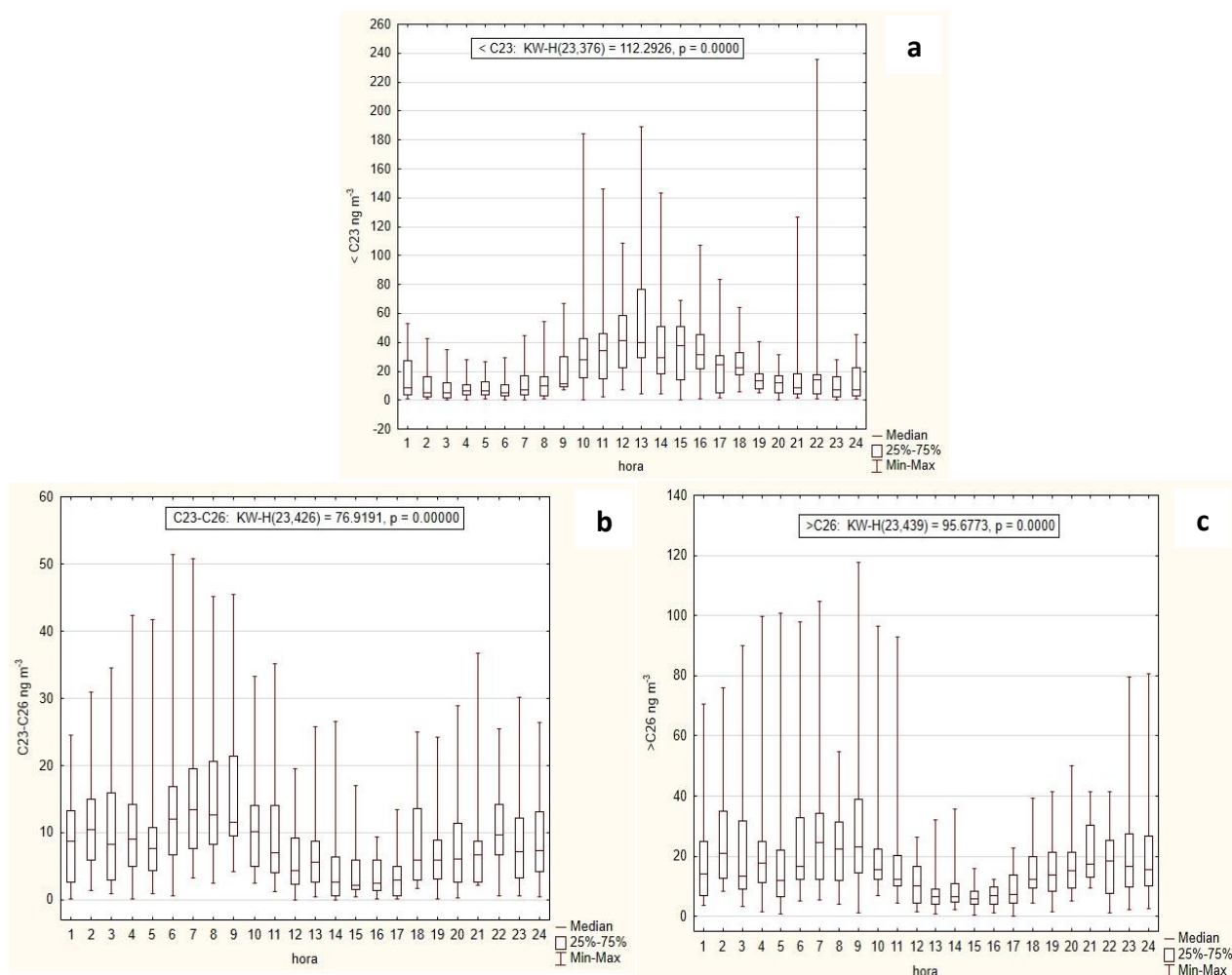


Figura 41 a. Comportamiento horario de n-alcenos $<C_{23}$, (KW, $p=0.0000$), $N=376$. **b.** C_{23} - C_{26} , (KW, $p=0.0000$), $N=426$ y **c.** n-alcenos $>C_{26}$, (KW, $p=0.0000$), $N=439$; durante el periodo noviembre-diciembre 2018 al suroeste de la Ciudad de México, analizados por TAG-CG-EM.

II Fuentes de emisión de n-alcános

IIa Índice Preferente de Carbono (IPC)

Se calcularon valores de IPC de acuerdo con la **ecuación 1**. Los valores de IPC < 1.3 indicará fuentes petrogénicas; valores entre 1.3 y 1.6 sugerirá la combinación de fuentes petrogénicas y biogénicas, mientras que IPC ≥ 1.6 estará relacionado sólo con emisiones biogénicas (Oros y Simoneit 2001). La **figura 42** muestra los valores de los IPC. El 57 % de los valores de IPC se asociaron con fuentes de origen petrogénico. Las emisiones de origen biogénico representaron el 16 %; mientras que el 27 % de los valores fue la combinación de ambas fuentes.

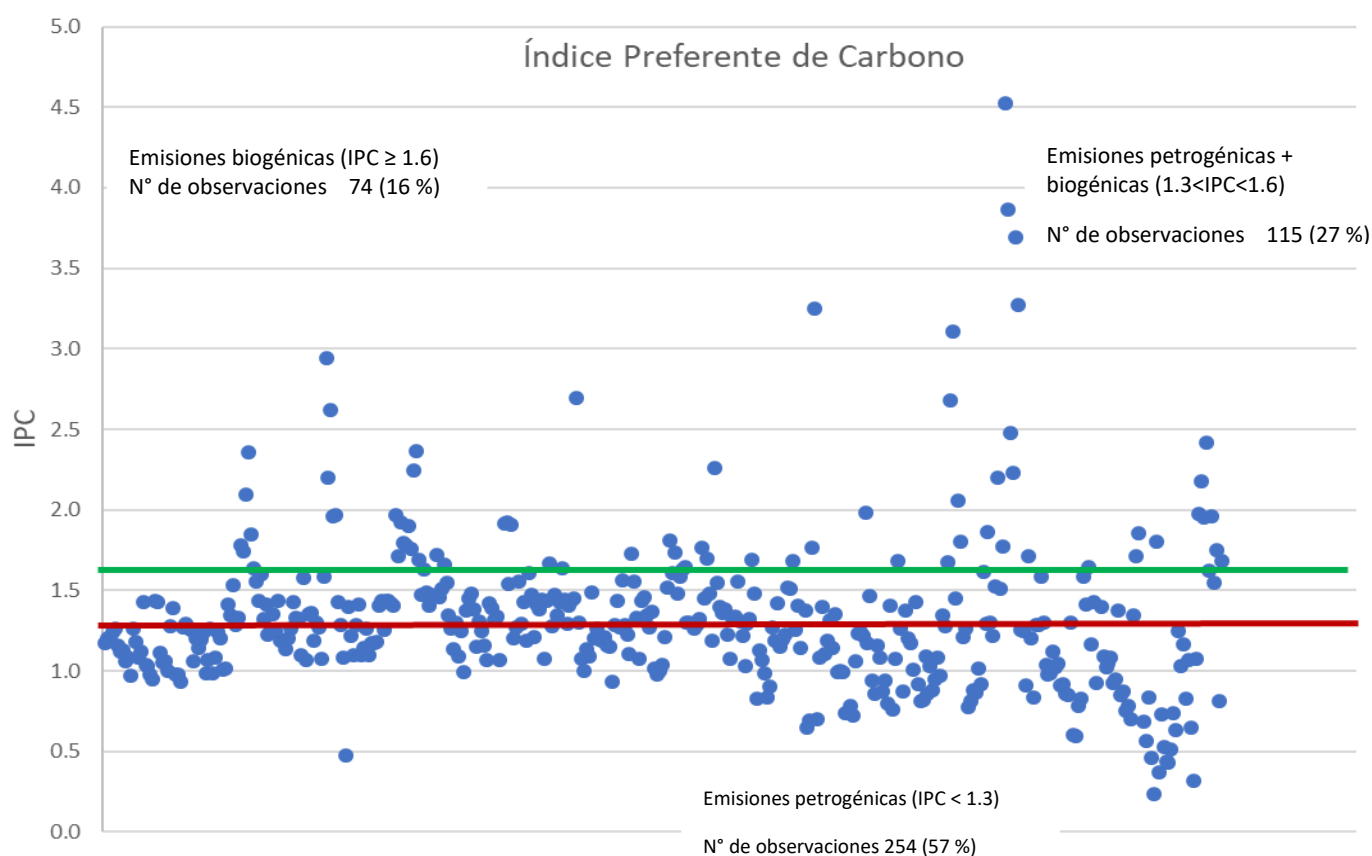


Figura 42. Índice Preferente de Carbono para alcanos relacionado con fuentes antropogénicas y biogénicas. N=443.

IIb Número máximo de carbono (C_{max})

El C_{max} es una herramienta para evaluar las fuentes antropogénicas frente a las biogénicas. El **ANEXO D** muestra los perfiles de n-alcános por hora. En general, las máximas concentraciones de los n-alcános de origen biogénico C_{27} , C_{29} y C_{31} se presentaron durante el periodo nocturno (19:00 h a 7:00 h). Los n-

alcanos entre C₂₃ y C₂₆ fueron más abundantes de 4:00 h a 8:00 h y como lo hemos mostrado, pueden tener origen biogénico y antropogénico. Por ejemplo, se ha observado que C₂₅ se deriva de aceites lubricantes (Schauer *et al.* 2002). Los máximos de C₁₅, C₁₇ y C₁₈ se presentaron durante el día, de 9:00 h a 17:00 h. Los n-alcanos con número de carbono <C₂₀ provienen principalmente de combustibles no quemados (Sakurai *et al.* 2003). Los combustibles no quemados pueden emitirse en cantidades crecientes en vehículos de servicio liviano que usan diesel, con mayores emisiones durante el arranque de los motores (Brandenberger *et al.* 2005).

La **figura 43** muestra la evolución del perfil de n-alcanos del 17 de noviembre de 2018, tomado como ejemplo. Se seleccionaron seis perfiles representativos de la variación de los alcanos en función de la hora del día. Las series en color morado y azul representan el perfil de fuentes biogénicas, serie en verde el perfil asociado a fuentes de combustión de diesel y/o gasolina. Los perfiles en color amarillo, rojo y naranja están relacionados con fuentes evaporativas de combustibles.

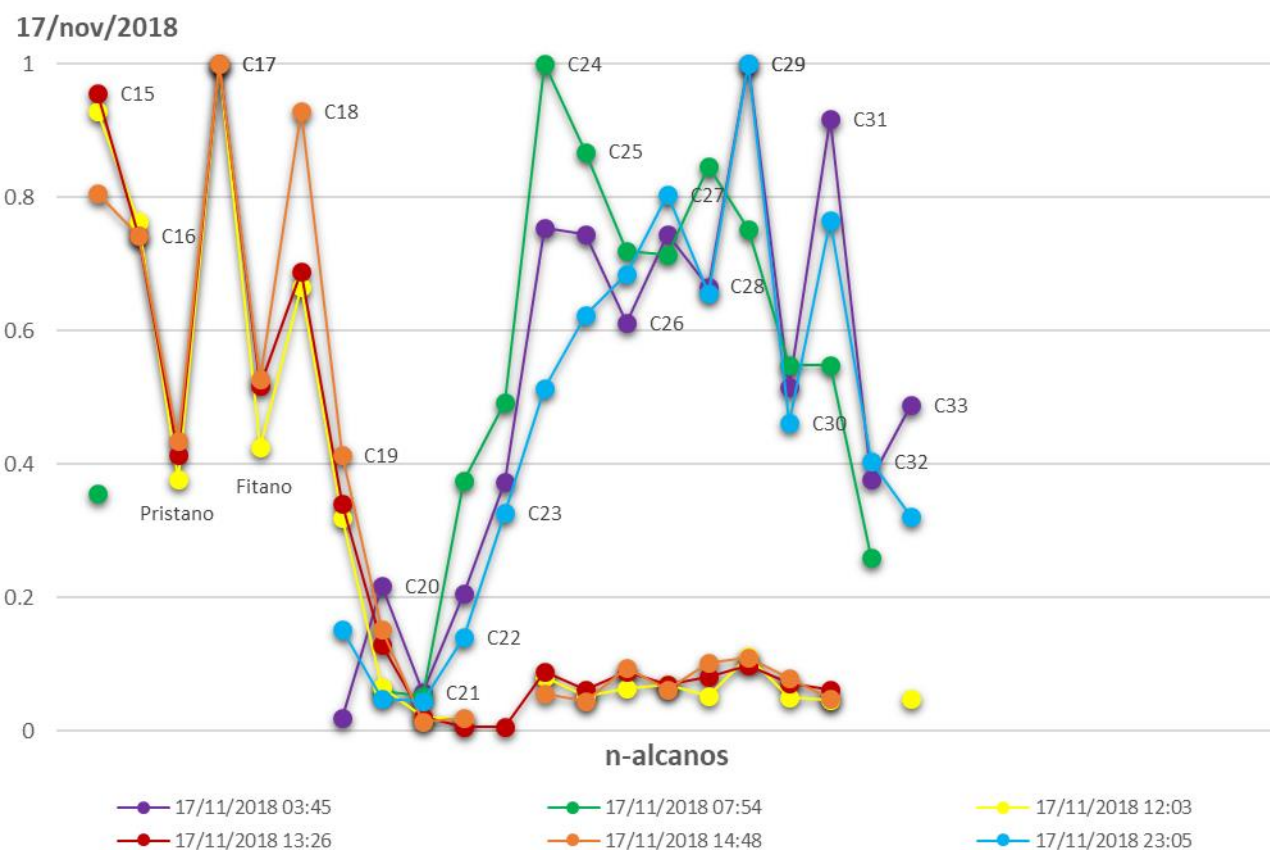


Figura 43. Perfil de n-alcanos durante el 17 de noviembre 2018.

IIIc Retrotrayectorias de n-alcános

Los análisis de las retrotrayectorias se desarrollaron en función de las máximas concentraciones observadas en las series de tiempo. Para los n-alcános <C₂₃, se tomó como ejemplo el 25 de noviembre de 2018 a las 13:00 h, las retrotrayectorias (**Figura 44a**) mostraron origen tanto del suroeste como del noreste al sitio de muestreo. Para los alcános entre C₂₃-C₂₆, se consideró el 22 de noviembre del 2018 a las 2:00 h, las retrotrayectorias provinieron del noroeste y suroeste (**Figura 44b**). Mientras que para los n-alcános >C₂₆ durante el 25 de noviembre a las 3:00 h, las retrotrayectorias sugirieron origen predominante del suroeste al sitio de muestreo (**Figura 44c**).

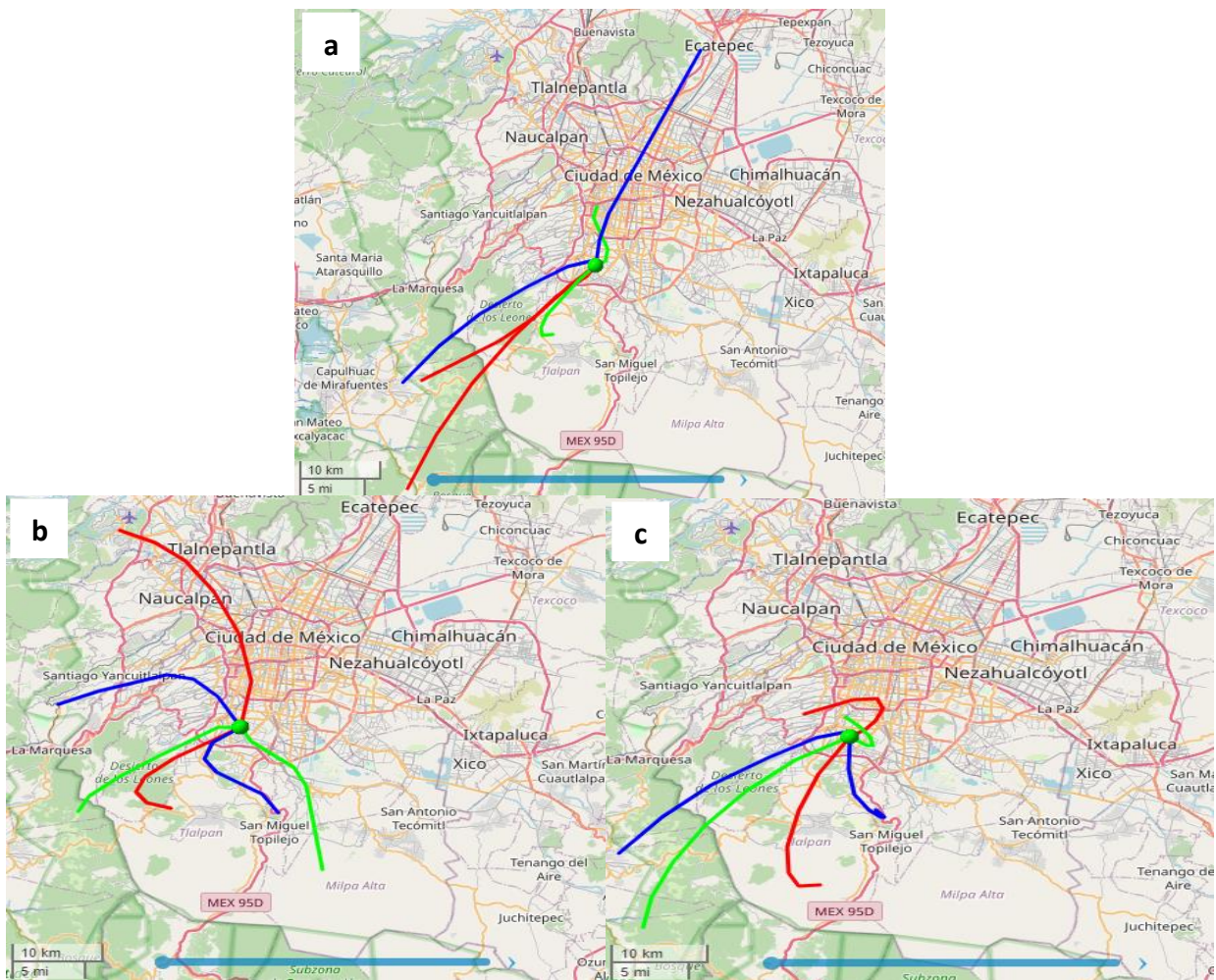


Figura 44 a. Retrotrayectorias del origen de n-alcános < C₂₃ de 25 nov 2018, 13:00 h, **b.** retrotrayectorias del origen de C₂₃-C₂₆ del día 22 nov 2018, 2:00 h y **c.** retrotrayectorias del origen de n-alcános > C₂₆ del día 25 nov 2018, 3:00 h. Las retrotrayectorias se obtuvieron a 200 m (línea verde), 500 m (línea azul) y 1000 m (línea roja) con 6 h previas.

6.2.2.4 Ftalatos

En este estudio, se encontraron 5 de los 9 Ftalatos analizados. La concentración de la suma de ftalatos osciló entre 0.14 y 712.4 ng m⁻³. El DnBF fue el ftalato más abundante con mediana en 10.0 ng m⁻³, sin embargo, no fue el más frecuente. Por el contrario, 2EHF y DCHF fueron los ftalatos más frecuentes durante el muestreo, con medianas en 4.6 y 0.7 ng m⁻³, respectivamente. La **tabla BIV**, del material suplementario, muestra las métricas de las concentraciones de ftalatos durante la temporada de muestreo. La presencia de ftalatos en PM_{2.5} puede potencialmente representar un riesgo a la salud humana, sobre todo del sistema endócrino, por lo que es necesario tomar medidas para su control.

I Serie de tiempo y variación horaria de ftalatos

Como ya de mencionó, el ftalato menos abundante, pero el más frecuente fue el DCHF. Por esta razón, fue separado del resto de los ftalatos. La **figura 45** muestra las series de tiempo de la suma de ftalatos (sin DCHF), mientras que la **figura 46**, muestra la serie de tiempo del DCHF, tomado como ejemplo. La variación de la suma de ftalatos (**Figura 45**) fue diferente a la observada para HAP, oxi-HAP y n-alcanos. Se presentaron máximos entre el 6 y 8 de noviembre hasta dos órdenes de magnitud con respecto al resto de las concentraciones, sugiriendo plumas de viento que llegaron al sitio de muestreo de manera no sistemática. Opuesto fue el comportamiento del DCHF, donde la serie de tiempo indicó mayor periodicidad en su emisión (**Figura 46**).

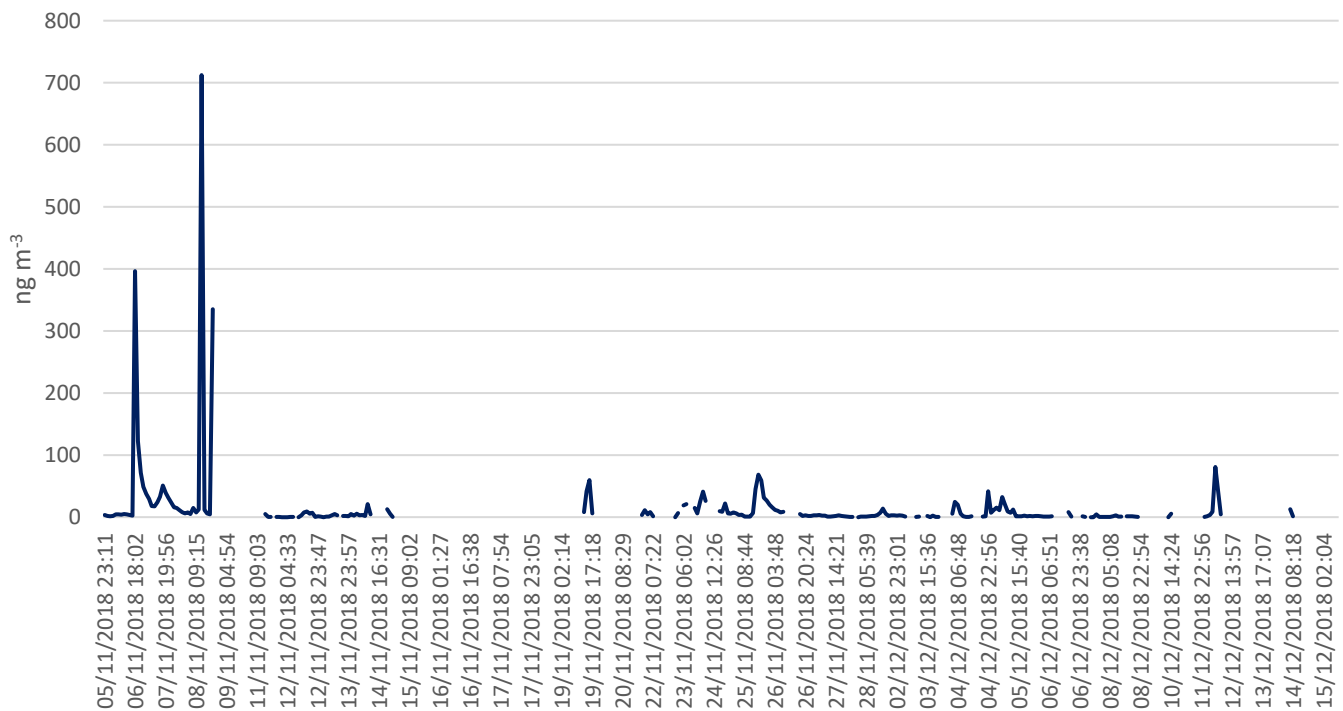


Figura 45. Serie de tiempo de la suma de ftalatos (excepto diciclohexilftalato) determinada con resolución horaria.

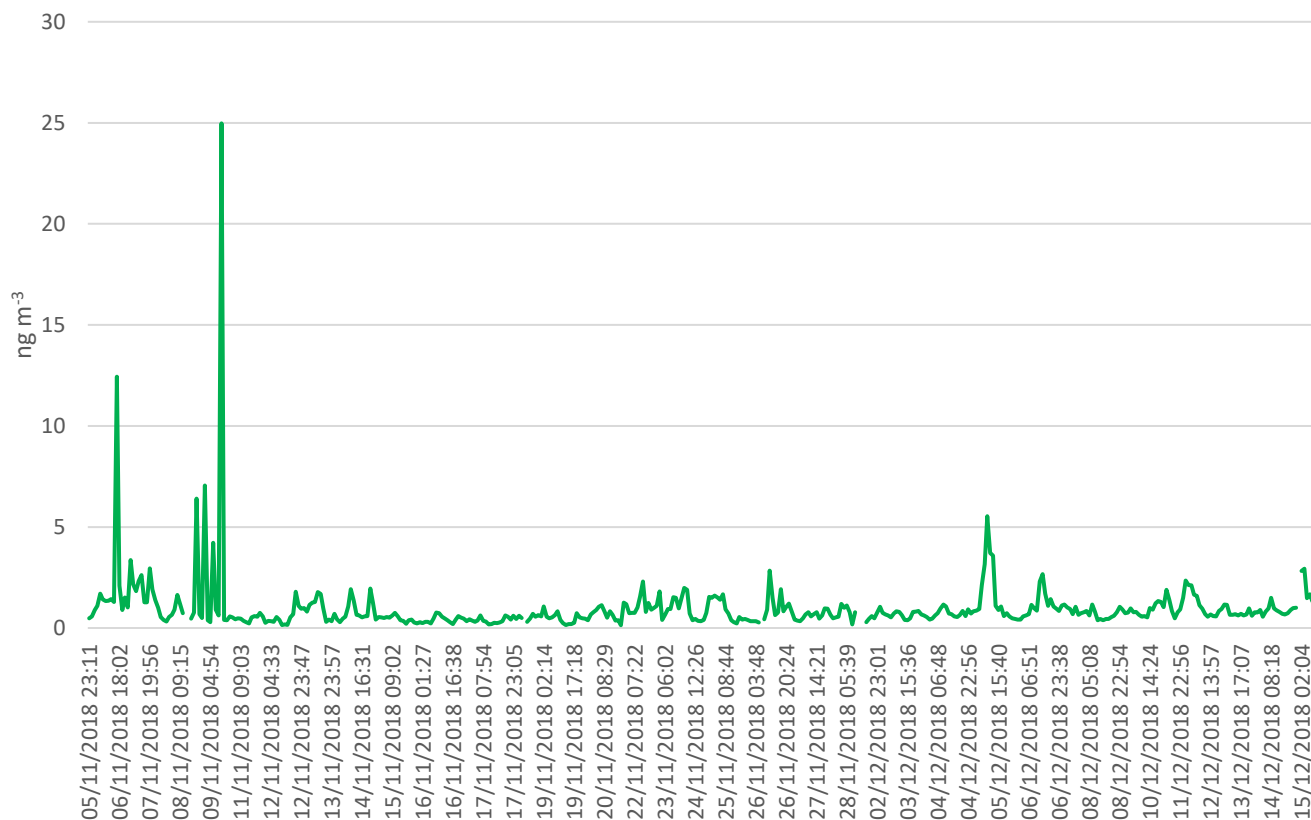


Figura 46. Serie de tiempo del diclorhexilftalato determinado con resolución horaria.

La presencia de DiBF y DnBF, sólo se observó en el primer periodo (**Tabla XXIV**). En el caso de DEF, 2EHF y DCHF, las medianas de las concentraciones se determinaron en ambos periodos y no presentaron diferencias significativas como fue el caso de los HAP, oxi-HAP.

Tabla XXIV. Promedios (Prom), desviaciones estándar (DE), medianas (Med), mínimos (Min) y máximos (Max) de ftalatos en PM_{2.5} durante noviembre-diciembre 2018. Unidades en ng m⁻³.

Ftalatos	Noviembre 5 a diciembre 7				Diciembre 8 a 15			
	Prom	DE	Max	Med	Prom	DE	Max	Med
Dietilftalato	2	4	28	2	2	2	10	1
Di-isobutilftalato	8	12	36	5	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.
Di-n-butilftalato	49	110	676	10	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.
Bis(2-etil-hexil)ftalato	9	13	59	5	13	23	81	3
Diclorhexilftalato	1	2	25	1	1	1	3	1
Suma de ftalatos	13	56	712	2	3	10	82	1

n.e. – no encontrado.

La **figura 47a** muestra con mayor claridad el comportamiento del DCHF, con ciclo horario definido, semejante a los HAP cancerígenos (**Figura 29**). Las mayores concentraciones se observaron entre 8:00 y 9:00 h y a las 21:00 h ($p=0.00009$). A diferencia del resto de ftalatos emitidos por la industria del plástico (fuentes fijas). La variación horaria del 2EHF se ilustra en la **figura 47b**. Su presencia no fue constante durante todo el día, y tampoco siguió el ciclo como en el caso de los HAP o del DCHF, lo que indica que no proviene de fuentes móviles. Las concentraciones de estos últimos fueron al menos tres veces más abundantes que el DCHF, principalmente en la tarde-noche, con enormes fluctuaciones.

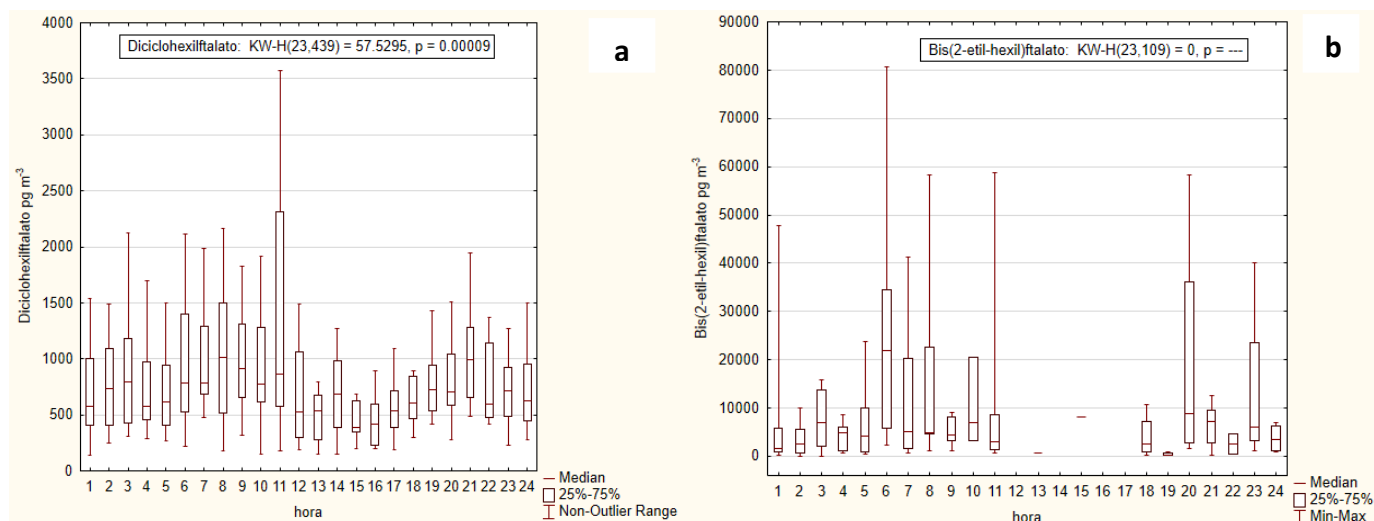


Figura 47 a. Comportamiento horario de diciclohexilftalato durante el periodo noviembre-diciembre 2018 al Suroeste de la Ciudad de México, (KW, $p=0.0009$). $N = 439$. y **b.** bis(2-etil-hexil)ftalato. $N = 109$; durante el periodo noviembre-diciembre 2018 al Suroeste de la Ciudad de México, analizados por TAG-CG-EM.

II Fuentes de emisión de Ftalatos

Ila Retrotrayectorias de Ftalatos

La **figura 48a** muestra las retrotrayectorias de la suma de ftalatos (sin DCHF) el 8 de noviembre de 2018 a las 20:00 h cuando se observaron altas concentraciones. Aunado a esta condición, ocurrió un evento donde se observaron altas concentraciones de HAP cancerígenos (**Figura 27**) y Ret (**Figura 28**). Las retrotrayectorias mostraron diferentes orígenes. El valor máximo de las concentraciones del 2EHF se presentó recurrentemente a las 6:00 h. De acuerdo con las retrotrayectorias ilustradas en la **figura 48b**, este ftalato se emitió en el noreste, sugiriendo presencia de la industria del plástico. En el caso del DCHF (**Figura 48c**), su origen fue más disperso, con emisiones del norte, este y suroeste al sitio de muestreo, emitido probablemente por fuentes vehiculares como fue sugerido por la **figura 47a**.

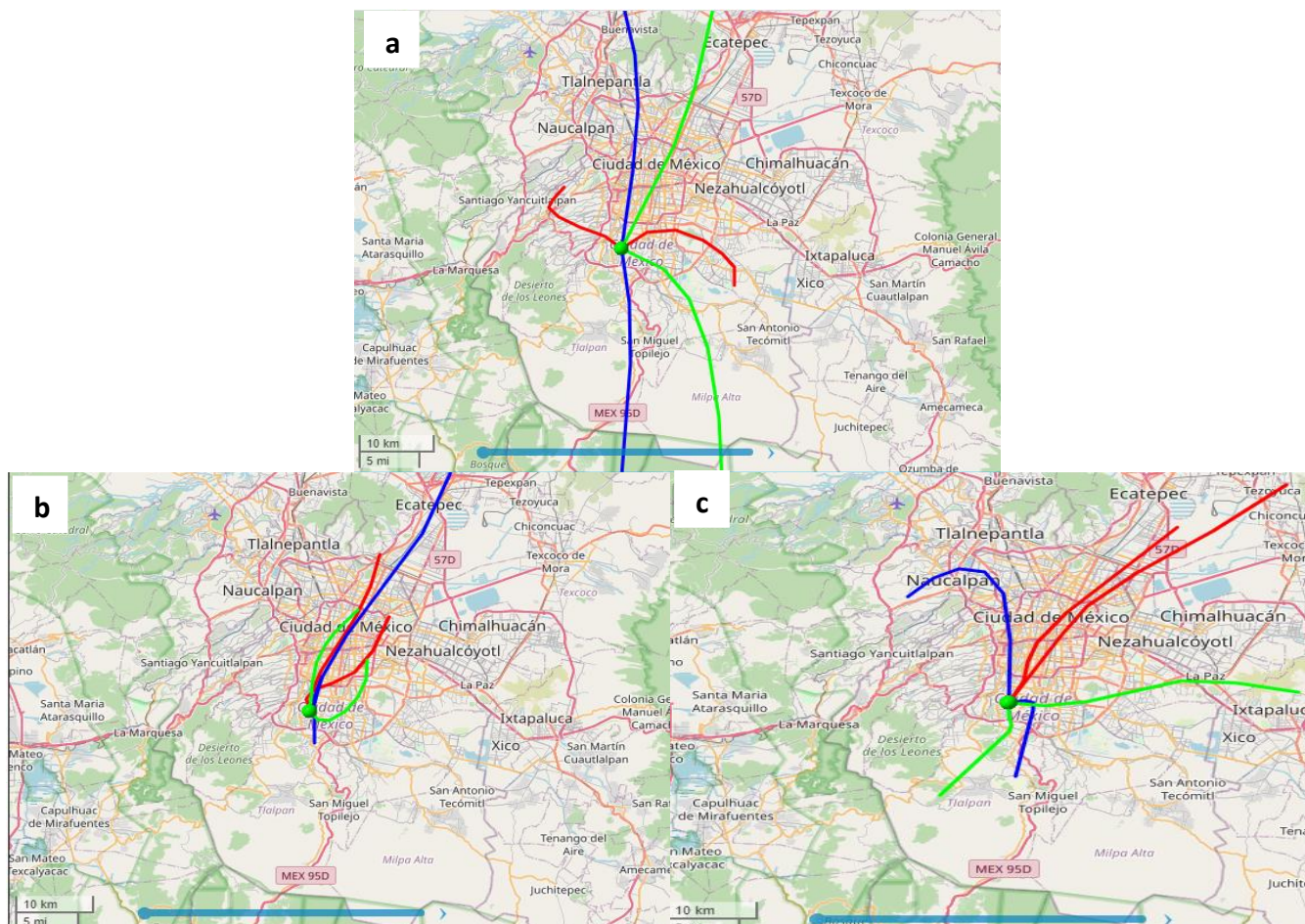


Figura 48 a. Retrotraectorias de la suma de ftalatos del día 8 de nov 2018, 20:00 h, b. Retrotraectorias de bis(2-etil-hexil)ftalato del 12 dic 2018, 6:00 h y c. Retrotraectorias de dicitohexilftalato del 5 dic 2018, 8:00 h. Las retrotraectorias se obtuvieron a 200 m (línea verde), 500 m (línea azul) y 1000 m (línea roja) con 6 h previas.

6.2.2.5 Aldehídos

La **tabla BV**, en el material suplementario, muestra los promedios, las desviaciones estándar, las medianas, los mínimos y los máximos de las concentraciones de los aldehídos durante el 5 noviembre al 15 de diciembre de 2018. Las medianas de las concentraciones fueron: 7.4 ng m⁻³ para Undec, 5.4 ng m⁻³ para Dodec, 5.1 ng m⁻³ para Tridec y 1.6 ng m⁻³ para Tetradec. La mediana de la suma de aldehídos fue 6.2 ng m⁻³.

I Serie de tiempo y variación horaria de aldehídos

La serie de tiempo de la suma de aldehídos (**Figura 49**) muestra comportamiento diferente al resto de las familias analizadas, con máximos de dos órdenes de magnitud mayores a las concentraciones de HAP

y oxi-HAP, pero con concentraciones similares a ftalatos y n-alcanos. Los días 7, 8 y 15 de diciembre, mostraron las mayores concentraciones ($>120 \text{ ng m}^{-3}$) particularmente durante la noche. Similar a los n-alcanos y ftalatos, las concentraciones en ambos periodos no presentaron diferencia estadísticamente significativa (**Tabla XXV**). La importancia del análisis de este grupo orgánico reside en que son fuente importante de SOA.

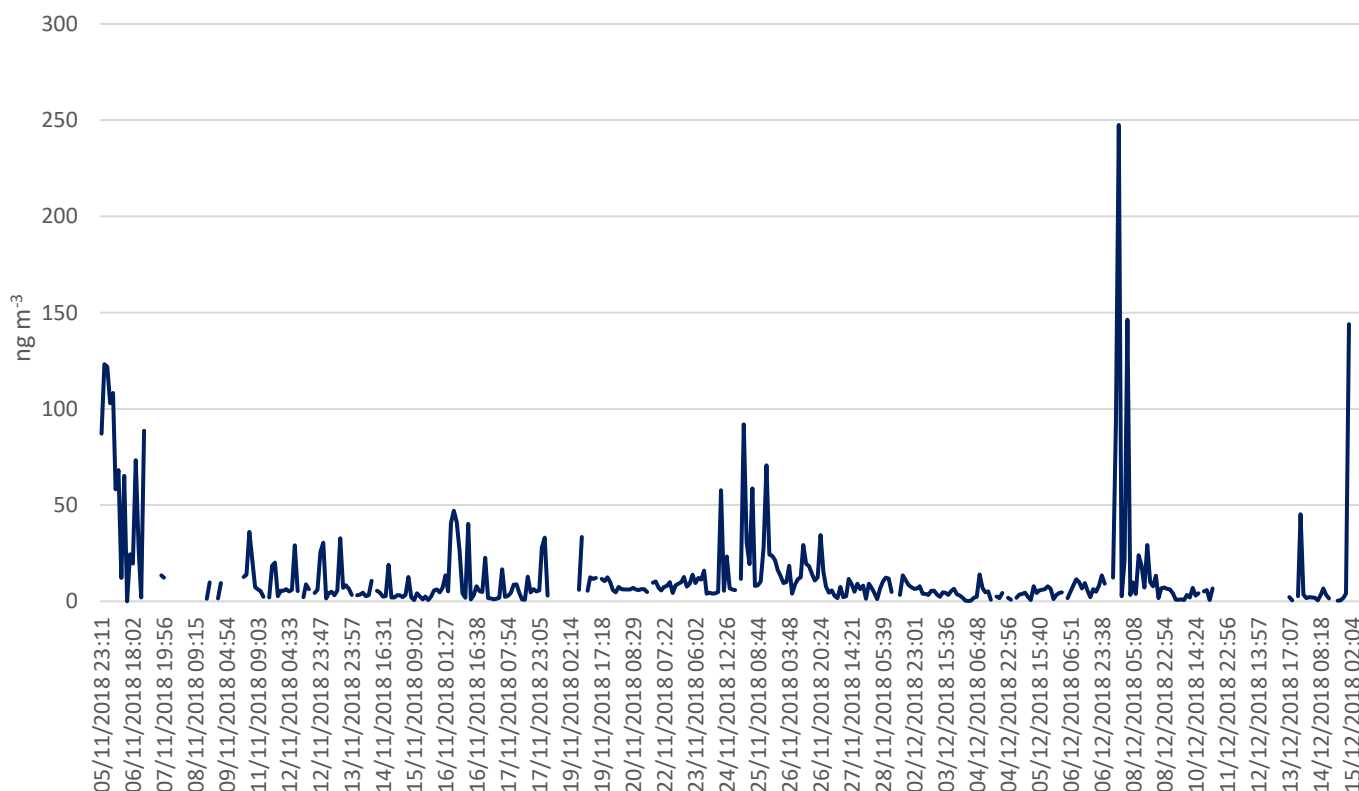


Figura 49. Serie de tiempo de la suma de aldehídos determinados con resolución horaria.

Tabla XXV. Promedios (Prom), desviaciones estándar (DE), medianas (Med), mínimos (Min) y máximos (Max) de aldehídos en $\text{PM}_{2.5}$ durante noviembre-diciembre 2018. Unidades en ng m^{-3} .

Aldehídos	Noviembre 5 a diciembre 7				Diciembre 8 a 15			
	Prom	DE	Max	Med	Prom	DE	Max	Med
Undecanal	12	11	38	8	8	2	11	7
Dodecanal	16	23	123	6	22	49	234	4
Tridecanal	7	7	53	6	3	2	10	3
Tetradecanal	3	4	24	2	1	3	16	1
Suma de aldehídos	12	18	123	6	16	42	248	4

Las **figuras 50a, b y c** muestra la variación horaria de Dodec, Tridec y Tetradec, respectivamente. La frecuencia del Undec no fue sistemática. El Dodec presentó mayores concentraciones durante la noche. El Tridec mostró máximos a las 12:00 h, 18:00 h y 20:00 h, con comportamiento cíclico, mientras que el Tetradec los presentó a las 8:00 h, 11:00 h y 12:00 h, también mostró comportamiento sistemático. La distribución de los aldehídos sugirió diferente origen al vehicular. Probablemente emitidos por fuentes fijas o como productos de reacciones en la atmósfera (Jang *et al.* 2002, 2003).

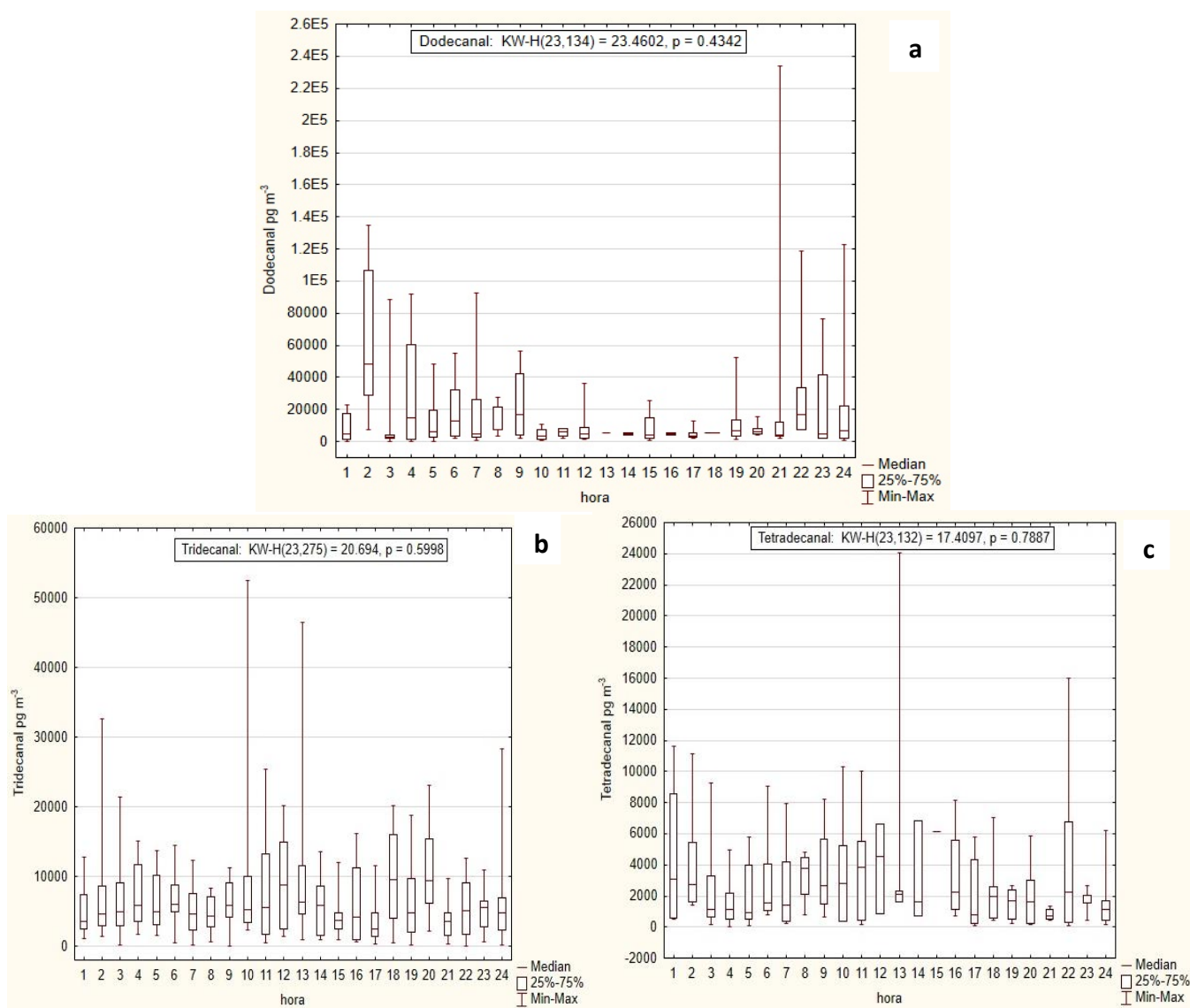


Figura 50 a. Comportamiento horario de dodecanal. N=135, **b.** tridecanal. N=274 y **c.** tetradecanal. N=132, durante el periodo noviembre-diciembre 2018 al Suroeste de la Ciudad de México, analizados por TAG-CG-EM.

II Fuentes de emisión y procesos de formación de aldehídos

IIa Asociaciones entre aldehídos y n-alcános

Los aldehídos pueden provenir de una variedad de fuentes: cocción de alimentos, emisión de ceras vegetales (Simoneit *et al.* 1988), humo de leña (Standley y Simoneit 1987), escapes de automóviles o bien, pueden formarse por la oxidación de alcanos insaturados (Alves *et al.* 2001).

El análisis de correlación entre aldehídos y n-alcános fue significativo ($p < 0.05$). Se observaron correlaciones entre la suma de aldehídos y n-alcános $> C_{26}$ entre 8:00 y 10:00 h ($R = 0.41$) (**Figura 51a**), sugiriendo origen biogénico. La suma de aldehídos mostró correlación con n-alcános $< C_{23}$ (**Figura 51b**) durante el periodo diurno (11:00-13:00 h). Se conoce que los alcanos son precursores de la formación de SOA. En la atmósfera, los alcanos reaccionan con $\text{OH}\cdot$ en presencia de los NO_x (Lim y Ziemann 2005, Reisen *et al.* 2005). La reacción inicial con $\cdot\text{OH}$ procede con la abstracción inicial del átomo de H y su posterior oxidación (**Figura 52**). Los radicales alquilo ($\text{R}\cdot$) reaccionan con O_2 para formar radicales peroxi ($\text{RO}_2\cdot$), que a su vez reaccionan con el NO para formar el radical alcoxi ($\text{RO}\cdot$) (Atkinson y Arey 2003). La mayoría de los $\text{RO}\cdot$ pueden potencialmente experimentar reacciones de descomposición obteniendo como productos nitratos de alquilo (RONO_2) y carbonilos (aldehídos o cetonas) o bien nitratos de hidroxialquilo e hidroxicarbonilos formados después de la isomerización del $\text{RO}\cdot$ (Atkinson y Arey 2003). La mayoría de los datos sobre los productos de primera generación surgieron de análisis llevados a cabo a temperatura ambiente y presión atmosférica en el aire (Nielsen *et al.* 1990, Atkinson 1997, Orlando *et al.* 2000). Docherty *et al.* (2021) indicaron productos de segunda y tercera generación formados por la fotooxidación de alcanos de cadena corta ($\text{C}_{10}\text{-C}_{17}$) en presencia de los NO_x . Similares observaciones fueron presentadas por Stephanou y Stratigakis (1993) quienes observaron que los aldehídos con número de carbono < 20 sugieren la oxidación de alcanos como posibles precursores, mientras que los aldehídos con mayor número de carbonos generalmente se consideran de origen biogénico.

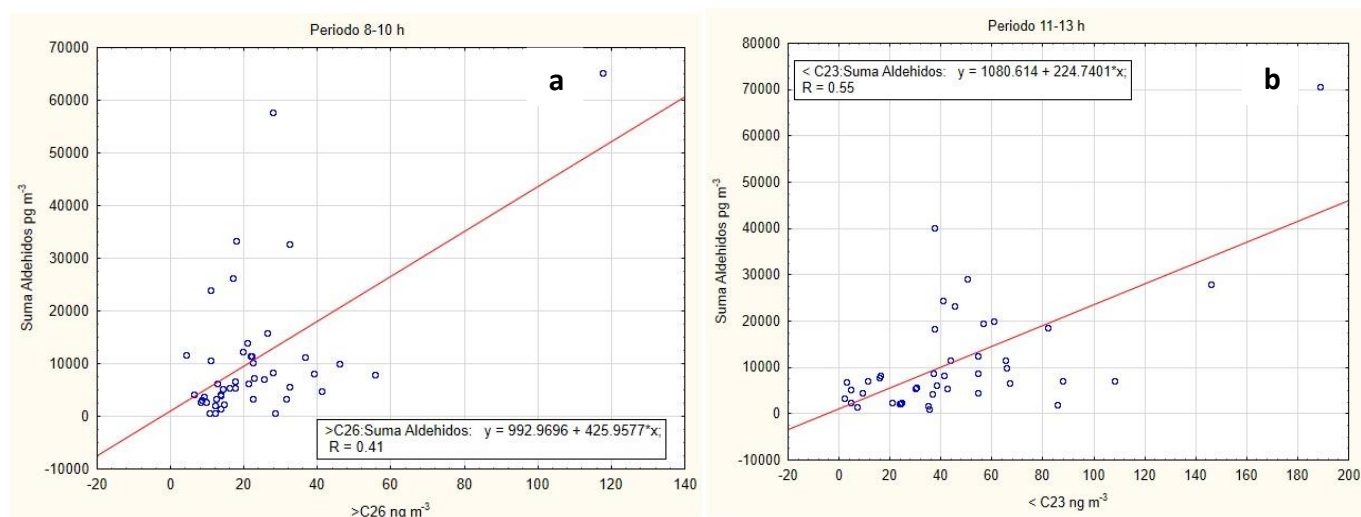


Figura 51. Correlación entre la suma de aldehídos vs a. n-alcános $> C_{26}$ (8:00-10:00 h) y b. n-alcános $< C_{23}$ (11:00-13:00 h). Valores de coeficientes de correlación de Spearman ($p < 0.05$).

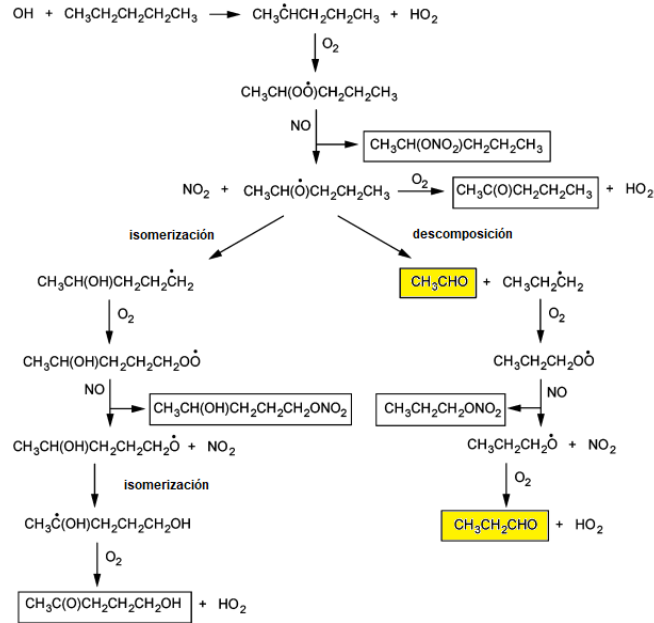


Figura 52. Reacción entre alcanos con OH· en presencia de NOx. Figura tomada de Reisen *et al.* (2005).

IIb Retrotrayectorias de aldehídos

La figura 53 muestra un ejemplo del origen de aldehídos. Se muestran las retrotrayectorias del día 7 de diciembre a las 21:00 h, donde se presentaron las mayores concentraciones durante la temporada de muestreo. Las fuentes de emisión se ubicaron al noreste y sureste al sitio de colecta.

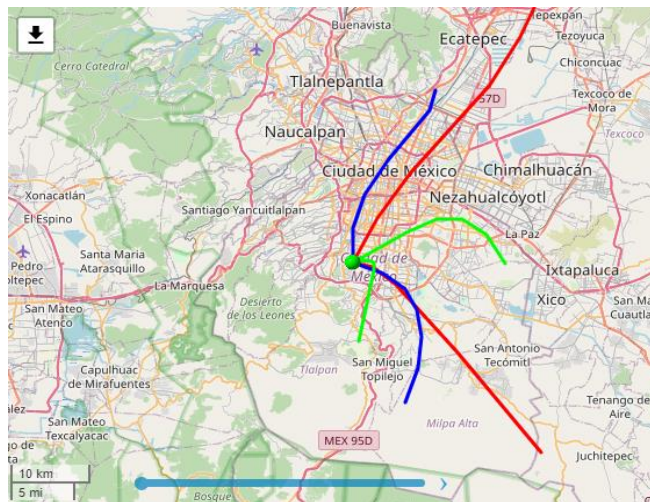


Figura 53. Retrotrayectorias de la suma de aldehídos el 7 dic 2018, 21:00 h. Las retrotrayectorias se obtuvieron a 200 m (línea verde), 500 m (línea azul) y 1000 m (línea roja) con 6 h previas.

6.2.3 Contribución en masa de las especies determinadas

La **figura 54** muestra la contribución en masa (%) de las cinco familias orgánicas: HAP (barras rojas), oxi-HAP (barras amarillas), n-alcanos (barras verdes), aldehídos (barras azules) y ftalatos (barras naranjas) analizados por TAG-CG-EM (N=446). Así como la concentración en $\mu\text{g m}^{-3}$ de $\text{PM}_{2.5}$ (puntos negros). Los n-alcanos aportaron el 71 % en promedio de la masa total de todas las especies determinadas, los aldehídos contribuyeron con el 13 %, los ftalatos con el 10 %, los HAP con el 4 % y los oxi-HAP con el 2 %. Aunque la masa de $\text{PM}_{2.5}$ sea constante su composición es diferente. Los HAP y oxi-HAP presentaron mayor abundancia en diciembre que en noviembre del 2018 (**Tablas XIX y XXI**). El comportamiento general de los ftalatos y aldehídos no fue cíclico como en el caso de las otras tres familias, indicando el arribo de parcelas de aire enriquecidas con estas familias al sitio de muestreo (**Tablas XXIV y XXV**).

Las condiciones de estabilidad en la atmósfera y la presencia de inversiones térmicas de superficie durante la temporada de secas frías inducen al incremento de la concentración de las especies que constituyen a las $\text{PM}_{2.5}$. En la Ciudad de México, la altura máxima de la capa de mezcla fue 2390 msnm como promedio anual en 2018. Durante noviembre-diciembre sólo alcanzó ~ 1800 msnm (SEDEMA 2018b). Las mayores alturas se registraron entre marzo y mayo, mientras que entre noviembre y diciembre se registraron las menores alturas. La altura de la capa puede considerarse como indicador de la dilución de contaminantes. Alturas bajas se asocian generalmente con el aumento de las concentraciones de los contaminantes; alturas elevadas garantizan mayor dilución.

La mediana diaria de la concentración de $\text{PM}_{2.5}$ osciló entre 11 y 58 $\mu\text{g m}^{-3}$ y el promedio diario entre 10 y 59 $\mu\text{g m}^{-3}$. De acuerdo con la NOM-025-SSA1-2014 el valor límite promedio es 45 $\mu\text{g m}^{-3}$ en 24 h. Durante el periodo de muestreo, el valor promedio de $\text{PM}_{2.5}$ superó el valor límite de la norma sólo un día (11 dic 2018) con 59 $\mu\text{g m}^{-3}$. Al comparar con la NOM-172-SEMARNAT-2019, el estado de la calidad del aire fue mala para un día y aceptable para el resto del periodo de muestreo. Aunque la mayoría de las $\text{PM}_{2.5}$ no rebasaron el límite máximo permitido por la normatividad, su composición debería ser considerada para evaluar al riesgo ante su exposición. Por ejemplo, la concentración de las $\text{PM}_{2.5}$ del 7 de noviembre a las 8:18 h (punto azul) y del 15 diciembre a las 8:58 h (punto rojo) (**Figura 53**), fue 22 $\mu\text{g m}^{-3}$. Sin embargo, la contribución de HAP en la primera fecha fue del 2 %, mientras que un mes después, fue del 66 %. Esto sugirió que las $\text{PM}_{2.5}$ fueron más tóxicas en esta última fecha porque el contenido de HAP con propiedades carcinogénicas, teratogénicas y mutagénicas fue mayor, aunque no se haya rebasado el límite permitido. Este resultado, ilustra la importancia de conocer a detalle la composición química de las partículas para tomar decisiones fundamentadas en el conocimiento científico y crear políticas públicas adecuadas en beneficio de la población.

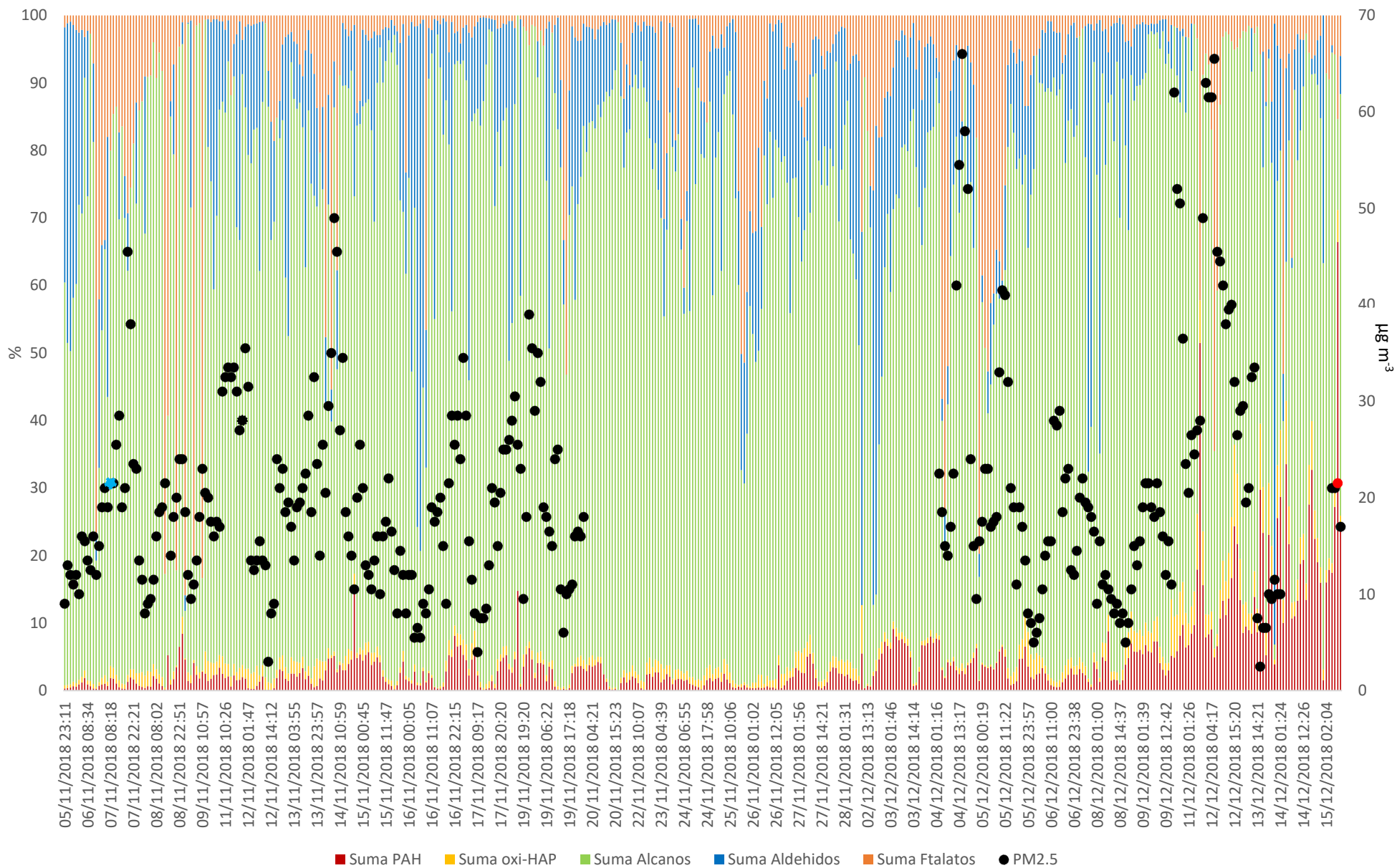


Figura 54. Contribución en masa de los compuestos orgánicos en PM_{2.5} determinados con TAG-CG-EM, de noviembre a diciembre de 2018.

6.2.4 Análisis de correlación entre compuestos orgánicos en PM_{2.5}, contaminantes criterio y parámetros meteorológicos

El CO es un contaminante producto de la combustión incompleta de combustibles fósiles empleados en los automóviles, por lo que se le considera un indicador de esta fuente. Similarmente, el NO y los NO_x se emiten de los motores de combustión interna. El NO₂ se forma por la oxidación de NO después de su emisión y dilución en el aire (Yang *et al.* 2018). El SO₂, es otro de los contaminantes primarios que se emite por fuentes industriales o bien, por la quema de diesel con azufre. En contraste, el O₃ es un contaminante secundario, considerado un oxidante fuerte que juega un papel importante en la química de la atmósfera, sobre todo durante el periodo diurno (Meng *et al.* 1997, Minga *et al.* 2010).

La composición química de las PM_{2.5} depende de las fuentes de emisión y procesos de transformación atmosférica. Para identificar el origen de las especies identificadas, se organizaron ocho grupos de observaciones agrupados cada tres horas, en función del comportamiento horario ilustrado anteriormente por las gráficas del comportamiento horario. Cuatro grupos constituyen el periodo diurno y los cuatro siguientes el periodo nocturno. Se calcularon los coeficientes de correlación de Spearman entre los compuestos identificados en PM_{2.5} y los contaminantes criterio.

La **tabla XXVI** muestra únicamente las correlaciones significativas ($p < 0.05$) y superiores a $R = 0.5$ (color rojo). El **ANEXO E** muestra los valores de la matriz de correlación entre las especies identificadas en las PM_{2.5} y los contaminantes criterio para cada grupo (periodo 1-8). Algunas asociaciones se ilustran en la **figura 55**.

Se observaron correlaciones entre los HAP con CO y NO_x sugiriendo origen por combustión incompleta de fuentes móviles (2:00-4:00 h y 5:00-7:00 h). Siendo la correlación más fuerte con HAP cancerígenos y HAP ≥ 228 g mol⁻¹ de 2:00-4:00 h. Durante el periodo diurno (8:00-10:00 h, 11:00-13:00 h, 14:00-16:00 h), los HAP correlacionaron de manera negativa con el O₃, este comportamiento se debe a que el O₃ es capaz de oxidar a los compuestos orgánicos, disminuyendo su concentración. Las correlaciones negativas más fuertes se observaron de 11:00 a 16:00 h, donde generalmente se observó la concentración más alta de O₃. Se observó correlación entre los HAP < 228 g mol⁻¹ y el SO₂ en el periodo nocturno (23:00-1:00 h) y al amanecer (5:00-7:00 h), con mayor fuerza de 5:00-7:00 h. El SO₂ puede generarse de fuentes fijas industriales que utilicen diesel o combustóleo. Las empresas en la Ciudad se encuentran al norte, por lo que es probable que suceda transporte desde el norte. El SO₂ también se emite por vehículos a diesel y probablemente sea otra fuente de su emisión.

Los HAP < 228 g mol⁻¹ mostraron asociación significativa pero débil con PM_{2.5} ($R < 0.5$) en los periodos 2:00-4:00 h, 5:00-7:00 h y 11:00-13:00 h (**ANEXO E**), sugiriendo que su principal origen no es local y se transporten con las PM_{2.5}. Por el contrario, los HAP ≥ 228 g mol⁻¹ no correlacionaron con las PM_{2.5}, sugiriendo diferente origen, probablemente los HAP fueron emitidos por fuentes locales, mientras que las PM_{2.5} por fuentes más lejanas al sitio de colecta.

Los oxi-HAP correlacionaron fuertemente con $PM_{2.5}$ y SO_2 ($R > 0.5$) en el periodo nocturno (20:00-22:00 h, 23:00-1:00 h, 2:00-4:00 h), lo que sugirió transporte de estos compuestos al sitio de muestreo. Es posible que la oxidación de HAP durante el periodo nocturno haya favorecido la formación de oxi-HAP durante su transporte al sitio de muestreo, como lo sugirió la química por el NO_3^- durante la noche con el Ant para formar AntQona (**Figura 38d**). La correlación entre la AntQona y el O_3 ($R = 0.49$, $p < 0.05$) durante el periodo diurno (8:00-10:00 h) indicó nuevamente que la AntQona tiene origen secundario. La correlación entre Bzona, CO y NO_x en ambos periodos (diurno y nocturno) sugirió origen primario por combustión incompleta de fuentes móviles, confirmando las asociaciones previas con HAP vehiculares ilustradas por la **figura 37**.

Los n-alcanos entre C_{23} - C_{26} correlacionaron con CO y NO_x en los periodos diurno de 8:00-10:00 h y nocturno de 20:00-22:00 h, emitidos probablemente por la combustión llevada a cabo por fuentes vehiculares. Se observó correlación negativa entre O_3 y C_{23} - C_{26} entre 17:00-19:00 h, probablemente por la depleción en la concentración de los alcanos debido a su interacción. Los n-alcanos $< C_{23}$ correlacionaron con SO_2 en el periodo nocturno (20:00-22:00 h) sugiriendo similar origen y transporte al suroeste. Los n-alcanos $> C_{26}$ correlacionaron con CO y NO_x en el periodo diurno (14:00-16:00 h) y nocturno (20:00-22:00 h). El CO y los NO_x son emitidos por fuentes vehiculares principalmente; mientras que los n-alcanos $> C_{26}$ son de origen biogénico. No se tiene actualmente explicación para estas asociaciones. Es necesario llevar a cabo mayor número de observaciones.

La correlación entre ftalatos y SO_2 en el periodo diurno (8:00-10:00 h) y nocturno (20:00-22:00 h), nuevamente indicó transporte al sitio de muestreo. El DCHF presentó correlaciones con la mayoría de los contaminantes criterio, estos resultados sugirieron varias fuentes de emisión, por combustión de fuentes móviles (correlación con CO y NO_x), emisión de fuentes industriales (correlación con SO_2) y transporte al sitio de muestreo (correlación con $PM_{2.5}$).

Finalmente, los aldehídos no presentaron correlación con ningún contaminante criterio, sugiriendo que no provienen de la combustión producida por fuentes móviles o emitidos por la industria del plástico o donde se usen combustibles con azufre. Esto confirma que sus fuentes pueden ser biogénicas o bien productos de oxidación atmosférica. Es indispensable realizar más estudios que involucren aldehídos de cadena más larga para observar fuentes de emisión o procesos de formación.

Tabla XXVI. Correlaciones significativas ($p < 0.05$) y superiores a $R = 0.5$ (color rojo), entre contaminantes criterio y especies orgánicas identificadas en $PM_{2.5}$ analizado al sur de la Ciudad de México nov-dic 2018.

Periodo		Contaminantes Criterio						
		CO	NO	NO ₂	NO _x	O ₃	PM _{2.5}	SO ₂
Diurno	grupo 1 (5-7 h)	Bzona (+) HAP Canc (+) HAP < 228 g mol ⁻¹ (+)	C ₂₃ -C ₂₆ (+)	< C ₂₃ (-)	R < 0.5 ó n.s.	2EHF (+)	R < 0.5 ó n.s.	Bzona (+) HAP < 228 g mol ⁻¹ (+)
	grupo 2 (8-10 h)	C ₂₃ -C ₂₆ (+)	R < 0.5 ó n.s.	R < 0.5 ó n.s.	C ₂₃ -C ₂₆ (+)	HAP < 228 g mol ⁻¹ (-) HAP ≥ 228 g mol ⁻¹ (-) AntQona (+)	R < 0.5 ó n.s.	AntQona (+) suma de ftalatos (+)
	grupo 3 (11-13 h)	DCHF (+)	DCHF (+)	R < 0.5 ó n.s.	DCHF (+)	HAP Canc (-) HAP < 228 g mol ⁻¹ (-) HAP ≥ 228 g mol ⁻¹ (-)	DCHF (+) < C ₂₃ (-) HAP < 228 g mol ⁻¹ (+)	DCHF (+) > C ₂₆ (+)
	grupo 4 (14-16 h)	DCHF (+) > C ₂₆ (+)	DCHF (+)	AntQona (-)	DCHF (+) AntQona (-) > C ₂₆ (+)	HAP Canc (-) HAP < 228 g mol ⁻¹ (-) HAP ≥ 228 g mol ⁻¹ (-)	> C ₂₆ (+)	DCHF (+) > C ₂₆ (+)
Nocturno	grupo 5 (17-19 h)	R < 0.5 ó n.s.	R < 0.5 ó n.s.	R < 0.5 ó n.s.	R < 0.5 ó n.s.	< C ₂₃ (+) C ₂₃ -C ₂₆ (-)	R < 0.5 ó n.s.	R < 0.5 ó n.s.
	grupo 6 (20-22 h)	C ₂₃ -C ₂₆ (+) > C ₂₆ (+)	R < 0.5 ó n.s.	C ₂₃ -C ₂₆ (+)	C ₂₃ -C ₂₆ (+)	R < 0.5 ó n.s.	AntQona (+) C ₂₃ -C ₂₆ (+)	AntQona (+) DCHF (+) Bzona (+) suma de ftalatos (+) < C ₂₃ (+) > C ₂₆ (+)
	grupo 7 (23-1 h)	R < 0.5 ó n.s.	R < 0.5 ó n.s.	R < 0.5 ó n.s.	R < 0.5 ó n.s.	R < 0.5 ó n.s.	R < 0.5 ó n.s.	AntQona (+) HAP < 228 g mol ⁻¹ (-)
	grupo 8 (2-4 h)	DCHF (+) Bzona (+) HAP Canc (+) HAP < 228 g mol ⁻¹ (+) HAP ≥ 228 g mol ⁻¹ (+)	HAP Canc (+)	< C ₂₃ (-) HAP Canc (+) HAP ≥ 228 g mol ⁻¹ (+)	HAP ≥ 228 g mol ⁻¹ (+) HAP Canc (+) Bzona (+)	R < 0.5 ó n.s.	R < 0.5 ó n.s.	Bzona (+) oxi-HAP (+)

n.s. – no significativo ($p > 0.05$)

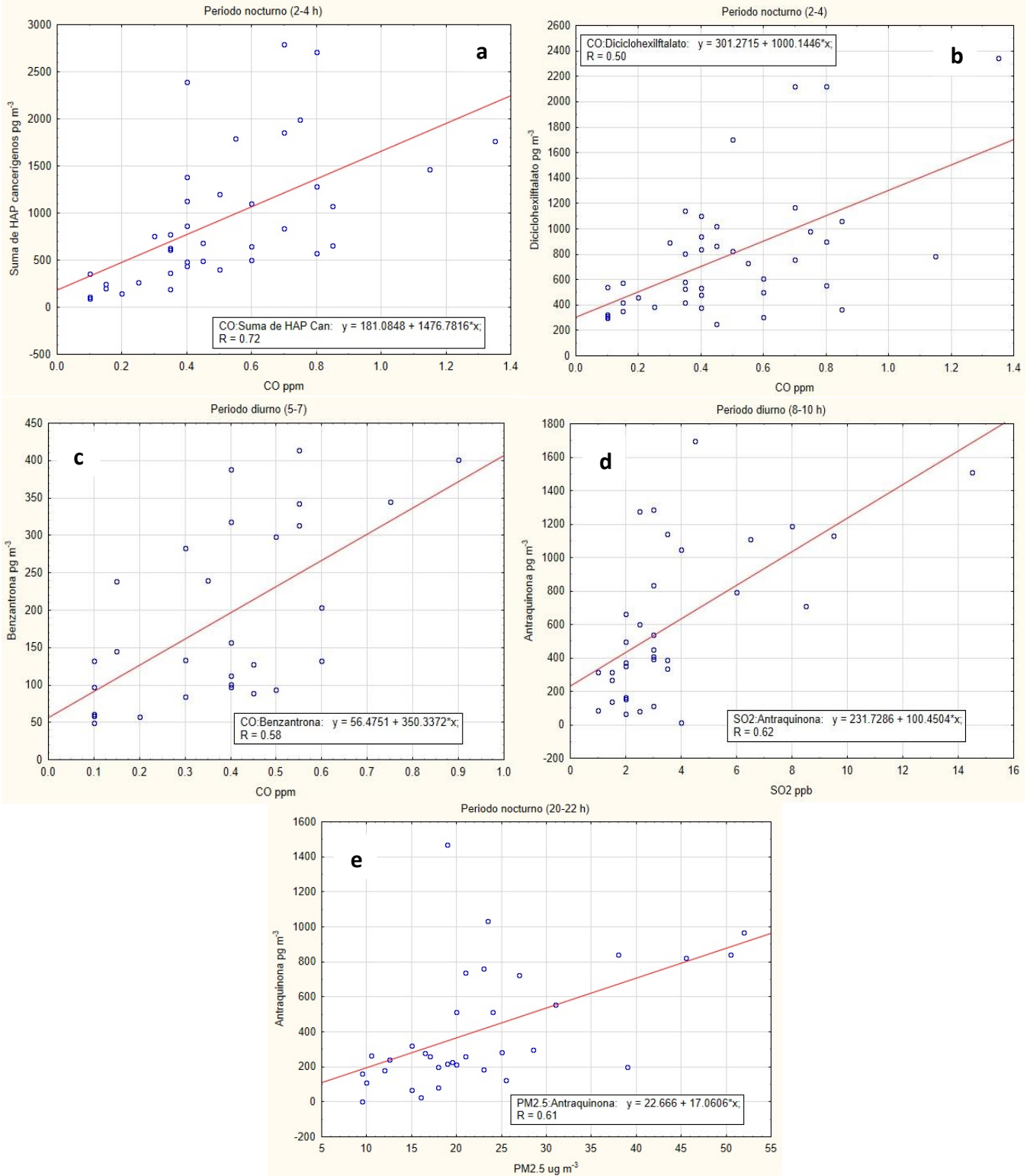


Figura 55. Correlaciones entre CO vs **a.** suma de HAP cancerígenos, **b.** diciclohexilftalato y **c.** benzantrona; **d.** Correlación entre SO_2 vs antraquinona y **e.** Correlación entre $\text{PM}_{2.5}$ vs antraquinona. Valores de coeficientes de correlación de Spearman ($p < 0.05$).

Similar a los contaminantes criterio, se calcularon los coeficientes de correlación de Spearman entre los compuestos orgánicos identificados y los parámetros meteorológicos. La **tabla XXVII** muestra únicamente las correlaciones significativas ($p < 0.05$) y superiores a $R = 0.5$ (color rojo). El **ANEXO F** contiene los valores de la matriz de correlación entre las especies identificadas en las $PM_{2.5}$ y los parámetros meteorológicos para cada grupo (periodo 1-8).

La correlación con la velocidad del viento y la humedad relativa otorga información sobre la eficiencia de remoción de los contaminantes de la atmósfera, mientras que el efecto de la temperatura se observa en la volatilización de los compuestos en las partículas a la fase vapor, o bien, en la evaporación de los compuestos de los materiales (superficies, combustibles, suelo, agua, vegetación, etc.) a la atmósfera.

Las correlaciones negativas mostraron que la velocidad máxima de viento redujo las concentraciones de los HAP ≥ 228 g mol⁻¹ y HAP carcinógenos durante el periodo diurno (8:00-10:00 h). Este parámetro meteorológico ha sido reconocido como importante factor de control de contaminantes atmosféricos. Los efectos de la temperatura fueron significativos para AntQona, la suma de ftalatos y n-alcenos <C₂₃. Este último grupo presentó correlaciones significativas con la temperatura en todos los grupos, aunque algunos valores de R fueron menores que 0.5 (**ANEXO F**). Los resultados anteriores revelaron que las concentraciones de estos compuestos presentaron dependencia con la temperatura, la correlación incrementó durante el periodo diurno, sugiriendo procesos de evaporación. La tasa de volatilización de los compuestos orgánicos con peso molecular intermedio depende de la temperatura debido a que esta tiene efecto sobre la presión de vapor (Pankow 1994, Wei *et al.* 2016).

La radiación solar juega un papel importante en la iniciación de los procesos fotoquímicos (Lee *et al.* 2014). La correlación entre los HAP mostró que estas especies son susceptibles a esta condición.

En general, el periodo diurno es donde se llevaron a cabo procesos de remoción de contaminantes (**Figura 56**).

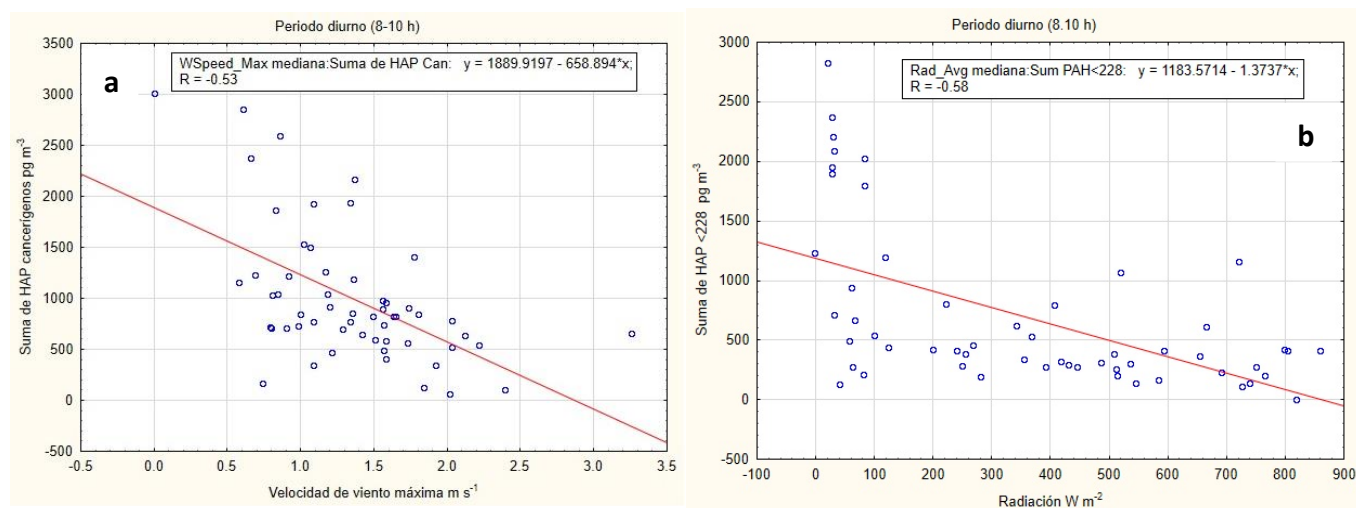


Figura 56 Correlación de la suma de HAP cancerígenos vs **a.** velocidad máxima de viento y **b.** radiación. Valores de coeficientes de correlación de Spearman ($p < 0.05$).

Tabla XXVII. Correlaciones significativas ($p < 0.05$) y superiores a $R = 0.5$ (color rojo), entre parámetros meteorológicos y las especies orgánicas identificadas en $PM_{2.5}$ muestreados al sur de la Ciudad de México nov-dic 2018.

Periodo		Parámetros Meteorológicos					
		Temperatura	Humedad Relativa	Velocidad de viento	Velocidad de viento (máxima)	Presión	Radiación
Diurno	grupo 1 (5-7 h)	AntQona (+)	R<0.5 ó n.s.	R<0.5 ó n.s.	R<0.5 ó n.s.	R<0.5 ó n.s.	R<0.5 ó n.s.
	grupo 2 (8-10 h)	AntQona (+)	R<0.5 ó n.s.	R<0.5 ó n.s.	Suma HAP \geq 228 (-) HAP Canc (-)	R<0.5 ó n.s.	Suma HAP < 228 (-) Suma HAP \geq 228 (-)
	grupo 3 (11-13 h)	AntQona (+)	DCHF (+) Suma HAP < 228 (+)	C ₂₃ -C ₂₆ (+)	C ₂₃ -C ₂₆ (+)	R<0.5 ó n.s.	R<0.5 ó n.s.
	grupo 4 (14-16 h)	Suma de ftalatos (+)	DCHF (+) Suma de ftalatos (-)	R<0.5 ó n.s.	R<0.5 ó n.s.	DCHF (+)	R<0.5 ó n.s.
Nocturno	grupo 5 (17-19 h)	Suma de ftalatos (+)	2EHF (+)	R<0.5 ó n.s.	R<0.5 ó n.s.	R<0.5 ó n.s.	R<0.5 ó n.s.
	grupo 6 (20-22 h)	R<0.5 ó n.s.	R<0.5 ó n.s.	R<0.5 ó n.s.	R<0.5 ó n.s.	R<0.5 ó n.s.	R<0.5 ó n.s.
	grupo 7 (23-1 h)	<C ₂₃ (+)	R<0.5 ó n.s.	R<0.5 ó n.s.	R<0.5 ó n.s.	R<0.5 ó n.s.	R<0.5 ó n.s.
	grupo 8 (2-4 h)	R<0.5 ó n.s.	R<0.5 ó n.s.	R<0.5 ó n.s.	R<0.5 ó n.s.	R<0.5 ó n.s.	R<0.5 ó n.s.

n.s. – no significativo ($p > 0.05$)

6.2.5 Comparación con otros estudios

Existen pocos estudios donde se haya utilizado el TAG. Algunos ejemplos recientes son los publicados por He *et al.* 2020, Lyu *et al.* 2020, Wang *et al.* 2020. La **tabla XXVIII** compara las concentraciones de nuestro estudio con las reportadas por otros autores, quienes generalmente emplearon métodos “off-line”.

Las concentraciones de HAP del presente estudio, fueron similares a los determinados en el mismo sitio que esta campaña, durante nov-dic 2016 (Amador-Muñoz *et al.* 2020), pero ~40 % menores que las reportadas hace 12 años por Amador-Muñoz *et al.* (2011), también en el mismo sitio de muestreo. Las concentraciones de HAP en Beijing y Shanghái (China) y en Augsburg (Alemania) fueron entre ~3 y ~270 veces más altas, que las observadas en este estudio.

Las concentraciones de oxi-HAP en nuestro estudio, fueron similares a las encontradas en Atenas, Grecia, e inferiores a las determinadas en Santiago (Chile) (~100 veces); Arizona (USA) (~12 veces); Augsburg (Alemania) (~9 veces) y Guadalajara (México) (~3.5 veces).

En el caso de n-alcanos, las concentraciones fueron similares a las obtenidas durante 2006 en el mismo sitio de muestreo. En el 2006 predominaron las fuentes biogénicas sobre las petrogénicas, en este estudio las fuentes petrogénicas fueron las dominantes. Las concentraciones de n-alcanos en Beijing (China) y Augsburg (Alemania) fueron entre ~3 y ~12 veces superiores, respectivamente, siendo las fuentes antropogénicas (combustión vehicular, residuos de combustibles) predominantes sobre las biogénicas.

Un estudio previo realizado en el suroeste de la Ciudad de México durante noviembre 2016 mostró que las medianas de las concentraciones de DnBF fue similar a la obtenida en este estudio (Trejo-Pacheco 2018). En Shanghái y Beijing (China) los ftalatos más abundantes fueron: DiBF, DnBF y 2EHF. En una zona industrial localizada en Coruña (España), el ftalato más abundante fue DnBF. Todos estos estudios fueron entre ~29 y ~127 superiores a las determinadas en este estudio.

Los estudios de aldehídos de cadena larga son escasos. En la Ciudad de México es la primera vez que se determinan estas especies en material particulado. En Aviero (Portugal) sitio rural, las concentraciones de aldehídos fueron similares respecto a las concentraciones obtenidas en este estudio. Las concentraciones en Beijing (China) y Sonnblick (Austria) fueron entre ~1 y ~4 veces menores, respectivamente. También, se analizaron aldehídos en PM₁₀ en ciudades como Puy de Dome (Francia) y Schauinsland (Alemania), donde las concentraciones fueron ~6 y ~8 veces menores, respectivamente a los obtenidos en este estudio.

Tabla XXVIII. Comparación de la concentración de las especies analizadas en este estudio con otras ciudades.

Especies orgánicas	Lugar	Periodo	Tipo de sitio	Tipo de análisis	Técnica	\sum especie	Concentración (ng m ⁻³)	Referencia
HAP	Augsburg, Alemania	Dic-Feb, 2004	Urbano	Off-line	TD-CG-TOFMS	10	12.9±5.4 ^b	Schnelle-Kreis <i>et al.</i> 2007
	Ciudad de México (SO)	Ene-Mar, Nov-Dic, 2006	Urbano	Off-line	CG-EM	18	5.7(3.0-10.9) ^c	Amador-Muñoz <i>et al.</i> 2011
	Beijing, China	Dic, 2006	Urbano	Off-line	TD-CG-EM	17	379±159 ^b	Li <i>et al.</i> 2013
	Ciudad de México (SO)	Nov2016-Mar2017	Urbano	Off-line	CG-EM	22	4.5(2.9-6.6) ^c	Amador-Muñoz <i>et al.</i> 2020
	Shanghái, China	Nov-Dic, 2018	Urbano	On-line	TAG-CG-EM	11	3.4±1.4 ^b	Wang <i>et al.</i> 2020
	Ciudad de México (SO)	Nov-Dic, 2018	Urbano	On-line	TAG-CG-EM	30	1.4(0.3-3.9) ^c	Este estudio
oxi-HAP	Santiago, Chile	Ago, 1998	Urbano	Off-line	CG-EM/EM	11	869.6±123.8 ^b	Tsapakis <i>et al.</i> 2002
	Atenas, Grecia	Mar, 2004	Urbano	Off-line	CG-EM	14	0.6±1.06 ^b	Andreou y Rapsomanikis 2009
	Augsburg, Alemania	Dic-Feb, 2004	Urbano	Off-line	TD-CG-TOFMS	6	7.4±1.1 ^b	Schnelle-Kreis <i>et al.</i> 2007
	Arizona, USA	Mar-May, 2005	Urbano	Off-line	LC-EM/EM	12	9.6 ^a	Delhomme <i>et al.</i> 2008
	Jalisco, México	Mar-May, 2014	Urbano	Off-line	CG-EM	7	2.9(1.1-4.4) ^c	Barradas-Gimate <i>et al.</i> 2017
	Ciudad de México (SO)	Nov- Dic, 2018	Urbano	On- line	TAG-CG-EM	7	0.8(0.2-2.0) ^c	En este estudio
n-alcanos	Beijing, China	Enero, 2003	Urbano	Off-line	CG-EM	C ₁₆ -C ₃₅	399.0±167.2 ^b	Wang <i>et al.</i> 2006
	Augsburg, Alemania	Dic-Feb, 2004	Urbano	Off-line	TD-CG-TOFMS	C ₂₀ -C ₃₄	125.9±78.2 ^b	Schnelle-Kreis <i>et al.</i> 2007
	Ciudad de México (SO)	Ene-Dic, 2006	Urbano	Off-line	CG-EM	C ₁₉ -C ₃₃	32.5(18.3-75.7) ^c	Amador-Muñoz <i>et al.</i> 2011
	Beijing, China	Dic, 2006	Urbano	Off-line	TD-CG-EM	C ₁₉ -C ₂₅	420.0±110 ^b	Li <i>et al.</i> 2013
	Beijing, China	Nov-Dic, 2016	Urbano	Off-line	CGxCG-TOFMS	C ₁₀ -C ₃₅	450.1±315.6 ^b	Lyu <i>et al.</i> 2019
	Ciudad de México (SO)	Nov-Dic, 2018	Urbano	On-line	TAG-CG-EM	C ₁₅ -C ₄₀	38.0(12.2-97.1) ^c	En este estudio
Ftalatos	Beijing, China	Enero, 2003	Urbano	Off-line	CG-EM	6	178.0±89.6 ^b	Wang <i>et al.</i> 2006
	Shanghái, China	Invierno, 2011	Suburbano	Off-line	CG-EM	6	50.4 ^a	Ma <i>et al.</i> 2014
	Ciudad de México (SO)	Nov, 2016	Urbano	Off-line	CG-EM	6	28.6(15.7-77.9) ^d	Trejo-Pacheco 2018
	Beijing, China	Dic, 2014-Feb, 2016	Urbano	Off-line	CG-EM	6	125±100 ^b	Chen <i>et al.</i> 2018
	Coruña, España	-	Industrial	Off-line	LC-EM/EM	4	57.6 ^a	Salgueiro-González <i>et al.</i> 2013
	Ciudad de México (SO)	Nov-Dic, 2018	Urbano	On- line	TAG-CG-EM	9	1.4(0.4-16.3) ^c	En este estudio
Aldehídos	Aveiro, Portugal	Invierno, 2002	Rural	Off-line	CG-EM	C ₁₅ -C ₃₀	8.0 ^a	Oliveira <i>et al.</i> 2007
	Sonnblick, Austria	Invierno, 2002	Rural	Off-line	CG-EM	C ₁₂ -C ₃₀	1.4 ^a	Oliveira <i>et al.</i> 2007
	Puy de Dome, Francia	Invierno, 2002	Rural	Off-line	CG-EM	C ₁₂ -C ₃₀	0.9 ^a	Oliveira <i>et al.</i> 2007
	Schauinsland, Alemania	Invierno, 2002	Rural	Off-line	CG-EM	C ₁₁ -C ₃₀	0.7 ^a	Oliveira <i>et al.</i> 2007
	Beijing, China	Nov-Dic, 2016	Urbano	Off-line	GCxGC-TOFMS	C ₁₁ -C ₁₄	4.3 ^a	Lyu <i>et al.</i> 2019
	Ciudad de México (SO)	Nov-Dic, 2018	Urbano	On-line	TAG-CG-EM	C ₁₁ -C ₁₄	6.2(1.6-25.9) ^c	En este estudio

^a Promedio, ^b Promedio±DE, ^c mediana (P10-P90), ^d mediana (P25-P75). TD-CG-TOFMS: Termodesorción-Cromatografía de Gases-Espectrómetro de Masas con Tiempo de vuelo, TD-CG-EM: Termodesorción -Cromatografía de Gases-Espectrómetro de Masas, LC-EM: Cromatografía de Líquidos-Espectrómetro de Masas, CGXCG-TOFMS: Cromatografía de Gases bidimensional- Espectrómetro de Masas con Tiempo de vuelo.

7. CONCLUSIONES

Por primera vez en México, se determinaron simultáneamente cinco familias de contaminantes atmosféricos con resolución horaria empleando el TAG-CG-EM: HAP, oxi-HAP, n-alcanos, ftalatos y aldehídos; estos grupos constituyen una porción de la fracción orgánica de las PM_{2.5}. Se detectaron sistemáticamente el 60 % de compuestos orgánicos totales analizados.

El método de estándar interno subestimó la concentración de los analitos de HAP ~ 50 % comparado con el método de dilución isotópica empleando TAG-CG-EM. La verificación (calificación) del TAG-GC-MS se evaluó con 72 especies orgánicas semivolátiles. Se encontró linealidad >0.99 entre 200 pg y 30 ng (excepto para aquellos con peso molecular < 130 g mol⁻¹). Los límites de cuantificación oscilaron entre 2 pg (benzo[*e*]pireno) y 14.9 ng (dodecanal). Los resultados sugirieron el empleo del método por dilución isotópica (referencia) utilizando compuestos deuterados para el análisis cuantitativo de las especies en PM_{2.5}. El TAG-GC-EM confiere certeza en el análisis de compuestos con peso molecular > 150 g mol⁻¹, que predominantemente se encuentran en la fase particulada del aerosol atmosférico.

La concentración de HAP (mediana) en fase particulada osciló entre 30 pg m⁻³ (5-metilcriseno) y 238 pg m⁻³ (benzo[*ghi*]perileno). Las concentraciones más altas de HAP carcinogénicos se observaron durante dos periodos, diurno: 7:00-9:00 h y nocturno: 20:00-22:00 h. Las principales fuentes de combustión fueron vehiculares por combustión de diesel y gasolina, estas últimas con catalizador. La presencia de reteno (99 pg m⁻³, mediana) durante noviembre-diciembre 2018 indicaron quema de biomasa proveniente del suroeste al sitio de muestreo, durante el periodo nocturno. El promedio de la concentración del benzo[*a*]pireno (205 pg m⁻³), quien es el único HAP normado, fue mayor al valor límite establecido por la OMS.

La concentración de oxi-HAP (mediana) varió entre 101 pg m⁻³ (1-fenalenona) y 317 pg m⁻³ (antraquinona). Los oxi-HAP más abundantes fueron antraquinona, benzofenona y 5,12-naftacenquinona, representando el 40, 34 y 20 %, respectivamente del total de oxi-HAP. Seis oxi-HAP se emitieron por procesos de combustión de diesel, gasolina y quema de biomasa. Sin embargo, la antraquinona aparentemente se formó durante la noche por reacciones de oxidación vía radicales NO₃· sobre el antraceno, considerado su precursor.

La concentración de n-alcanos (mediana) osciló entre 1.02 ng m⁻³ (tetratriacontano) y 4.71 ng m⁻³ (pentadecano). Los n-alcanos <C₂₃ se emitieron por procesos de evaporación de combustibles fósiles, principalmente durante el día. Los n-alcanos entre C₂₃ y C₂₆, mostraron origen tanto antropogénico como biogénico, mientras que los >C₂₆, se emitieron por fuentes biogénicas. La mayor abundancia de las dos últimas familias se observó durante la noche. El IPC sugirió que el 57 % de las observaciones se asociaron a fuentes petrogénicas, el 16 % de fuentes biogénicas y el 27 % de la mezcla entre fuentes petrogénicas y biogénicas.

Los ftalatos oscilaron entre 0.69 ng m^{-3} (diciclohexilftalato) y 10 ng m^{-3} (di-n-butilftalato). Los ftalatos más frecuentes fueron el diciclohexilftalato y el bis(2-etil-hexil)ftalato. El primero emitido probablemente por fuentes vehiculares, mientras que el bis(2-etil-hexil)ftalato, por fuentes fijas e industriales. La mayor abundancia de ftalatos de origen industrial ocurrió durante las primeras horas del día.

La concentración de los aldehídos osciló entre 1.62 ng m^{-3} (tetradecanal) y 7.43 ng m^{-3} (undecanal). Se observó que los aldehídos fueron tanto de origen primario como secundario. Las asociaciones con los n-alcanos (principalmente de 11:00 h a 13:00 h) sugirieron a éstos como los precursores de su formación vía radicales OH.

De las cinco familias analizadas, los n-alcanos aportaron el 71 % en promedio de la masa total de todas las especies determinadas, los aldehídos contribuyeron con el 13 %, los ftalatos con el 10 %, los HAP con el 4 % y los oxi-HAP con el 2 %. Aunque la masa de $\text{PM}_{2.5}$ sea constante su composición es diferente. Durante diciembre la toxicidad de las $\text{PM}_{2.5}$ aumentó debido al incremento de las concentraciones de oxi-HAP y HAP, considerados mutagénicos, teratogénicos y carcinogénicos.

El CO y NO_x correlacionaron con HAP, benzantrona y diciclohexilftalato, sugiriendo emisión por fuentes móviles durante los periodos diurno y nocturno. La correlación negativa entre O_3 y los HAP durante el periodo diurno indicó oxidación de HAP, similarmente los n-alcanos mostraron correlación negativa con este contaminante en el periodo diurno. De manera opuesta, se observó correlación positiva entre O_3 y antraquinona, lo que robustece la hipótesis de que la antraquinona tiene origen secundario. El SO_2 correlacionó con HAP $< 228 \text{ g mol}^{-1}$, diciclohexilftalato y con la suma de oxi-HAP. Las $\text{PM}_{2.5}$ se asociaron con la antraquinona y diciclohexilftalato sugiriendo transporte al sitio de muestreo.

La correlación negativa entre los parámetros meteorológicos con los HAP, n-alcanos y el diciclohexilftalato mostró que la velocidad de viento y la humedad relativa son buenos depuradores naturales de contaminantes en el aire.

En general, los compuestos analizados en este estudio fueron de origen primario; sin embargo, es importante continuar con el análisis de la composición orgánica en diferentes sitios y durante distintas temporadas para identificar fuentes y conocer a mayor detalle los procesos y transformaciones que ocurren en la atmósfera, así como estudiar la formación y presencia del SOA, al aumentar el número de analitos en futuros estudios.

8. RECOMENDACIONES

- Eliminar la fase gas del muestreo de PM_{2.5} en el TAG.
- Emplear estándares deuterados para el análisis cuantitativo de las especies orgánicas de PM_{2.5}.
- Integrar a la serie homóloga de aldehídos para continuar con el análisis de asignación de fuentes y elucidar los procesos de formación.
- Analizar más especies de origen secundario.
- Llevar a cabo más campañas de muestreo en otros sitios de la Ciudad de México y en diferentes temporadas del año.

9. REFERENCIAS

- Abbas I., Badran G., Verdin A., Ledoux F., Roumié M., Courcot D. (2018). Polycyclic aromatic hydrocarbon derivatives in airborne particulate matter: sources, analysis and toxicity. *Environmental Chemistry Letters*. 9, 1-37.
- Abdel-Shafy H., Mansour M. (2016). A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. *Egyptian Journal of Petroleum*. 25, 107-123.
- Abu-Elmagd M., Alghamdi M., Shamy M., Khoder M., Costa M., Assidi M., Kadam R., Alsehli H., Gari M., Pushparaj P., Kalamegam G., Al-Qahtani M. (2017). Evaluation of the effects of airborne particulate matter on Bone Marrow-Mesenchymal Stem Cells (BM-MSCs): Cellular, molecular and systems biological approaches. *Environmental Research and Public Health*. 14, 440-449.
- Adibi J., Perera F., Jedrychowski W., Camann D., Jacek R., Whyatt R. (2003). Prenatal exposures to phthalates among women in New York City and Krakow, Poland. *Environmental Health Perspectives*. 111, 1719–1722.
- Agnesod G., De Maria R., Fontana M., Zublena M. (1996). Determination of PAH in airborne particulate: comparison between off-line sample techniques and automatic analyzer based on a photoelectric aerosol sensor. *Science of the Total Environment*. 190, 443-449.
- Albinet A., Leoz-Garziandia E., Budzinski H., Villenave E., Jaffrezzo J.L. (2008). Nitrated and oxygenated derivatives of polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of two French alpine valleys part 1: Concentrations, sources and gas/particle partitioning. *Atmospheric Environment*. 42, 43–54.
- Alves C., Pio C., Duarte A. (2001), Composition of extractable organic matter of air particles from rural and urban Portuguese areas, *Atmospheric Environment*. 35, 5485- 5496.
- Amador-Muñoz O., Villalobos-Pietrini R., Agapito-Nadales M.C., Munive-Colín Z., Hernández-Mena L., Sánchez-Sandoval M., Gómez-Arroyo S., Bravo-Cabrera J.L., 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. y Vera L. (2011). Organic compounds of PM_{2.5} in Mexico Valley: spatial and temporal patterns, behavior and sources. *Science of the Total Environment* 409, 1453-1465.

- Amador-Muñoz O., Bazán-Torija S., Villa-Ferreira S.A., Villalobos-Pietrini R., Bravo-Cabrera J.L., Munive-Colín Z., Hernández-Mena L., Saldarriaga-Noreña H., Murillo-Tovar M.A. (2013). Opposing seasonal trends for polycyclic aromatic hydrocarbons and PM₁₀, health risk and sources in southwest Mexico City. *Atmospheric Research*. 122, 199-212.
- Amador-Muñoz, O. Santos-Medina G.L., Jazcilevich-Diamant A., 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. IMPI. Clasificación: Int. Cl.8: B01D3/00; B01D33/00; G01N1/00. Vigencia 20 años, Titular: UNAM.
- Amador-Muñoz O., Martínez-Domínguez Y.M., Gómez-Arroyo, S. Peralta O. (2020). Current situation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) in PM_{2.5} in a receptor site in Mexico City and estimation of carcinogenic PAH by combining non-real-time and real-time measurement techniques. *Science of the Total Environment*. 703, 134526.
- Andersen C., Kraus A.M., Eriksson A.C., Jakobsson J., Löndahl J., Nielsen J., Lindh C.H., Pagels J., Gudmundsson A., Wierzbicka A., (2018). Inhalation and dermal uptake of particle and gas-phase phthalates—a human exposure study. *Environmental Science and Technology*. 52, 12792–12800.
- Andreou G., Rapsomanikis S. (2009). Polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxygenated derivatives in the urban atmospheres of Athens, *Journal of Hazardous Materials*. 172, 363-373.
- Apte J., Brauer M., Cohen A., Ezzati M., and C. Pope A. (2018). Ambient PM_{2.5} reduces global and regional life expectancy. *Environmental Science and Technology Letters*. 5, 546–551.
- Arias-Loaiza G.E., Beristain-Montiel E., Gomez-Arroyo S., Amador-Muñoz O. (2018). A thermo-cavitation method to determine organochlorine pesticides in gas and particle phases collected in polyurethane foam used in passive air samplers. *Water Air Soil Pollution*. 229, 282.
- Arnott W., Hamasha K., Moosmüller H., Sheridan P., Ogren J. (2005). Towards aerosol light-absorption measurements with a 7-wavelength aethalometer: Evaluation with a photoacoustic instrument and 3-wavelength nephelometer. *Aerosol Science and Technology*. 39, 17-29.
- Atkinson R. (1997). Gas-phase tropospheric chemistry of volatile organic compounds: 1. alkanes and alkenes. *Journal of Physical and Chemical*. 26, 215-290.
- Atkinson R., Arey J. (2003). Atmospheric degradation of volatile organic compounds. *Chemical Reviews*. 103, 4605–4638.
- Azevedo D.A., Moreira L.S., Siaeira D.S. (1999). Composition of extractable organic matter in aerosols from urban areas of Rio de Janeiro city, Brazil. *Atmospheric Environment*. 33, 4987-5001.
- Balti E., Echouffo-Tcheugui J., Yako Y., Kengne A. (2014). Air pollution and risk of type 2 diabetes mellitus: A systematic review and meta-analysis. *Diabetes Research and Clinical Practice*. 106, 161–172.
- Bandyopadhyay A. (2016). Neurological disorders from ambient (urban) air pollution emphasizing UFPM and PM_{2.5}. *Current Pollution Reports*. 2, 203–211.
- Baron P., Willeke K. (2001). Aerosol measurement. Principles, techniques and applications. 2nd Ed., Wiley Interscience.
- Barradas-Gimate A., Murillo-Tovar M.A., Díaz-Torres J., Hernández-Mena L., Saldarriaga-Noreña H., Delgado-Saborit J.M., López-López A. (2017). Occurrence and potential sources of quinones associated with PM_{2.5} in Guadalajara, Mexico. *Atmosphere*. 5, 1-15.

- Baumgardner D., Kok G.L., Raga G.B. (2007). On the diurnal variability of particle properties related to light absorbing carbon in México City. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 7, 2517-2526.
- Benning J. L., Liu Z., Tiwari A., Little J. C., Marr L. C. (2013). Characterizing gas-particle interactions of phthalate plasticizer emitted from vinyl flooring. *Environmental Science and Technology*. 47, 2696–2703.
- Beko G., Callesen M., Weschler C. J., Toftum J., Langer S., Sigsgaard T., Host A., Kold-Jensen T., Clausen G. (2015) Phthalate exposure through different pathways and allergic sensitization in preschool children with asthma, allergic rhinoconjunctivitis and atopic dermatitis. *Environmental Research*. 137, 432–439.
- Bergé A., Cladière M., Gasperi J., Coursimault A., Tassin B., Moilleron R. (2013). Meta-analysis of environmental contamination by phthalates. *Environmental Science and Pollution Research*. 20, 8057–8076.
- Beristain-Montiel E., Villalobos-Pietrini R., Arias-Loaiza G.E., Gómez-Arroyo S., Amador-Muñoz O. (2016). An innovative ultrasound assisted extraction micro-scale cell combined with gas chromatography/mass spectrometry in negative chemical ionization to determine persistent organic pollutants in air particle matter. *Chromatography A*. 1477, 100-107.
- Bertrand A., Stefenelli G., Jen C.N., Pieber S.M., Bruns E.A., Ni H., Temime-Roussel B., Slowik J.G., Goldstein A.H., Haddad I., Baltensperger U., Prévôt A.S.H., Wortham H., Marchand N. (2018). Evolution of the chemical fingerprint of biomass burning organic aerosol during aging. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 18, 7607–7624.
- Block M.L., Calderón-Garcidueñas L. (2009). Air pollution: mechanisms of neuroinflammation and CNS disease. *Trends in Neurosciences*. 32, 506–516.
- Boden A.R. y Reiner E.J. (2004). Development of an isotope-dilution gas chromatographic-mass spectrometric method for analysis of polycyclic aromatic compounds in environmental matrices. *Polycyclic Aromatic Compounds*. 24, 309-323.
- Bolton J., Trush M. A., Penning T., Dryhurst G., Monks T. J. (2000). Role of quinones in toxicology. *Chemical Research in Toxicology*. 13, 135-160.
- Bornehag C., Sundell j., Weschler C., Sigsgaard T., Lundgren B., Hasselgren M., Hägerhed-Engman L. (2004). The association between asthma and allergic symptoms in children and phthalates in house dust: a nested case-control study, *Environmental Health Perspectives*. 112, 1393–1397.
- Boucher O., Randall D., Artaxo P., Bretherton C., Feingold G., Forster P., Kerminen V., Kondo Y., Liao H., Lohmann U., Rasch P., Satheesh S., Sherwood S., Stevens B., Zhang X. (2013). Clouds and Aerosols. En T. Stocker, D. Qin, G. Plattner, M. Tignor, S. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex, P. Midgley (Eds.), *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press.
- Brandenberger S., Mohra M., Grob K., Neukom H.P. (2005). Contribution of unburned lubricating oil and diesel fuel to particulate emission from passenger cars. *Atmospheric Environment*. 39, 6985–6994.
- Brauer M., Amann M., Burnett R., Cohen A., Dentener F., Ezzati M., Henderson S., Krzyzanowski M., Martin R., Van Dingenen R., Van Donkelaar A., Thurston G. (2012). Exposure assessment for estimation of the global burden of disease attributable to outdoor air pollution. *Environmental Science and Technology*. 46, 652–660.

- Braun M., Sathyanarayana S., Hauser R. (2013). Phthalate exposure and children's health. *Current Opinion in Pediatrics*. 25, 247–254.
- Calafat A.M., Needham L.L., Silva M.J., Lambert G. (2004). Exposure to Di-(2-Ethylhexyl)Phthalate among premature neonates in a neonatal intensive care unit. *Pediatrics*. 113, 429-435.
- Calderón-Ezquerro M.C., Martínez-López B., Guerrero-Guerra C., López-Espinoza E., Cabos- Narvaez W.D. (2018). Behaviour of quercus pollen in the air, determination of its sources and transport through the atmosphere of Mexico City and conurbated áreas. *International Journal of Biometeorology*. 62, 1721-1732.
- Castro-Gálvez Z., Garrido-Armas M., Palacios-Arreola M., Torres-Flores U., Rivera-Torruco G., Valle-Rios R., Amador-Muñoz O., Hernández-Hernández A., Arenas-Huertero F. (2019). Cytotoxic and genotoxic effects of Benzo[ghi]perylene on the human bronchial cell line NL-20. *Toxicology in Vitro*. 61, 104645.
- Carreras H.A., Calderón-Segura M.E., Gómez-Arroyo S., Murillo-Tovar M.A., Amador-Muñoz O. (2013). Composition and mutagenicity of PAHs associated with urban airborne particles in Córdoba, Argentina. *Environmental Pollution*. 178, 403-410.
- Cecinato A., Guerreiro E., Balducci C., Muto V. (2014). Use of the PAH fingerprints for identifying pollution sources. *Urban Climate*. 10, 630-643.
- Chen Y., Lv D., Li X., Zhu T. (2018). PM_{2.5}-bound phthalates in indoor and outdoor air in Beijing: Seasonal distributions and human exposure via inhalation. *Environmental Pollution*. 241, 369-377.
- Cheng Z., Luo A., Wang S., Wang Y., Sharma S., Shimadera H., Wang X., Bressi M., de Miranda R.M., Jiang J., Zhou W., Fajardo O., Yan N., Hao J. (2016). Status and characteristics of ambient PM_{2.5} pollution in global megacities. *Environment International*. 89-90, 212-221.
- Chow J., Watson J., Edgerton S., Vega E. (2002). Chemical composition of PM_{2.5} and PM₁₀ in Mexico City during winter 1997. *Science of the Total Environment*. 287, 177-201.
- Chuang S., Chen H., Sun C., Chen Y., Wang Y., Chiang C., Chen C., Wang S., Chen C., Hsiung C. (2020). Phthalate exposure and prostate cancer in a population-based nested case-control study. *Environmental Research*. 181, 1-8.
- Cousins, I., Mackay, D. (2000). Correlating the physical–chemical properties of phthalate esters using the three solubility approach. *Chemosphere*. 41, 1389–1399.
- Cropper P., Overson D., Cary R., Eatough D., Chow J., Hansen J. (2017). Development of the GC-MS organic aerosol monitor (GC-MS OAM) for in-field detection of particulate organic compounds. *Atmospheric Environment*. 169, 258-266.
- Daniel S., Balalian A., Whyatt R., Liu X., Rauh V., Herbstman J., Factor-Litvak P. (2020). Perinatal phthalates exposure decreases fine-motor functions in 11-year-old girls: Results from weighted quantile sum regression. *Environment International*. 136, 1054242.

- DeCarlo P. F., Slowik J., Worsnop D., Davidovits P., Jimenez J.L. (2004). Particle morphology and density characterization by combined mobility and aerodynamic diameter measurements. Part 1: Theory. *Aerosol Science and Technology*. 38, 1185-1205.
- DeCarlo P. F., Kimmel J. R., Trimborn A., Northway M. J., Jayne J. T., Aiken A. C., Gonin M., Fuhrer K., Horvath T., Docherty K., Worsnop D. R., Jimenez J. L. (2006). A field-deployable High-Resolution Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer. *Analytical Chemistry*. 78:8281–8289.
- Delhomme O., Millet M., Herckes P. (2008). Determination of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric aerosol samples by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Talanta*. 74, 703–710.
- Díaz R., López-Monroy J., Miranda J. Espinosa A. (2014). PIXE and XRF analysis of atmospheric aerosols from a site in the west area of Mexico City. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 318, 135-138.
- Docherty K. S., Yaga R., Preston W.T., Jaoui M., Reidel T.P., Offenberg J.H., Kleindienst T.E., Lewandowski M. (2021). Relative contributions of selected multigeneration products to chamber SOA formed from photooxidation of a range (C₁₀–C₁₇) of n-alkanes under high NO_x conditions. *Atmospheric Environment*. 244, 117976.
- ECHA (2018). <https://echa.europa.eu/authorisation-list> (2018). Verificado marzo 25, 2020.
- EEA (2017). Agencia Europea del Medio Ambiente. Calidad del aire en Europa - informe 2017. <https://skupnostobcin.si/wp-content/uploads/2017/10/airquality2017-15-29.pdf>. Verificado mayo, 2020.
- EPA (1996). Environmental Protection Agency, sampling of ambient air for total suspended particulate matter (SPM). Compendium of methods for the determination of inorganic compounds in ambient air. EPA-454/R-98-004.
- EPA 2012 <https://www.epa.gov/assessing-and-managing-chemicals-under-tsca/phthalates> (2012). Verificado marzo 25, 2020.
- Ervens B., Turpin B., Weber R. (2011). Secondary organic aerosol formation in cloud droplets and aqueous particles (aqSOA): a review of laboratory, field and model studies. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 11, 11069-11102.
- European Commission (2018). Air Quality Standards. <http://ec.europa.eu/environment/air/quality/standards.htm> Verificado en mayo 2020.
- Fine P., Cass G., Simoneit B. (2002). Chemical characterization of fine particle emissions from the fireplace combustion of woods grown in the Southern United States. *Environmental Science and Technology*. 36, 1442-1451.
- Finlayson-Pitts J. B., Pitts N. J. Jr. (1986). Atmospheric chemistry; fundamental and experimental techniques. Wiley, Nueva York.
- Finlayson-Pitts J. B., Pitts N. J. Jr. (2000b). Chemistry of the upper and lower atmosphere. Academic, Nueva York.
- Flores R., Mertoglu E. (2020). Optimization of a thermal desorption-gas chromatography/mass spectrometry method for characterization of semi-volatile organic compounds in high time resolved PM_{2.5}. *Atmospheric Pollution Research*. 11, 619–629.

- Franchini M., Mannucci P. (2011). Thrombogenicity and cardiovascular effects of ambient air pollution. *Blood*. 118, 2405-2412.
- Galarneau E. (2008). Source specificity and atmospheric processing of airborne PAHs: implications for source apportionment. *Atmospheric Environment*. 42, 8139-8149.
- García R., Pérez R., Kotsarenko A., Álvarez H., Barrera H., Carrillo-Chavez A., Peralta O., Campos J., Torres R., Hernández G. (2018). Concentrations of mercury and other inorganic ions in wet precipitation collected from a mountain mining zone and an urban area in central México. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 101, 145–152.
- Gao C., Xia L., Wu C., Shen H., Guo Y. (2019). Hydroxylated polycyclic aromatic hydrocarbons in surface soil in an emerging urban conurbation in south China. *Science of the Total Environment*. 692, 1250-1256.
- Goldstein A., Galbally I. (2007). Known and unexplored organic constituents in the Earth's atmosphere. *Environmental Science and Technology*. 41, 1514-1521.
- Goldstein A., Worton D., Williams B., Hering S., Kreisberg N., Panic O., Gorecki T. (2008). Thermal desorption comprehensive two-dimensional gas chromatography for in-situ measurements of organic aerosols. *Journal of Chromatography A*. 1186, 340–347.
- Gullett B.K., Touati A., Hays M.D. (2003). PCDD/F, PCB, HxCBz, PAH, and PM emission factors for fireplace and woodstove combustion in the San Francisco Bay region. *Environmental Science and Technology*. 37, 1758-1765.
- Halden R. (2010). Plastics and health risks. *Annual Review of Public Health*. 31, 179–194.
- Hallquist M., Wenger J., Baltensperger U., Rudich Y., Simpson D., Claeys M., Dommen J., Donahue N., George C., Goldstein A., Hamilton J., Herrmann H., Hoffmann T., Iinuma Y., Jang M., Jenkin M., Jimenez J., Kiendler-Scharr A., Maenhaut W., McFiggans G., Mentel T., Monod A., Prévôt A., Seinfeld J., Surratt J., Szmigielski R., Wildt J. (2009). The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 9, 5155-5236.
- Han Y., Kawamura K., Chen Q., Mochida M. (2016). Formation of high-molecular-weight compounds via the heterogeneous reactions of gaseous C₈-C₁₀ n-aldehydes in the presence of atmospheric aerosol components. *Atmospheric Environment*. 126, 290-297.
- Hasheminassab S., Daher N., Schauer J., Sioutas C. (2013). Source apportionment and organic compound characterization of ambient ultrafine particulate matter (PM) in the Los Angeles Basin. *Atmospheric Environment*. 79, 529–539.
- Hayakawa K., Onoda Y., Tachikawa C., Hosoi S., Yoshita M., Chung S., Kizu R., Toriba A., Kameda T., Tang N. (2007). Estrogenic/Antiestrogenic activities of polycyclic aromatic hydrocarbons and their monohydroxylated derivatives by yeast two-hybrid assay. *Journal of Health Science*. 53, 562-570.
- Haywood J. (2016). Atmospheric aerosols and their role in climate change. *Climate Change 2a Edición*. Trevor M. Letcher. Capítulo 27. 449-463.

- He X., Wang Q., Huang X.H., Huang D.D., Zhou M., Qiao L., Zhu S., Ma Y., Wang H., Li L., Huang C, Xu W., Worsnop D.R., Goldstein A.H., Zhen Yu J. (2020). Hourly measurements of organic molecular markers in urban Shanghai, China: Observation of enhanced formation of secondary organic aerosol during particulate matter episodic periods. *Atmospheric Environment*. 240, 117807.
- Heudorf, U., Mersch-Sundermann, V., Angerer, J. (2007). Phthalates: toxicology and exposure. *Hygiene and Environmental Health*. 210, 623–634.
- Hinds W.C. (1999). Aerosol technology, properties, behavior, and measurements of airborne particles. Wiley Interscience, Nueva York.
- Högberg J., Hanberg A., Berglund M., Skerfving S., Remberger M., Calafat A., Jansson B., Johansson N., Appelgren M., Filipsson A., Håkansson H. (2008). Phthalate diesters and their metabolites in human breast milk, blood or serum, and urine as biomarkers of exposure in vulnerable populations, *Environmental Health Perspectives*. 116, 334–339.
- Hoshiko T., Yamamoto K., Nakajima F., Prueksasit T. (2012). Temporal variation of particle size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons at different roadside air environments in Bangkok, Thailand. En: *Atmospheric Aerosols* (Hayder Abdul-Razzak Ed.) Intech Open, Capítulo 2, 29-46.
- Howard, P.H., Meylan, W.M., (1997). Handbook of physical properties of organic chemicals. CRC/Lewis Publishers, Boca Raton, FL.
- IARC (2010). International Agency for Research on Cancer. Some non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons and some related exposures, *Monogr Eval Carcinog Risk Hum*. 92, 765-771.
- IARC (2012). International Agency for Research on Cancer. Chemical Agents and Related Occupations – Volume 100 F – A Review of Human Carcinogens. In: International Agency for Research on Cancer (IARC). *Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*, 100F.
- IARC (2013). IARC: Outdoor air pollution a leading environmental cause of cancer deaths. World Health Organization.
- INEGI (2015). Censo 2015. <https://www.inegi.org.mx/app/areasgeograficas/?ag=15>, Verificado, mayo 2020.
- INEGI (2018). Censo 2018 https://www.inegi.org.mx/contenidos/programas/cngf/2018/doc/cngf_2018_resultados.pdf, Verificado, mayo 2020.
- Ipapo N., Factor-Litvak P., Whyatt R. M., Calafat A., Diaz D., Perera F., Rauh V., Herbstman J. (2017). Maternal prenatal urinary phthalate metabolite concentrations and visual recognition memory among infants at 27 weeks. *Environmental Research*. 155, 7–14.
- IPCC (2013). Summary for Policymakers. In: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, Reino Unido y Nueva York, NY, EUA.

- Isaacman G., Kreisberg N., Yee I., Worton D., Chan A., Moss J., Hering S., Goldstein A. (2014). Online derivatization for hourly measurements of gas- and particle-phase semi-volatile oxygenated organic compounds by thermal desorption aerosol gas chromatography (SV-TAG). *Atmospheric Measurement and Techniques*. 7, 4417–4429.
- Iwamoto N., Sumi D., Ishii T., Uchida K., Cho A., Froines J., Kumagai Y. (2007). Chemical knockdown of protein-tyrosine phosphatase 1B by 1,2-Naphthoquinone through covalent modification causes persistent transactivation of epidermal growth factor receptor. *Journal of biological chemistry*. 282, 33396-33404.
- Jacobson C., Hansson H., Noone K., Charlson R. (2000). Organic atmospheric aerosol: review and state of the science. *Reviews of Geophysics*. 38, 267–294.
- Jakober C., Riddle S., Robert M., Destailats H., Charles M., Green P., Kleeman M. (2007). Quinone emissions from gasoline and diesel motor vehicles. *Environmental Science and Technology*. 41, 4548-4554.
- Jang M., Czoschke N., Lee S., Kamens R. (2002). Heterogeneous atmospheric aerosol production by acid-catalyzed particle-phase reactions. *Science*. 298, 814-817.
- Jang M., Carroll B., Chandramouli B., Kamens R. (2003). Particle growth by acid-catalyzed heterogeneous reactions of organic carbonyls on preexisting aerosols. *Environmental Science and Technology*. 37, 3828-3837.
- Jayne J.T., Leard D.C., Zhang X., Davidovits P., Smith K.A., Kolb C.E., Worsnop D.R. (2000). Development of an aerosol mass spectrometer for size and composition: Analysis of submicron particles. *Aerosol Science and Technology*. 33, 49–70.
- Jedrychowski, W.A., Perera, F.P., Camann, D., Spengler, J., Butscher, M., Mroz, E., Majewska, R., Flak, E., Jacek, R., Sowa, A., (2015). Prenatal exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons and cognitive dysfunction in children. *Environmental Science and Pollution Research*. 22, 3631–3639.
- Jiang M., Marr L.C., Dunlea E.J, Herndon S.C., Jayne J.T., Kolb C.E., Knighton W.B., Rogers T.M, Zavala M., Molina L.T., Molina M.J. (2005). Vehicle fleet emissions of black carbon, polycyclic aromatic hydrocarbons, and other pollutants measured by a mobile laboratory in Mexico City. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 5, 3377-3387.
- Jo S., Kim K., Kim Y. (2016). A novel quantitation method for phthalates in air using a combined thermal desorption/gas chromatography/mass spectrometry application. *Analytica Chimica Acta*. 944, 29-36.
- Joensen U., Frederiksen H., Jensen M. B., Lauritsen M. P., Olesen I. A., Lassen T. H., Andersson A. M., Jorgensen, N. (2012). Phthalate excretion pattern and testicular function: a study of 881 healthy Danish men. *Environmental Health Perspectives*. 120, 1397–1403.
- Jones B., Han T., Delplancke T., McKenzie E., De Seymour J., Chua M., Tan K., Baker P. (2018). Association between maternal exposure to phthalates and lower language ability in offspring derived from hair metabolome analysis. *Scientific Reports*. 8, 1-8.
- Kang M., Fu P., Aggarwal S., Kumar S., Zhao Y., Sun Y., Wang Z. (2016). Size distributions of n-alkanes, fatty acids and fatty alcohols in spring time aerosols from New Delhi, India. *Environmental Pollution*. 219, 957-966.
- Katsoyiannis A., Breivik K. (2014). Model-based evaluation of the use of polycyclic aromatic hydrocarbons molecular diagnostic ratios as a source identification tool. *Environmental Pollution*. 184, 488-494.

- Kay V., Bloom M., Foster W. G. (2014). Reproductive and developmental effects of phthalate diesters in males. *Critical Reviews in Toxicology*. 44, 467–498.
- Kavouras I.G., Stephanou E.G. (2002). Gas/particle partitioning and size distribution of primary and secondary carbonaceous aerosols in public buildings. *Indoor Air*. 12, 17–32.
- Kawamura K., Ishimura Y., Yamazaki K. (2003). Four years' observations of terrestrial lipid class compounds in marine aerosols from the western North Pacific. *Global Biogeochemical Cycles*. 17, 3-19.
- Klyta J., Czaplicka M. (2020). Determination of secondary organic aerosol in particulate matter—short review. *Microchemical Journal*. 157, 1049972.
- Kim K.H, Jahan S., Kabir E., Brow, R. (2013). A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects. *Environment International*. 60, 71-80.
- Kim K.H., Kabir E., Kabir S. (2015). A review on the human health impact of airborne particulate matter. *Environment International*. 74, 136-143.
- Kreisberg N, Hering S.V., Williams B.J., Worton D.R., Goldstein A.H. (2009). Quantification of hourly speciated organic compounds in atmospheric aerosols, measured by an in-situ thermal desorption aerosol gas chromatograph (TAG). *Aerosol Science and Technology*. 43, 38–52.
- Kreisberg N. M., Worton D. R., Zhao Y., Isaacman G., Goldstein A. H., Hering, S. V. (2014). Development of an automated high temperature valveless injection system for online gas chromatography. *Atmospheric Measurement and Techniques*. 7, 4431–4444.
- Lambe A., Chacon-Madrid H., Nguyen N., Weitkamp E., Kreisberg V., Hering S., Holdstein A., Donahue N., Robinson A. (2010). Organic aerosol speciation: intercomparison of thermal desorption aerosol GC/MS (TAG) and filter-based techniques. *Aerosol Science and Technology*. 44, 141-151.
- Lee S., Allen H. (2012). Analytical measurements of atmospheric urban aerosol. *Analytical Chemistry*. 84, 1196-1201.
- Lee H.J., Aiona P.K., Laskin A., Laskin J., Nizkorodov S.A. (2014). Effect of solar radiation on the optical properties and molecular composition of laboratory proxies of atmospheric brown carbon. *Environmental Science and Technology*. 48, 10217-10226.
- Lee J., Lande D., Kim Y. (2015). Formation of polyaromatic hydrocarbon (PAH)-quinones during the gas phase reactions of PAHs with the OH radical in the atmosphere. *Environmental Chemistry*. 12, 307–315.
- Lee Y., Lee J., Choe W., Kim T., Lee J., Kho Y., Choi K., Zoh K. (2019). Distribution of phthalate esters in air, water, sediments, and fish in the Asan Lake of Korea. *Environment International*. 126, 635–6436.
- Li Y., Caoc J., Li J., Zhou J., Xu H., Zhang R., Ouyang Z. (2013). Molecular distribution and seasonal variation of hydrocarbons in PM_{2.5} from Beijing during 2006. *Particuology*. 11, 78-85.
- Li Y., Sun Y., Zhang Q., Li X., Li M., Zhou Z., Chan C. (2017). Real-time chemical characterization of atmospheric particulate matter in China: A review. *Atmospheric Environment*. 58, 270-304.

- Li K., Liszka M., Zhou C., Brehm E., Flaws J., Nowak R. (2020). Prenatal exposure to a phthalate mixture leads to multigenerational and transgenerational effects on uterine morphology and function in mice. *Reproductive Toxicology*. 93, 178–190.
- Lim Y., Ziemann P. (2005). Products and Mechanism of secondary organic aerosol formation from reactions of n-alkanes with OH radicals in the presence of NO_x. *Environmental Science and Technology*. 39, 9229-9236.
- Lim Y., Tan Y., Perri M., Seitzinger S., Turpin B. (2010). Aqueous chemistry and its role in secondary organic aerosol (SOA) formation. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 10, 10521-10539.
- Lin L., Wang S., Chang Y., Huang P., Cheng J., Su P., Liao P. (2011). Associations between maternal phthalate exposure and cord sex hormones in human infants, *Chemosphere*. 83, 1192–1199.
- Lioy P.J., Waldman J.M., Buckley T., Butler J., Pietarinen C. (1990). The personal, indoor and outdoor concentrations of PM₁₀ measured in an industrial community during the winter. *Atmospheric Environment*. 24B, 57-66.
- Liu H., Ma S., Zhang X., Yu Y. (2019). Application of thermal desorption methods for airborne polycyclic aromatic hydrocarbon measurement: A critical review. *Environmental Pollution*. 254, 113018.
- Lyu Y., Xu T., Yang X., Chen J., Cheng T., Li X. (2017). Seasonal contributions to size-resolved n-alkanes (C₈–C₄₀) in the Shanghai atmosphere from regional anthropogenic activities and terrestrial plant waxes. *Science of the Total Environment*. 579, 1918–1928.
- Lyu R., Shi Z., Alam M., Wu X., Liu D., Vu T., Stark C., Xu R., Fu P., Feng Y., Harrison R. (2019). Alkanes and aliphatic carbonyl compounds in wintertime PM_{2.5} in Beijing, China. *Atmospheric Environment*. 202, 244–255.
- Lyu X., Guo H., Yao D., Lu H., Huo Y., Xu W., Kreisberg N., Goldstein A.H., Jayne J., Worsnop D., Tan Y. Lee S-C., Wang T. (2020). In situ measurements of molecular markers facilitate understanding of dynamic sources of atmospheric organic aerosols. *Environmental Science and Technology*. 54, 11068-11069.
- Ma J., Chen L-L., Guo Y., Wu Q., Yang M., Wu M-H., Kannan K. (2014). Phthalate diesters in Airborne PM_{2.5} and PM₁₀ in a suburban area of Shanghai: Seasonal distribution and risk assessment. *Science of the Total Environment*. 497-498, 467-474.
- Mackay D., Shiu W., Ma K., Lee S. (2006). Handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals. CRC Press.
- Mannuccio P., Franchini M. (2017). Health effects of ambient air pollution in developing countries. *Environmental Research and Public Health*. 14, 1-8.
- Masih J. Singhvi R., Kumar K., Jain V., Taneja A. (2012). Seasonal variation and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in indoor and outdoor air in a semi-arid tract of Northern India. *Aerosol and Air Quality Research*. 12, 515-525.
- Martinelli N. Olivieri O., Girelli D. (2013). Air particulate matter and cardiovascular disease: A narrative review. *European Journal of Internal Medicine*. 24, 295-302.

- Meng Z., Dabdub D., Seinfeld J.H. (1997). Chemical coupling between atmospheric ozone and particulate matter. *Science*. 277, 116-119.
- Miller J.C. y Miller J.N. (2002). Statistics for analytical chemistry. 3a Edición. Ellis Horwood PTR, Prentice Hall, Nueva York, 223 p.
- Minga A., Thouret V., Saunois M., Delon C., Serc D., Mari C., Sauvage B., Mariscal A., Leriche M., Cros B. (2010). What caused extreme ozone concentrations over Cotonou in December 2005? *Atmospheric Chemistry and Physics*. 10, 895–907.
- Molina L.T., Molina M.J. (2002). Air quality in the Mexico Megacity: an integrated assessment, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holanda.
- Molina L.T., Madronich S., Gaffney J. S., Apel E, de Foy B., Fast J., Ferrare R, Herndon S., L. Jimenez J., Lamb B., Osornio-Vargas A. R., Russell P., Schauer J. J., Stevens P. S., Volkamer R., Zavala M. (2010). An overview of the MILAGRO 2006 Campaign: Mexico City emissions and their transport and transformation. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 10, 8697–8760.
- Molina L.T., Velasco E., Retama A., Zavala M. (2019). Experience from Integrated Air Quality Management in the Mexico City Metropolitan Area and Singapore. *Atmosphere*. 10, 512.
- Morton-Bermea O., Garza-Galindo R., Hernández-Álvarez E., Amador-Muñoz O., García-Arreola M., Ordoñez-Godínez S., Beramendi-Orosco L., Santos-Medina G., Miranda J., Rosas-Pérez I. (2018). Recognition of the importance of geogenic sources in the content of metals in PM_{2.5} collected in the Mexico City Metropolitan Area. *Environmental Monitoring and Assessment*. 83, 1-18.
- Múgica-Álvarez V., Hernández S., Torres S., García R. (2010). Seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbon exposure levels in Mexico City. *Air and Waste Management Association*. 5, 548-555.
- NAS. (2008). National Academy of Sciences. Phthalates and cumulative risk assessment; The tasks ahead. Dec 2008. http://dels.nas.edu/dels/rpt_briefs/phthalates_final.pdf (Acceso Marzo, 2020).
- Nel A. (2005). Air Pollution-Related Illness: Effects of Particles. *Science*. 308, 804-806.
- Ng N.L., Herndon S.C., Trimborn A., Canagaratna M.R., Croteau P.L., Onasch T.B., Sueper D., Worsnop D.R., Zhang Q., Sun Y.L., Jayne J.T. (2011). An Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM) for routine monitoring of the composition and mass concentrations of ambient aerosol. *Aerosol Science and Technology*. 45, 770–784.
- Nielsen T. (1984). Reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons towards nitrating species. *Environment Science and Technology*. 18, 157-163.
- Nielsen T. (1988). The decay of benzo[a]pyrene and ciclopenteno[cd]pyrene in the atmosphere. *Atmospheric Environment*. 22, 2249-2254.
- Nielsen O.J., Donlon M., Sidebottom H.W., Treacy J.J. (1990). Reactions of OH radicals with alkyl nitrates. In: Restelli G., Angeletti G. (Eds.) *Physico-Chemical behaviour of atmospheric pollutants*. Springer, Dordrecht.
- NIST (2018). Webbook, <https://webbook.nist.gov/chemistry/name-ser/> Verificado, octubre, 2019.

- NOM-026-SSA1-1993. Norma Oficial Mexicana. Salud ambiental. Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente, con respecto al plomo (Pb). Valor normado para la concentración de plomo (Pb) en el aire ambiente, como medida de protección a la salud de la población. Secretaria de Salud.
- NOM-021-SSA1-1993. Norma Oficial Mexicana. Salud ambiental. Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente con respecto al monóxido de carbono (CO). Valor permisible para la concentración de monóxido de carbono (CO) en el aire ambiente como medida de protección a la salud de la población. Secretaria de Salud.
- NOM-023-SSA1-1993. Norma Oficial Mexicana. Salud ambiental. Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente con respecto al bióxido de nitrógeno (NO₂). Valor normado para la concentración de bióxido de nitrógeno (NO₂) en el aire ambiente como medida de protección a la salud de la población. Secretaria de Salud.
- NOM-020-SSA1-2014. Norma Oficial Mexicana. Salud ambiental. Valor límite permisible para la concentración de ozono (O₃) en el aire ambiente y criterios para su evaluación. Secretaria de Salud.
- NOM-025-SSA1-2014. Norma Oficial Mexicana. Salud ambiental. Valores límites permisibles para la concentración de partículas suspendidas PM₁₀ y PM_{2.5} en el aire ambiente y criterios para su evaluación. Secretaria de Salud.
- NOM-022-SSA1-2019. Norma Oficial Mexicana. Salud ambiental. Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente, con respecto al dióxido de azufre (SO₂). Valor normado para la concentración de dióxido de azufre (SO₂) en el aire ambiente, como medida de protección a la salud de la población. Secretaria de Salud.
- NOM-172-SEMARNAT-2019. Norma Oficial Mexicana. Lineamientos para la obtención y comunicación del Índice de Calidad del Aire y Riesgos a la Salud.
- OECD (2015). <http://dx.doi.org/10.1787/9789264245174-en>. Verificado, marzo 2020.
- Olaguer E. (2017). Particulate matter and surface deposition. *Atmospheric impacts of the oil and gas industry*. Elsevier, Boston. Capítulo 5. 47-53.
- Oliveira T.S., Pio C.A., Alves A., Silvestre A.J., Evtyugina M., Afonso J.V., Fialho P., Legrand M., Puxbaum H., Gelencsér A. (2007). Seasonal variation of particulate lipophilic organic compounds at non-urban sites in Europe. *Journal of Geophysical Research*. 112, D23S09.
- Olsson A., Fevotte J., Fletcher T., Cassidy A., Brenann P. (2010). Occupational exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons and lung cancer risk: a multicenter study in Europe. *Occupational and Environmental Medicine*. 67, 98-103.
- Orlando J.J., Iraci L.T., Tyndall G.S. (2000). Chemistry of the cyclopentoxo and cyclohexyl radicals at sub ambient temperatures. *Physical and Chemical*. 104, 5072-5079.
- Oros D.R., Simoeit B.R.T. (2001). Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning Part 1. Temperate climate conifers. *Applied Geochemistry*. 16, 1513-1544.
- Pankow F. J. (1994). An absorption model of gas/particle partitioning of organic compounds in the atmosphere. *Atmospheric Environment*. 28, 185-188.

- Perera F., Tang D., Whyatt R., Lederman S., Jedrychowski W. (2005). DNA damage from polycyclic aromatic hydrocarbons measured by Benzo[a]pyrene-DNA adducts in mothers and newborns from Northern Manhattan, The World Trade Center Area, Poland and China. *Cancer Epidemiology, Biomarkers and Prevention*. 14, 709-714.
- Petit J.-E., Favez O., Sciare J., Crenn V., Sarda-Estève R., Bonnaire N., Močnik G., Dupont J.-C., Haeffelin M., Leoz-Garziandia E. (2015). Two years of near real-time chemical composition of submicron aerosols in the region of Paris using an Aerosol Chemical 888 Speciation Monitor (ACSM) and a multi-wavelength Aethalometer. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 15, 2985-3005.
- Philip S., Martin R.V., van Donkelaar A., Lo J.W.-H., Wang Y., Chen D., Zhang L., Kasibhatla P.S., Wang S., Zhang Q., Lu Z., Streets D.G., Bittman S., Macdonald D.J. (2014). Global chemical composition of ambient fine particulate matter for exposure assessment. *Environmental Science and Technology*. 48, 13060-13068.
- Picó Y. (2017). Pressurized liquid extraction of organic contaminants in environmental and food samples. Green extraction techniques-principles. *Comprehensive Analytical Chemistry*. 76, 83-110.
- Piotrowski P., Tasker T., Burgos W., Dorman F. (2018). Applications of thermal desorption coupled to comprehensive two-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry for hydrocarbon fingerprinting of hydraulically fractured shale rocks. *Journal of Chromatography A*. 1579, 99–105.
- Pozo K., Harner T., Lee S., Wania F., Muir D., Jones K. (2009). Seasonally resolved concentrations of persistent organic pollutants in the global atmosphere from the first year of the GAPS study. *Environmental Science and Technology*. 43, 796-803.
- Pöschl U. (2005). Atmospheric aerosols: Composition, transformation, climate and health effects. *Angew Chemie International Edition*. 44, 7520–7540.
- PROAIRE 1995-2000. Gobierno del Distrito Federal (1996). Programa para mejorar la calidad del aire en el Valle de México, 1995-2000. *México, DF: Gobierno del Distrito Federal*. <http://www.aire.cdmx.gob.mx/descargas/publicaciones/flippingbook/proaire1995-2000/#p=1> Verificado, 29/09/2020).
- PROAIRE 2002-2010. Comisión Ambiental Metropolitana (2003). Programa para mejorar la calidad del aire de la zona Metropolitana del Valle de México, 2002–2010. <http://www.aire.cdmx.gob.mx/descargas/publicaciones/flippingbook/proaire2002-2010/#p=1> Verificado 29/09/2020).
- PROAIRE 2011-2020. Programa para mejorar la calidad del aire de la Zona Metropolitana del Valle de México 2011-2020 (2011). *Ciudad de México*. <https://respiramexico.org.mx/wp-content/uploads/2015/07/proaire2011-2020.pdf> (Verificado, 29/09/2020).
- Puett R., Hart J., Schwartz J., Hu F., Liese A., Laden F. (2011). Are particulate matter exposures associated with risk of type 2 diabetes? *Environmental Health Perspectives*. 119, 384-389.
- Pucaro C., Moret S., Conte S. (2016). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Department of Food Science. 406-418.
- Raaschou-Nielsen O., Beelen R., Wang M., Hoek G., Andersen Z., Hoffmann B., Stafoggia M., Samoli E., Weinmayr G., Dimakopoulou K., Nieuwenhuijsen M., Xun W., Fischer P., Eriksen K., Sørensen M., Tjønneland A., Ricceri F.,

- de Hoogh K., Key T., Eeftens M., Peeters P., Bueno-de-Mesquita H., Meliefste K., Oftedal B., Schwarze P., Nafstad P., Galassi C., Migliore E., Ranzi A., Cesaroni G., Badaloni C., Forastiere F., Penell J., De Faire U., Korek M., Pedersen N., Östenson C., Pershagen G., Fratiglioni L., Concin H., Nagel G., Jaensch A., Ineichen A., Naccarati A., Katsoulis M., Trichpoulou A., Keuken M., Jedynska A., Kooter I., Kukkonen J., Brunekreef B., Sokhi R., Katsouyann K., Vineis P. (2016). Particulate matter air pollution components and risk for lung cancer. *Environment International*. 87, 66–73.
- Raabe O.G. (1994). Size-selective sampling criteria for thoracic and respirable mass fractions. *American Industrial Hygiene*. 2, 53-65.
- Raes F., Van Dingenen R., Vignati E., Wilson J., Putaud J., Seinfeld J., Adams P. (2000). Formation and cycling of aerosols in the global troposphere. *Atmospheric Environment*. 34, 4215-4240.
- 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., Bergmans P., Van Grieken R. (2006a). Seasonal and site-specific variation in vapor and aerosol phase PAHs over flanders (Belgium) and their relation with anthropogenic activities. *Atmospheric Environment*. 40, 771-785.
- Ravindra K., Wauters E., Taygi S.K., Mor S., Van Grieken R. (2006b). Assessment of air quality after the implementation of CNG as fuel in public transport in Delhi, India. *Environmental Monitoring and Assessment* 115, 405–417.
- Ravindra K., Sokhi R., Van Grieken R. (2008). Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environment*. 42, 2895–2921.
- Reisen F., Arey J. (2005). Atmospheric reactions influence seasonal PAH and nitro-PAH concentrations in the Los Angeles basin. *Environmental Science and Technology*. 39, 64–73.
- Reisen F., Aschmann S.M., Atkinson R., Arey J. (2005). 1,4-Hydroxycarbonyl products of the OH radical initiated reactions of C₅-C₈ n-Alkanes in the Presence of NO. *Environmental Science and Technology*. 39, 4447-4453.
- Richter H. y Howard J.B. (2000). Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot—a review of chemical reaction pathways. *Progress in Energy and Combustion Science* 26, 565–608.
- Rodríguez S., Alastuey A., Querol X. (2012). A review of methods for long term in situ characterization of aerosol dust. *Aeolian Research*. 6, 55–74.
- Rogge W.F., Hildemann L.M., Mazurek M.A., Cass G.R., Simoneit B.R.T. (1993a). Sources of fine organic aerosol: 2. noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavyduty diesel trucks. *Environmental Science and Technology*. 27, 636–651.
- Rogge W.F., Hildemann L.M., Mazurek M.A., Cass G.R., Simoneit B.R.T. (1993b). Sources of fine organic aerosol. 3. Road dust, tire debris, and organometallic brake lining dust. *Environmental Science and Technology*. 27, 1892–1904.
- Rosas-Pérez I., McCartney H.A., Payne R.W., Calderon C., Lacey J., Chapela R., Ruiz-Velazco S. (2007). Analysis of the relationships between environmental factors (aeroallergens, air pollution, and weather) and asthma

- emergency admission to a hospital in Mexico City. *European Journal of allergy and clinical immunology*. 53, 394-401.
- Salcedo D., Alvarez-Ospina H., Peralta O., Telma Castro. (2018). PM₁ chemical characterization during the ACU15 campaign, south of Mexico City. *Atmosphere*. 9, 1-15.
- Salgueiro-González N., López de Alda M., Muniategui-Lorenzo S., Prada-Rodríguez D., Barceló D. (2013). Determination of 13 estrogenic endocrine disrupting compounds in atmospheric particulate matter by pressurised liquid extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 405, 8913–8923.
- Sakurai H., Tobias H.J. Park K., Zarling D., Docherty K.S., Kittelson D.B., McMurry P.H., Ziemann P.J. (2003). On-line measurements of diesel nanoparticle composition and volatility. *Atmospheric Environment*. 37, 1199-1210.
- Samburova, V., Zielinska B., Khlystov A. (2017). Do 16 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons represent PAH air toxicity. *Toxics*. 5, 1-17.
- Sasaki J., Aschmann S., Kwok E., Atkinson R., Arey J. (1997). Products of the gas-phase OH and NO₃ radical-initiated reactions of naphthalene. *Environmental Science and Technology*. 31, 3173-3179.
- Schauer J., Kleeman M., Cass G., Simoneit B. (2001). Measurement of emissions from air pollution sources. 3. C₁-C₂₉ organic compounds from fireplace combustion of Wood. *Environmental Science and Technology*. 35, 1716-1728.
- Schauer J., Kleeman M., Cass G., Simoneit B. R. (2002). Measurement of emissions from air pollution sources. 5. C₁-C₃₂ organic compounds from gasoline-powered motor vehicles. *Environmental Science and Technology*. 36, 1169-1180.
- Schnelle-Kreis J., Sklorz M., Orasche J., Stolzel M., Peters A., Zimmermann R., (2007). Semi volatile organic compounds in ambient PM_{2.5}. Seasonal trends and daily resolved source contributions. *Environmental Science and Technology*. 41, 3821-3828.
- Schwarze P.E., Ovreik J., Lag M., Refsnes M., Nafstad P., Hetland R.B., Dybing E. (2006). Particulate matter properties and health effects. Consistency of epidemiological and toxicological studies. *Human and Experimental Toxicology*. 25, 559-579.
- Scifinder (2007). In: Scifinder Scholar. American Chemical Society.
- SEDEMA (2015). Secretaría del Medio Ambiente de la Ciudad de México. Calidad del aire en la Ciudad de México, informe 2016. Dirección General de Gestión de la Calidad del Aire, Dirección de Monitoreo Atmosférico. Ciudad de México. p. 67-69.
- SEDEMA (2017). Secretaría del Medio Ambiente de la Ciudad de México. Calidad del aire en la Ciudad de México, informe 2016. Dirección General de Gestión de la Calidad del Aire, Dirección de Monitoreo Atmosférico. Ciudad de México. p. 80-82.
- SEDEMA (2018a). Secretaría del Medio Ambiente del Gobierno de la Ciudad de México: Avance general de las acciones de competencia local del PROAIRE 2011-2020, 2018. Disponible en: www.sedema.cdmx.gob.mx.
- SEDEMA (2018b). Secretaría del Medio Ambiente de la Ciudad de México. 2018. Calidad del aire en la Ciudad de México, informe 2017. Dirección General de Gestión de la Calidad del Aire, Dirección de Monitoreo Atmosférico. Ciudad de México. Octubre, 2018.

- Semmler-Behnke M., Takenaka S., Fertsch S., Wenk A., Seitz J., Mayer P., Oberdörster G., Kreyling W.G. (2007). Efficient elimination of inhaled nanoparticles from the alveolar region: evidence for interstitial uptake and subsequent re entrainment into airway epithelium. *Environmental Health Perspectives*. 115, 728-733.
- Sicre M.A., Marty J.C., Saliot A. (1987). Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the Mediterranean Sea: Occurrence and origin. *Atmospheric Environment*. 21, 2247-2259.
- Silva M., Reidy J., Herbert A., Preau J., Needham L., Calafat A. (2004). Detection of phthalate metabolites in human amniotic fluid, Bull. *Environmental Contamination and Toxicology*. 72, 1226-1231.
- Simoneit B.R.T., Cox R.E., Standley L.J. (1988). Organic matter of the troposphere-IV. Lipids in Harmanttan aerosol of Nigeria. *Atmospheric Environment*. 22, 983-1004.
- Simoneit B.R.T., Sheng G., Chen X., Fu J., Zhang J., Xu Y. (1991). Molecular marker study of extractable organic matter in aerosols from urban areas of China. *Atmospheric Environment*. 25A, 2111-2129.
- Sitaras I., Siskos P. (2008). The role of primary and secondary air pollutants in atmospheric pollution: Athens urban area as a case study. *Environmental Chemistry Letters*. 6, 59-69.
- Skoog, D. Crouch S., Holler J. (2008). Principios de analisis instrumental. 6 a edición. Cengage Learning. México.
- Stahlhut R.W., van Wijngaarden E., Dye T.D., Cook S., Swan S.H. (2007). Concentrations of urinary phthalate metabolites are associated with increased waist circumference and insulin resistance in adult U.S. males. *Environ. Health Perspectives*. 115, 876-882.
- Standley L.J., Simoneit B.R.T. (1987). Characterization of extractable plant wax, resin and thermally matured components in smoke particles from prescribed burns, *Environmental Science and Technology*. 21, 163-169.
- Stein S. W., Turpin B. J., Cai X., Huang P.-F., McMurry P. H. (1994). Measurements of relative humidity-dependent bounce and density for atmospheric particles using the DMA-Impactor technique. *Atmospheric Environment*. 28, 1739-1746.
- Stephanou E., Stratigakis N. (1993). Determination of anthropogenic and biogenic organic compounds on airborne particles: Flash chromatographic fractionation and capillary gas chromatographic análisis. *Journal of Chromatography A*. 644, 141-151.
- Stone E., Snyder D., Sheesley R., Sullivan A., Weber R., Schauer J. (2008). Source apportionment of fine organic aerosol in Mexico City during the MILAGRO experiment 2006. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 8, 1249-1259.
- Ströher, G., Ré Poppi, N., Raposo, J., Gomes de Sousa, J. (2007) Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by gas chromatography trap tandem mass spectrometry and source identifications by methods of diagnostic ratio in the ambient air of Campo Grande Brazil. *Microchemical Journal*. 86, 112-118.
- Thornberry T., Abbatt J. (2004). Heterogeneous reaction of ozone with liquid unsaturated fatty acids: detailed kinetics and gas-phase product studies. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 6, 84-93.
- Tobiszewski M., Namiesnik J. (2012). PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environmental Pollution*. 162, 110-119.
- Tomaz S., Shahpoury P., Jaffrezo J-L., Lammel G., Purraudin E., Villenave E., Albinet A. (2016). One-year study of polycyclic aromatic compounds at an urban site in Grenoble (France): Seasonal variations, gas/particle partitioning and cancer risk estimation. *Science of the total Environment*. 565, 1071-1083.

- Trejo-Pacheco K. (2018). Variabilidad espacial de hidrocarburos aromáticos policíclicos, nitroderivados y ftalatos en PM_{2.5} del Área Metropolitana del Valle de México durante la temporada de secas frías. Tesis de licenciatura, Facultad de Química, UNAM. p. 101.
- Tsapakis M., Lagoudaki E., Stephanou E.G., Kavouras I.G., Koutrakis P., Oyola P., Von Baer D. (2002). The composition and sources of PM_{2.5} organic aerosol in two urban areas of Chile. *Atmospheric Environment*. 36, 3851-3863.
- USEPA (1999). Compendium method TO-13A. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air using gas chromatography/mass spectrometry, Center for Environmental Research Information.
- Valle-Hernández B.L., Mugica-Álvarez V., Salinas-Talavera E., Amador-Muñoz O., Murillo-Tovar M.A., Villalobos-Pietrini R., De Vizcaya-Ruiz A. (2010). Temporal variation of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in PM₁₀ and PM_{2.5} collected in Northern México City. *Science of the total Environment*. 408, 5429-5438.
- Valle-Hernández B.L. (2014). Identificación y cuantificación de hidrocarburos aromáticos policíclicos y de sus nitroderivados en partículas suspendidas emitidas por la combustión de diesel y biodiesel en el sector transporte. Tesis de Doctorado, UNAM, p.112.
- Vandenberg L., Colborn T., Hayes T., Heindel J., Jacobs Jr D., Lee D., Shioda T., Soto A., Vom Saal F., Welshons W. (2012). Hormones and endocrine disrupting chemicals: low-dose effects and nonmonotonic dose responses. *Endocrine Reviews*. 33, 378–455.
- Vega E., Eidels S., Ruiz H., López-Veneroni D., Sosa G., González E., Gasca J., Mora V., Reyes E., Sánchez-Reyna G., Villaseñor R.C., Chow J., Watson J., Edgerton S. (2010). Particulate air pollution in Mexico City: a detailed view. *Aerosol and Air Quality Research*. 10, 193–211.
- Velasco E., Retama A., Zavala M., Guevara M., Rappenglück B., Molina L.T. (2020). It is time for a new intensive air quality field campaign in Mexico City. *Air and Waste Management Association*. 17, 1-9.
- Vesna O., Sax M., Kalberer M., Gaschen A., Amman M. (2009). Product study of oleic acid ozonolysis as function of humidity. *Atmospheric Environment*. 43, 3662-3669.
- Villalobos-Pietrini R., Amador-Muñoz O., Waliszewski S., Hernández-Mena L., Munive-Colín Z., Gómez-Arroyo S., Bravo-Cabrera J., Frías-Villegas A. (2006). Mutagenicity and polycyclic aromatic hydrocarbons associated with extractable organic matter from airborne particles <10 µm in southwest México city. *Atmospheric Environment*. 40, 5845-5857.
- Villalobos-Pietrini R., Hernández-Mena L., Amador-Muñoz O., Munive-Colín Z., Bravo-Cabrera J., Gómez-Arroyo S., Frías-Villegas A., Waliszewski S., Ramírez-Pulido J., Ortiz-Muñiz R. (2007). Biodirected mutagenic chemical assay of PM₁₀ extractable organic matter in Southwest Mexico City. *Mutation Research*. 634, 192-204.
- Vione D., Barra S., De Gennaro G., De Rienzo M., Gilardoni S., Perrone M.G., Pozzoli L. (2004). Polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere: monitoring, sources, sinks and fate. II: sinks and fate. *Annali di Chimica*. 94, 257-268.
- Vione D., Maurino V., Minero C., Pelizzetti E., Harrison M.A.J., Olariu R.I., Arsene C. (2006). Photochemical reactions in the tropospheric aqueous phase and on particulate matter. *Chemical Society Reviews*. 35, 441-453.

- Walgraeve C., Demeestere K., Dewulf J., Zimmermann R., Van Langenhove H. (2010). Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate matter: Molecular characterization and occurrence. *Atmospheric Environment*. 44, 1831-1846.
- Wang G., Kawamura K., Lee S., Ho K., Cao J. (2006). Molecular, seasonal, and spatial distributions of organic aerosols from fourteen Chinese cities. *Environmental Science and Technology*. 40, 4619–4625.
- Wang Q., He X., Zhou M., Huang D.D, Qiao L., Zhu S., Ma Y., Wang H., Li L., Huang C., Huang H., Xu W., Worsnop D., Goldstein A.H., Guo H., Yu J.Z. (2020). Hourly measurements of organic molecular markers in urban Shanghai, China: primary organic aerosol source identification and observation of cooking aerosol aging. *ACS Earth and Space Chemistry*. 4, 1670-1685.
- Ward-Caviness C., Weaver A., Buranosky M., Pfaff E., Neas L., Devlin R., Schwartz J., Di Q., Cascio W., Diaz-Sanchez D. (2020). Associations between long-term fine particulate matter exposure and mortality in heart failure patients. *Journal of the American Heart Association*. 9, 1-9.
- Wei C., Musa-Bandowe B., Han Y., Cao J., Zhan C., Wilcke W. (2015). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their derivatives (alkyl-PAHs, oxygenated-PAHs, nitrated-PAHs and azaarenes) in urban road dusts from Xi'an, Central China. *Chemosphere*. 134, 512-520.
- Wei E., Mandin C., Blanchard O., Mercier F., Pelletier M., Le Bot B., Glorennec P., Ramalho O. (2016). Temperature dependence of the particle/gas partition coefficient: An application to predict indoor gas-phase concentrations of semi-volatile organic compounds. *Science of the Total Environment*. 563, 506-512.
- Weingartner E., Saatho H., Schnaiter M., Streita N., Bitnar B., Baltensperger U. (2003). Absorption of light by soot particles: determination of the absorption coefficient by means of aethalometers. *Aerosol Science*. 34, 1445-1463.
- Weschler C. J., Salthammer T., Fromme H. (2008). Partitioning of phthalates among the gas phase, airborne particles and settled dust in indoor environments. *Atmospheric Environment*. 42, 1449–1460.
- WHO (2000). Air quality guidelines for Europe, World Health Organization, Regional Office for Europe, Copenhagen http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0005/74732/E71922.pdf Verificado, mayo 2020.
- WHO (2006). Air Quality Guidelines: Global update 2005 — Particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulphur dioxide, World Health Organization, Regional Office for Europe, Copenhagen.
- WHO (2013). Health effects of particulate matter. Policy implications for countries in eastern Europe, Caucasus and central Asia. Copenhagen: WHO Regional Office for Europe.
- WHO (2016). World Health Organization. WHO global urban ambient air pollution database by World Health Organization http://www.who.int/phe/health_topics/outdoorair/database/cities/en/. Acceso enero 15, 2020.
- WHO (2018). [https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/ambient-\(outdoor\)-air-quality-and-health](https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/ambient-(outdoor)-air-quality-and-health)
- Williams B.J., Goldstein A.H., Kreisberg N.M., Hering S.V. (2006). An in-situ instrument for speciated organic composition of atmospheric aerosols: Thermal Desorption Aerosol GC/MS-FID (TAG). *Aerosol Science and Technology*. 40, 627–638.
- Williams B.J., Goldstein, A.H., Millet, D.B., Holzinger, R., Kreisberg, N.M., Hering, S.V. (2007). Chemical speciation of organic aerosol during the International Consortium for Atmospheric Research on Transport and Transformation 2004: Results from in situ measurements. *Geophysical Research*. 112, 1-14.

- Williams B.J., Goldstein A. H., Kreisberg N. M., Hering S. V., Worsnop D. R., Ulbrich I. M., Docherty K. S., Jimenez J. L. (2010). Major components of atmospheric organic aerosol in southern California as determined by hourly measurements of source marker compounds. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 10, 11577–11603.
- Williams B.J., Jayne J.T., Lambe A.T., Hohaus T., Kimmel J.R., Sueper D., Brooks W., Williams L.R., Trimborn A.M., Martinez R.E., Hayes P.L., Jimenes J.L., Kreisberg N.M., Hering S.V., Worton D.R., Goldstein A.H., Worsnop D.R. (2014). The first combined thermal desorption aerosol gas chromatograph— aerosol mass spectrometer (TAGAMS). *Aerosol Science and Technology*. 48, 358–370.
- Wonoroski A., Tardif M., Harnish D., Poole G., Chiu C. (2008). 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.
- Wormuth M., Scheringer M., Vollenweider M., Hungerbuhler K. (2006). What are the sources of exposure to eight frequently used phthalic acid esters in Europeans? *Risk Analysis*. 26, 803–824.
- Worton D. R., Goldstein A. H., Farmer D. K., Docherty K. S., Jimenez J. L., Gilman J. B., Kuster W. C., de Gouw J., Williams B. J., Kreisberg N. M., Hering S. V., Bench G., McKay M., Kristensen K., Glasius M., Surratt J. D., Seinfeld J. H. (2011). Origins and composition of fine atmospheric carbonaceous aerosol in the Sierra Nevada Mountains, California. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 11, 10219–10241.
- Worton D.R., Kreisberg N., Isaacman G., Teng A., McNeish C., Gorecki T., Hering S., Goldstein A. (2012). Thermal desorption comprehensive two-dimensional gas chromatography: An improved instrument for in-situ speciated measurements of organic aerosols. *Aerosol Science and Technology*. 46, 380–393.
- Wyzga R.E., Rohr A.C. (2015). Long-term particulate matter exposure: Attributing health effects to individual PM components. *Air & Waste Management Association*. 65, 523–543.
- Xue W., Warshawsky D. (2005). Metabolic activation of polycyclic and heterocyclic aromatic hydrocarbons and DNA damage: A review. *Toxicology and Applied Pharmacology*. 206, 73–93.
- Yadav S., Tandon A., Attri A. (2013). Monthly and seasonal variations in aerosol associated n-alkane profiles in relation to meteorological parameters in New Delhi, India. *Aerosol and Air Quality Research*. 13, 287–300.
- Yang F., Tan J., Zhao Q., Du Z., He K., Ma Y., Duan F., Chen G., Zhao Q. (2011). Characteristics of PM_{2.5} speciation in representative megacities and across China. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 11, 5207–5219.
- Yang B., Zhang K.M., Xu W.D., Zhang 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 NO₂ formation. *Environmental Science and Technology*. 52, 4574-4582.
- Yunker M., McDonald R., Vingarzan R., Mitchell R., 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 X.L., Tao S., Liu W., Yang Y., Zuo Q., Liu S.Z. (2005). Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons based on species ratios: a multimedia approach. *Environmental Science and Technology*. 39, 9109-9114.
- Zhang Q., Jimenez J., Canagaratna R., Allan J., Coe H., Ulbrich I., Alfarra M., Takami A., Middlebrook A., Sun Y., Dzepina K., Dunlea E., Docherty K., De Carlo P., Salcedo D., Onasch T., Jayne J., Miyoshi T., Shimo A.,

Hatakeyama S., Takegawa N., Kondo Y., Schneider J., Drewnick F., Borrmann S., Weimer S., Demerjian K., Williams P., Bower K., Bahreini R., Cottrell L., Griffin R., Rautiainen J., Sun J., Zhang Y., Worsnop D. (2007). Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced northern hemisphere mid-latitudes. *Geophysical Research Letters*. 34, 1-6.

Zhang Z., Hu Y., Li P. (2016). Chromatography: combined chromatography and mass spectrometry. *Encyclopedia of Food and Health*. 79-84.

Zhao Y., Kreisberg N.M., Worton D.R., Teng A.P., Hering S.V., Goldstein A.H. (2013). Development of an in situ thermal desorption gas chromatography instrument for quantifying atmospheric semi-volatile organic compounds. *Aerosol Science and Technology*. 47, 258–266.

Zhao Y., Hennigan C., May A., Tkacik D., de Gouw J., Gilman J., Kuster W., Borbon A., Robinson A. (2014). Intermediate-volatility organic compounds: A large source of secondary organic aerosol. *Environmental Science and Technology*. 48, 13743–13750.

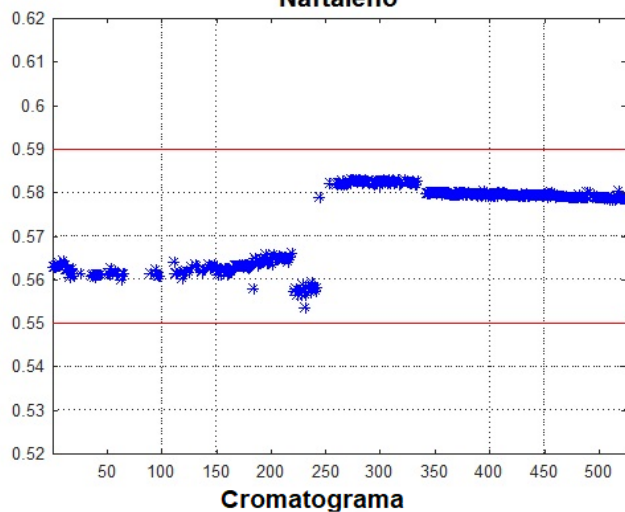
PRODUCCIÓN CIENTÍFICA GENERADA

Congreso Nacional

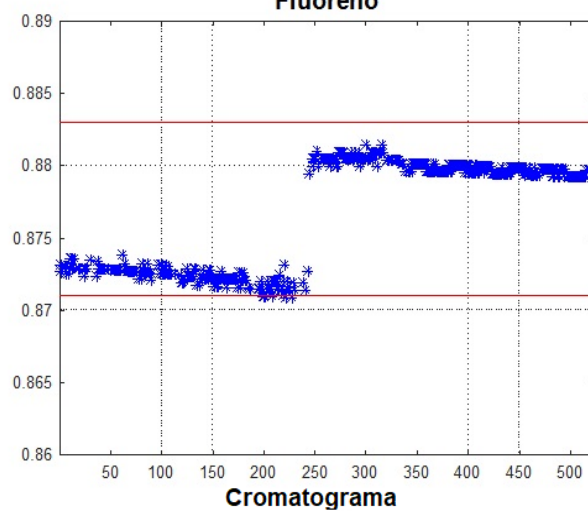
- Martínez-Domínguez Y.M., Rivera-Hernández O., Retama-Hernández A., Amador-Muñoz O. Especiación química del aerosol orgánico con alta resolución temporal. 27 octubre-1 noviembre 2019. RAUGM. Pto. Vallarta, México.

ANEXO A. Gráficas de los trr de algunas especies orgánicas determinadas en PM_{2.5}

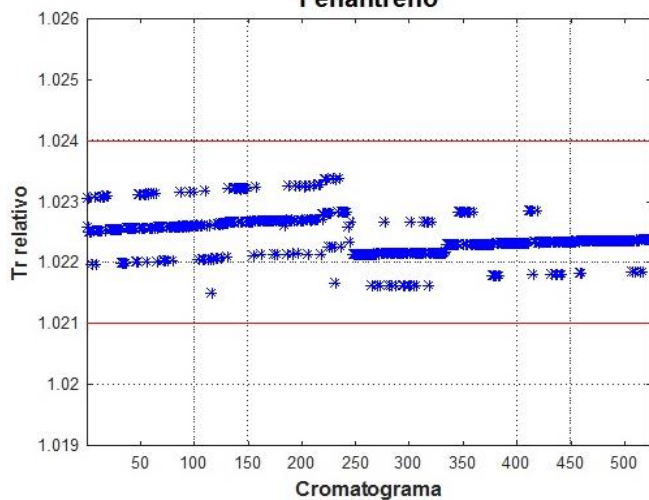
Naftaleno



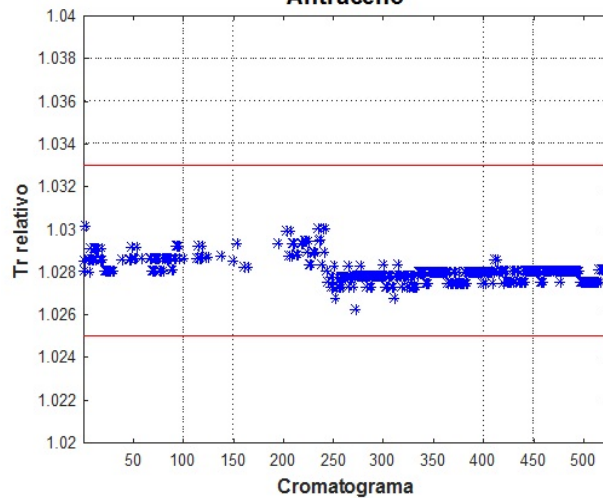
Fluoreno



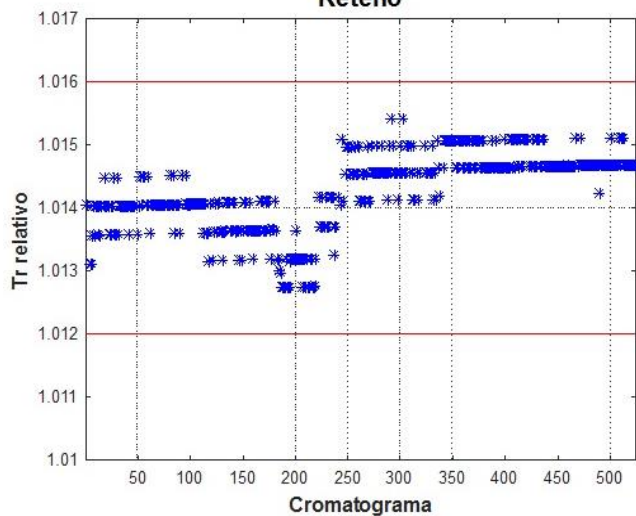
Fenantreno



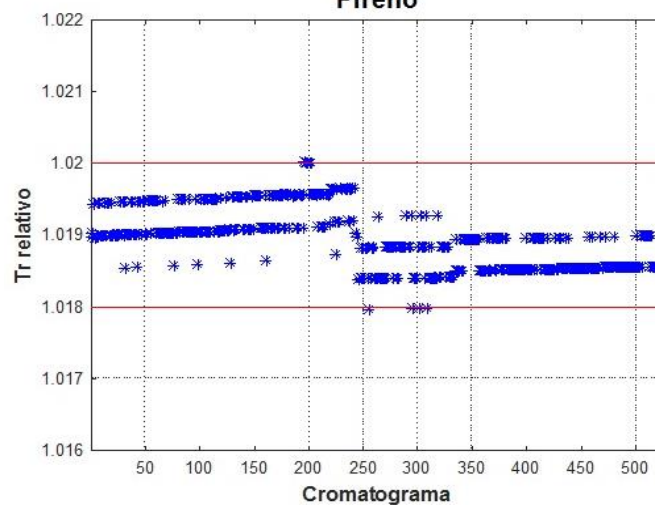
Antraceno

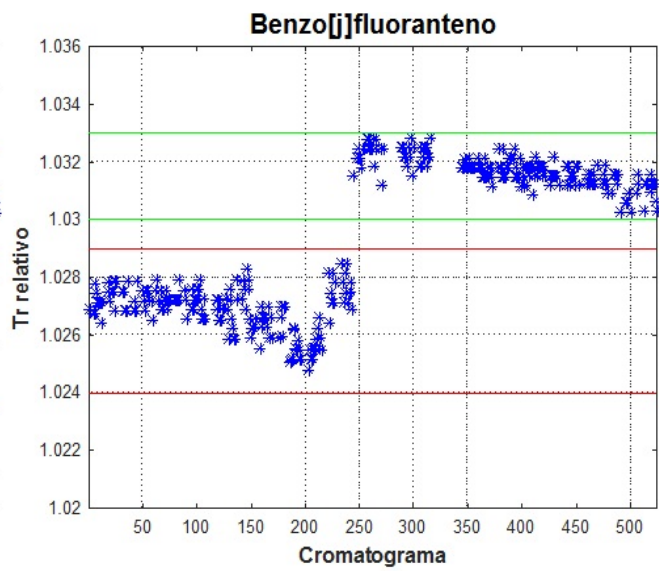
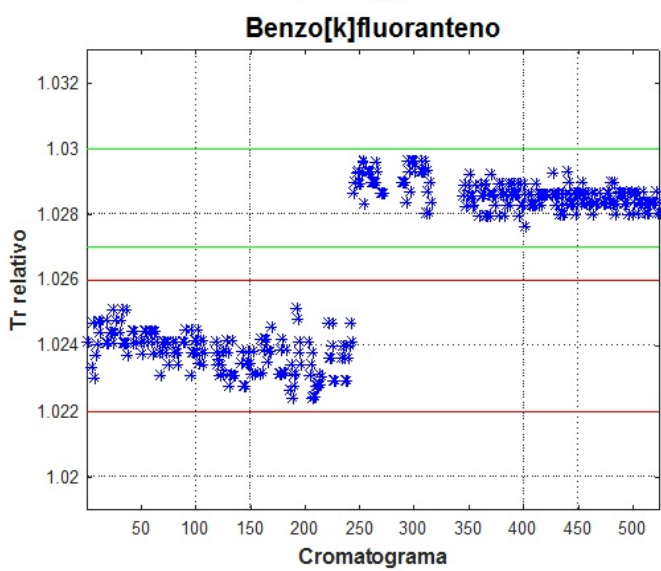
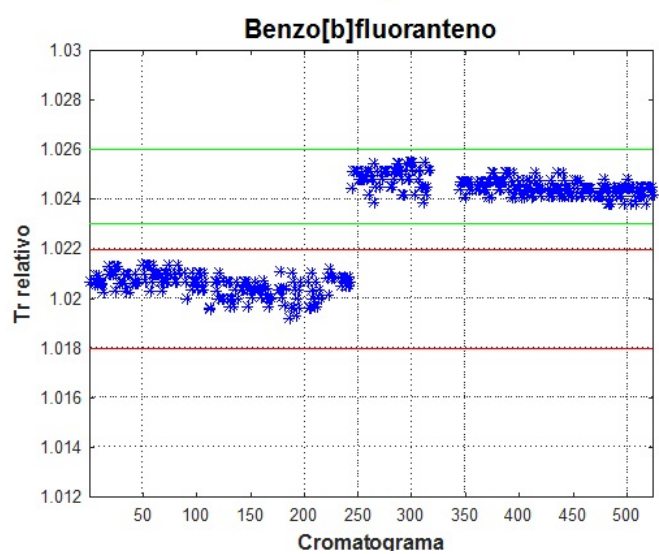
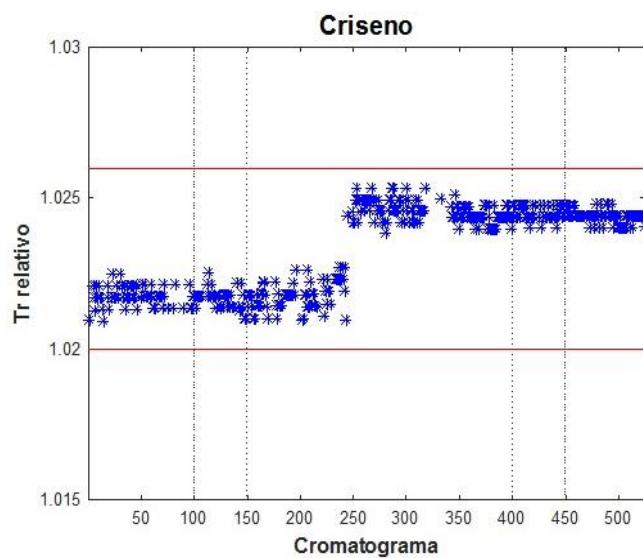
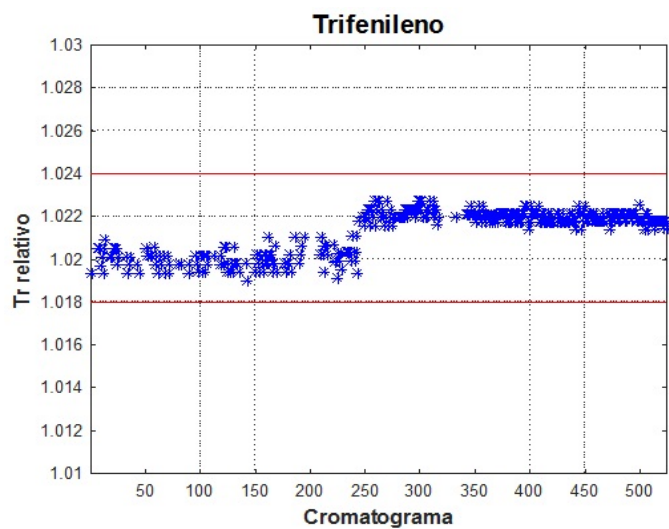
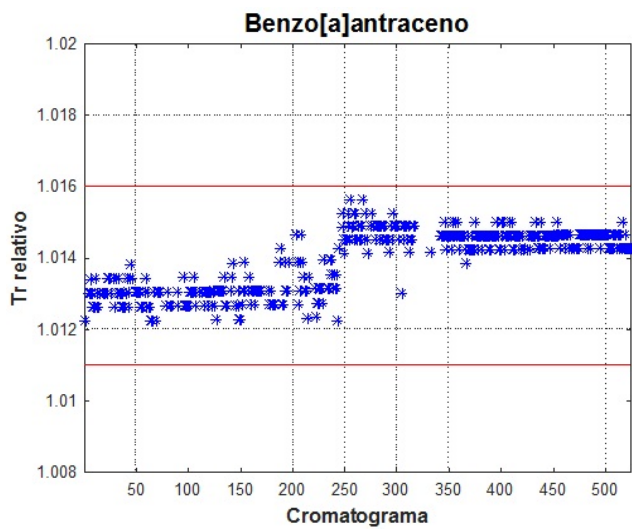


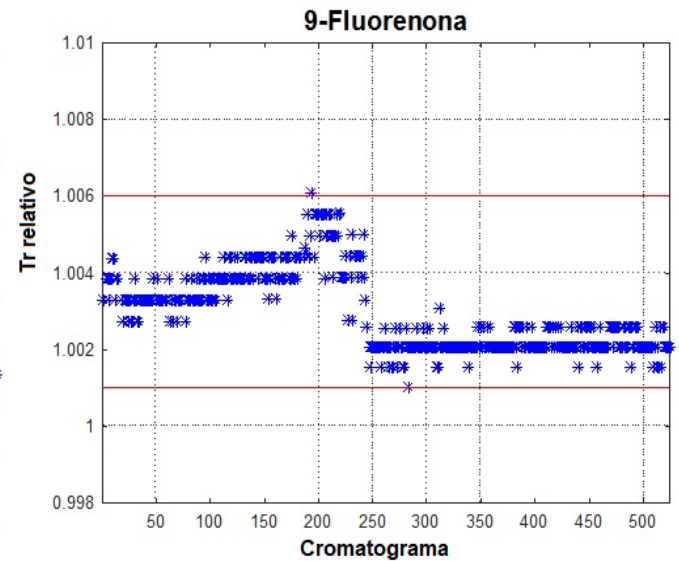
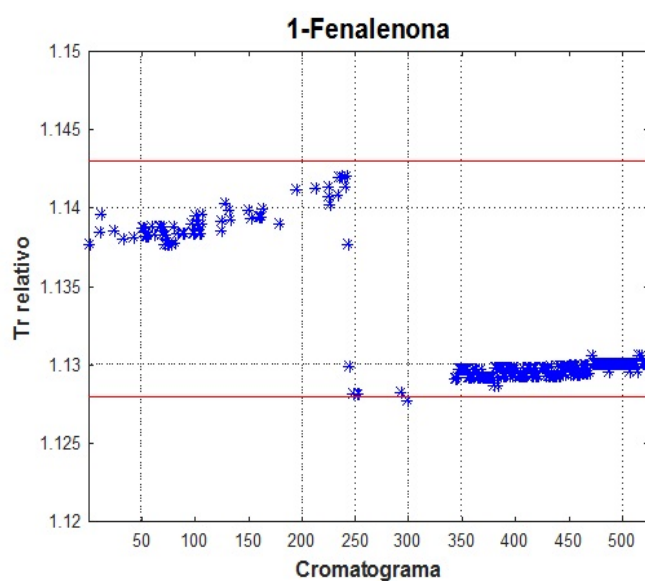
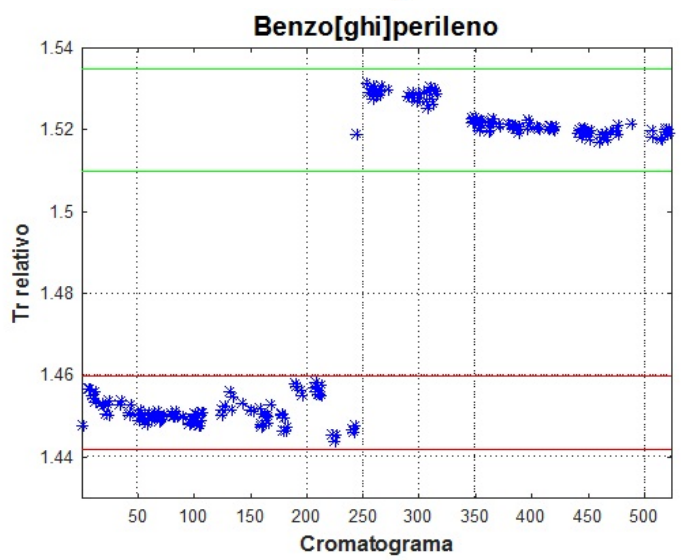
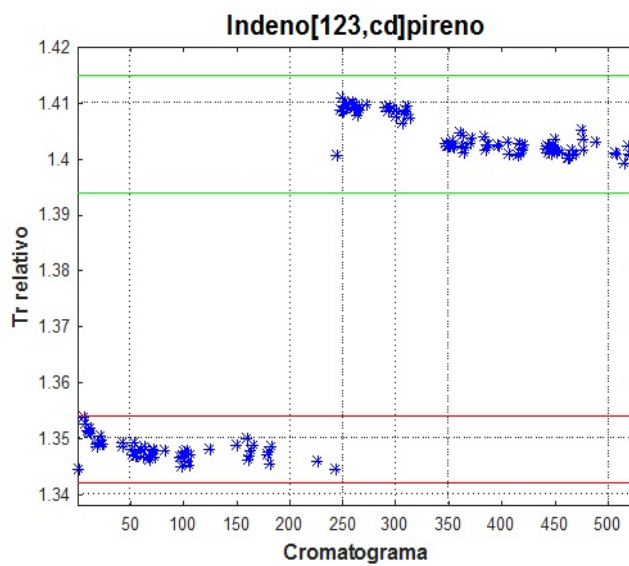
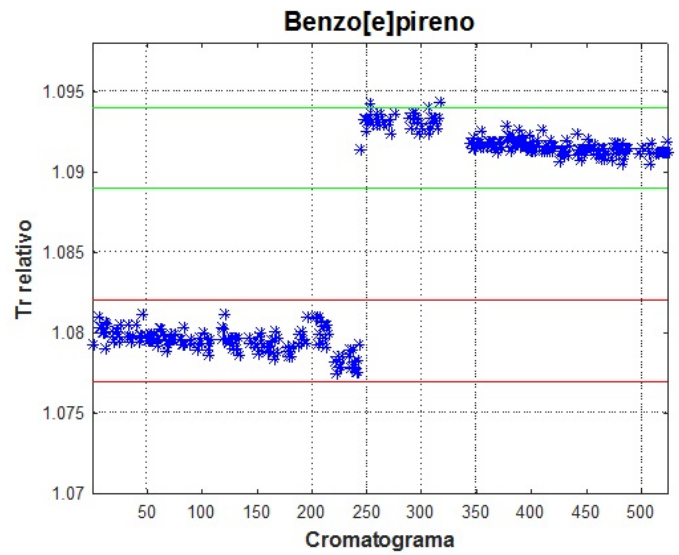
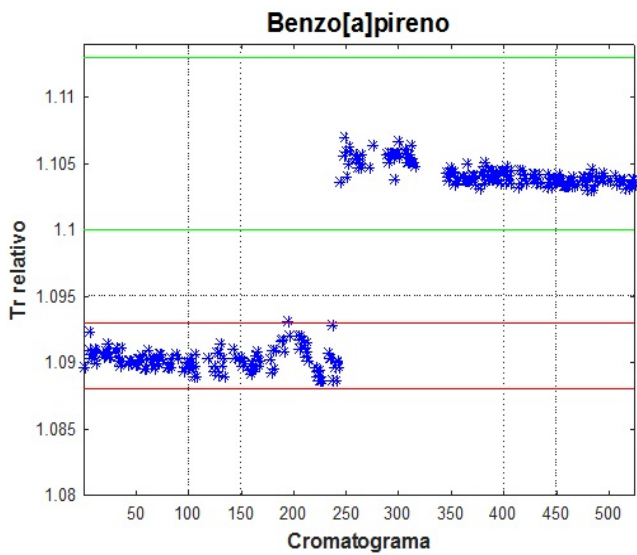
Reteno



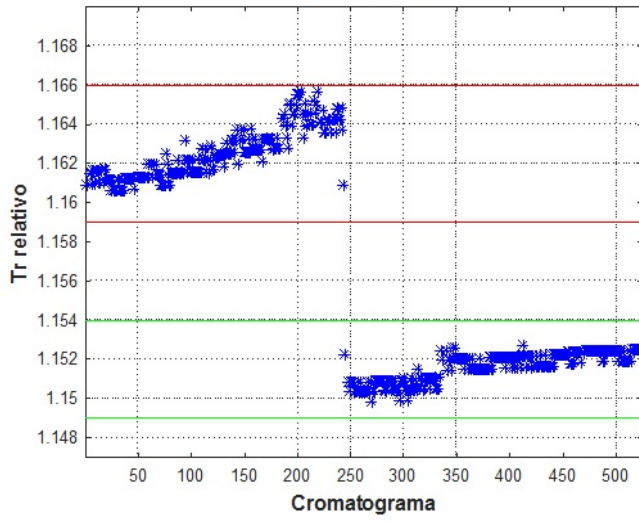
Pireno



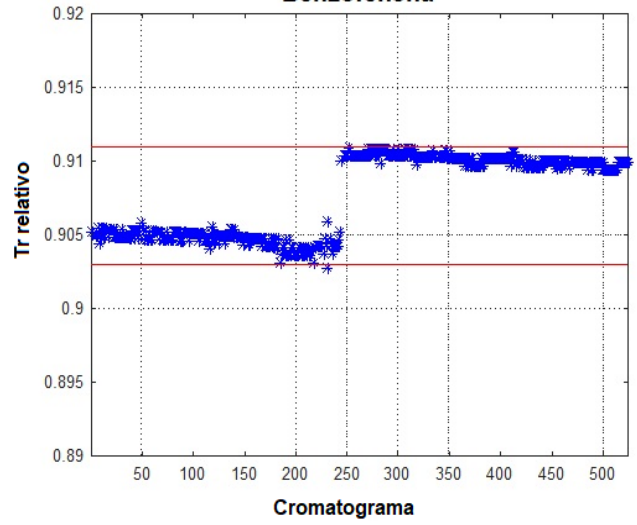




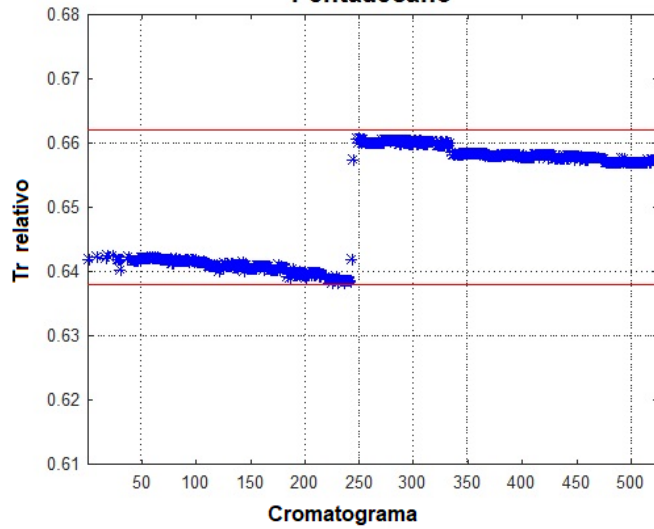
Antraquinona



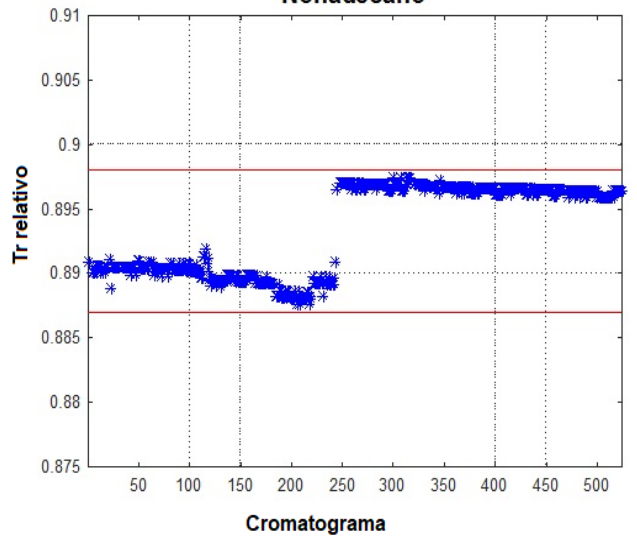
Benzofenona



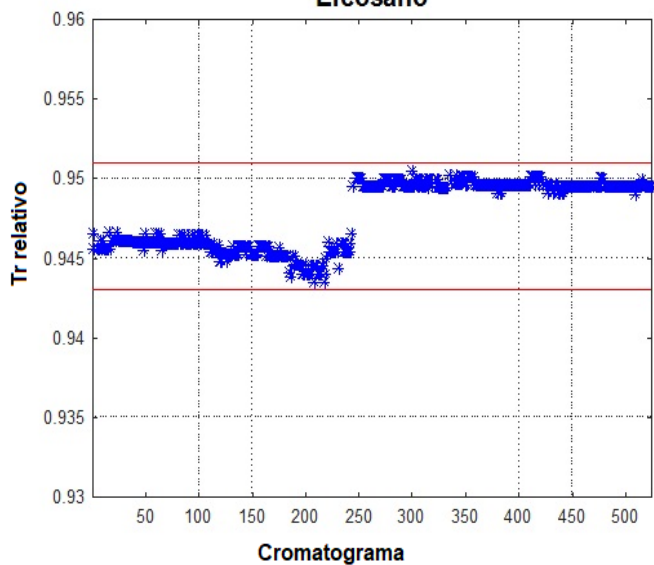
Pentadecano



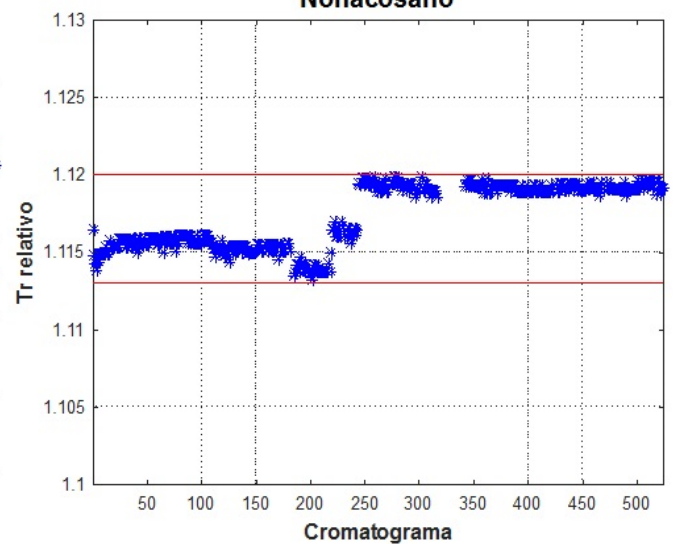
Nonadecano

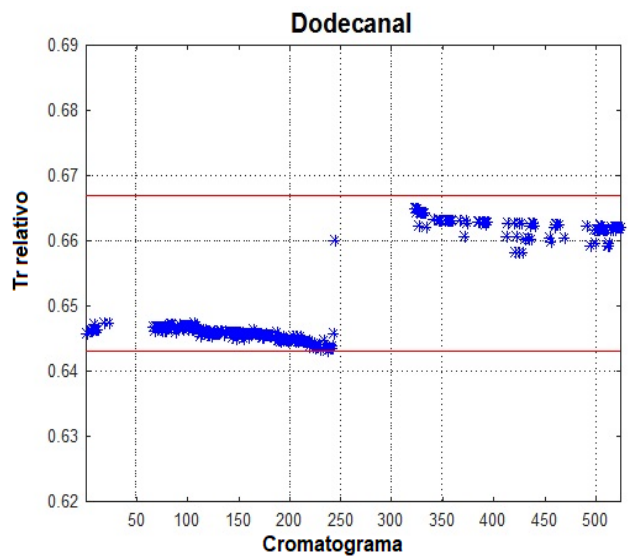
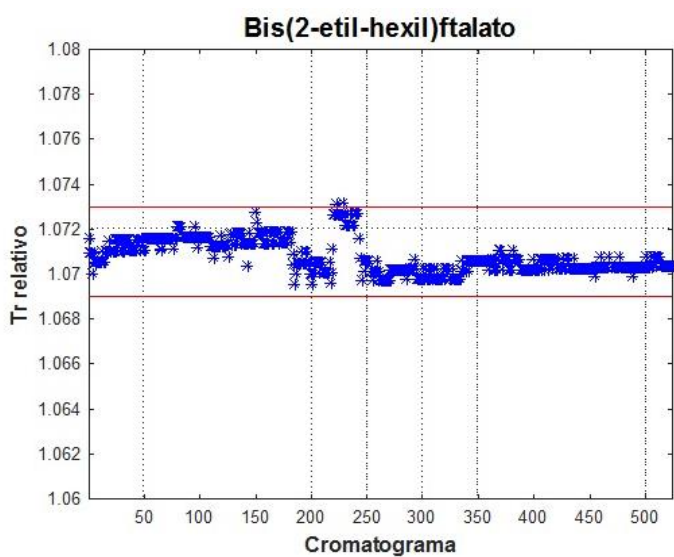
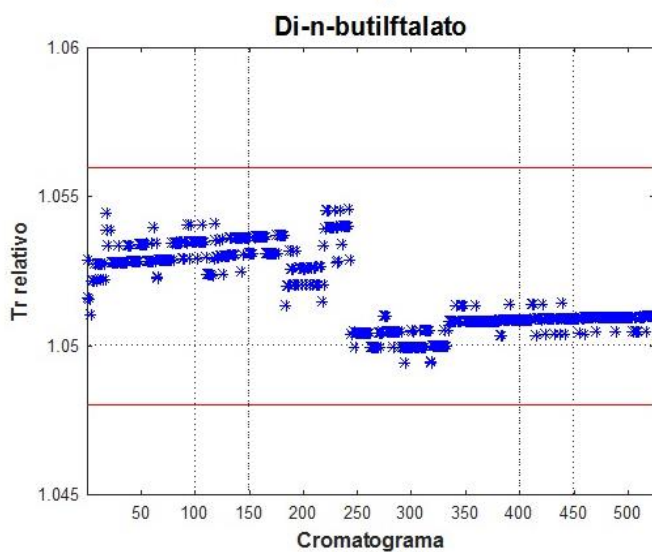
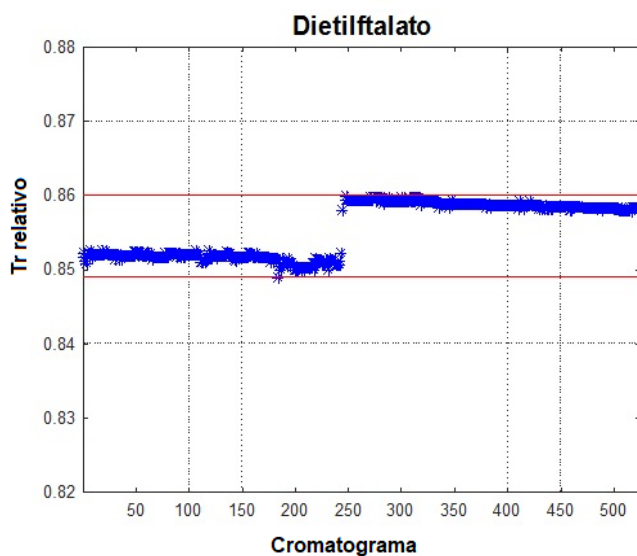
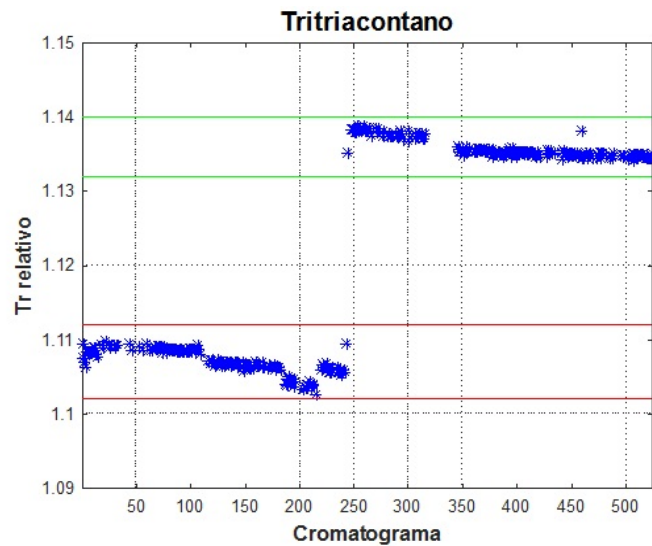
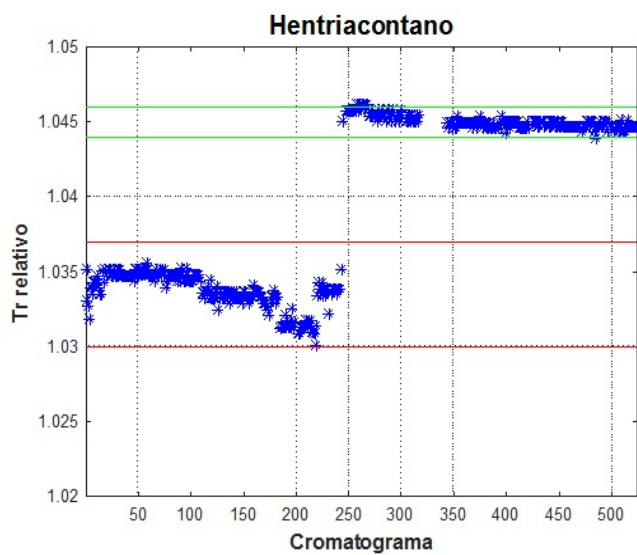


Eicosano



Nonacosano





ANEXO B Concentraciones de las especies orgánicas identificadas en PM_{2.5} durante noviembre-diciembre 2018.

Tabla BI. Promedios, desviaciones estándar (DE), medianas, mínimos (Min) y máximos (Max) de HAP en PM_{2.5} en el periodo noviembre-diciembre 2018. Unidades en pg m⁻³.

N°	HAP	Promedio	DE	Mediana	Min	Max
1	Naftaleno	660	869	411	2	7368
2	Acenaftileno	227	151	214	1	809
3	Acenafteno	408	120	392	180	634
4	Fluoreno	174	167	109	1	643
5	Fenantreno	350	487	171	3	4899
6	Antraceno	164	214	75	1	1965
7	2-Metilantraceno	37	78	19	1	752
8	1-Metilantraceno	82	19	81	54	111
9	4,5-Metilenfenantreno	40	33	35	16	366
10	9-Metilantraceno	14	1	15	13	15
11	3,6-Dimetilfenantreno	39	10	40	15	50
12	Fluoranteno	149	255	77	1	2703
13	9,10-Dimetilfenantreno	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.
14	Pireno	180	251	108	1	2475
15	Reteno	133	119	99	7	1080
16	Tripticeno	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.
17	Benzo[a]fluoreno	28	31	16	11	101
18	Benzo[a]antraceno	145	135	102	9	1123
19	Trifenileno	62	39	53	7	333
20	Criseno	175	150	128	11	1036
21	Ciclopenta[cd]pireno	127	84	101	43	391
22	5-Metilcriseno	28	23	30	5	57
23	7,12-DimetilBenzo[a]antraceno	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.
24	Benzo[b]fluoranteno	199	148	160	21	1191
25	Benzo[k]fluoranteno	123	100	85	9	771
26	Benzo[j]fluoranteno	108	86	93	13	885
27	Benzo[e]pireno	146	96	132	14	797
28	Benzo[a]pireno	205	183	152	20	1618
29	Perileno	66	47	60	19	164
30	Dibenzo[a,h]antraceno	39	21	39	10	75
31	Dibenzo[a,c]antraceno	93	98	41	20	303
32	Indeno[1,2,3-cd]pireno	188	120	156	17	573
33	Benzo[ghi]perileno	275	168	238	38	894
	HAP < 228 g/mol ^a	758	1047	389	1	9979
	HAP ≥ 228 g/mol	1179	1048	989	40	8864
	Suma de HAP	1868	1937	1379	24	18843
	Suma de HAP Carcinógenos	893	812	714	36	7020

n.e. – no encontrado, ^a la suma de HAP <228 g mol⁻¹ no fue considerado naftaleno, acenaftileno y acenafteno.

Tabla BII. Promedios, desviaciones estándar (DE), medianas, mínimos (Min) y máximos (Max) de oxi-HAP en PM_{2.5} en el periodo noviembre-diciembre 2018. Unidades en pg m⁻³.

N°	Oxi-HAP	Promedio	DE	Mediana	Min	Max
1	Benzofenona	332	258	268	4	1822
2	9-Fluorenona	154	219	109	1	2651
3	1-Fenalenona	117	95	101	1	712
4	Antraquinona	443	367	317	2	1827
5	Benzantrona	151	104	128	17	678
6	5,12-Naftacenquinona	187	100	166	36	649
7	1,2-Benzantroquinona	170	131	133	51	776
	Suma Oxi-HAP	976	800	798	25	6301

Tabla BIII. Promedios, desviaciones estándar (DE), medianas, mínimos (Min) y máximos (Max) de n-alcenos en PM_{2.5} en el periodo noviembre-diciembre 2018. Unidades en ng m⁻³.

N°	n-alcenos	Promedio	DE	Mediana	Min	Max
1	Pentadecano	7.372	9.968	4.712	0.001	92.689
2	Hexadecano	4.299	4.973	2.965	0.009	33.026
3	Pristano	2.993	3.519	1.824	0.035	22.800
4	Heptadecano	5.541	7.361	3.560	0.051	64.983
5	Fitano	2.748	3.281	1.455	0.002	24.587
6	Octadecano	4.117	4.748	2.465	0.012	30.832
7	Nonadecano	2.337	2.116	1.733	0.008	14.419
8	Eicosano	1.511	1.263	1.159	0.010	7.581
9	n-Heneicosano	1.559	1.549	1.043	0.004	9.801
10	Docosano	2.675	3.936	1.490	0.001	43.860
11	Triacosano	2.551	2.195	1.916	0.032	12.058
12	Tetracosano	2.913	2.217	2.461	0.006	13.081
13	Pentacosano	3.035	2.386	2.469	0.052	15.074
14	Hexacosano	3.123	2.437	2.455	0.039	13.345
15	Heptacosano	3.509	2.806	2.757	0.049	15.825
16	Octacosano	2.960	2.865	2.179	0.037	27.201
17	Nonacosano	3.779	3.002	2.946	0.033	17.477
18	Triacotano	2.343	1.858	1.819	0.265	12.266
19	Hentriacotano	3.196	2.510	2.474	0.145	15.987
20	Dotriacotano	1.772	1.390	1.368	0.185	8.938
21	Tritriacotano	1.948	1.624	1.468	0.259	9.722
22	Tetratriacotano	1.397	1.252	1.021	0.227	6.313
23	Pentatriacotano	1.725	1.783	1.126	0.250	9.239

24	Hexatriacontano	1.924	2.099	0.634	0.324	6.309
25	Heptatriacontano	2.925	1.796	3.434	0.347	5.254
26	Octatriacontano	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.
27	Nonatriacontano	3.653	0.564	3.653	3.254	4.052
28	Tetracontano	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.
	Suma total	48.127	38.697	37.980	0.727	235.952
	Suma < C ₂₃	22.881	28.768	14.272	0.041	235.952
	Suma de C ₂₃ -C ₂₆	9.945	8.890	7.635	0.039	51.385
	Suma > C ₂₇	19.426	17.618	14.212	0.222	117.624

n.e. No encontrado

Tabla BIV. Promedios, desviaciones estándar (DE), medianas, mínimos (Min) y máximos (Max) de ftalatos en PM_{2.5} en el periodo noviembre-diciembre 2018. Unidades en ng m⁻³.

N°	Ftalato	Promedio	DE	Mediana	Min	Max
1	Dietilftalato	2.33	3.75	1.55	0.01	28.16
2	Di-isobutilftalato	8.06	11.63	4.97	0.09	36.85
3	Di-n-butilftalato	48.6	109.1	10.0	0.1	67.6
4	Di-n-pentilftalato	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.
5	Di-n-hexilftalato	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.
6	Bis(2-etil-hexil)ftalato	9.95	14.63	4.62	0.02	80.67
7	Diciclohexilftalato	0.96	1.47	0.69	0.14	24.97
8	Di-n-octilftalato	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.
9	Dibencilftalato	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.
	Suma total	11.13	50.37	1.48	0.14	712.36

n.e. No encontrado

Tabla BV. Promedios, desviaciones estándar (DE), medianas, mínimos (Min) y máximos (Max) de aldehídos en PM_{2.5} en el periodo noviembre-diciembre 2018. Unidades en ng m⁻³.

N°	Aldehídos	Promedio	DE	Mediana	Min	Max
1	Undecanal	10.31	8.83	7.43	2.37	37.92
2	Dodecanal	17.32	31.84	5.45	0.23	234.08
3	Tridecanal	6.76	6.49	5.09	0.05	52.50
4	Tetradecanal	2.85	3.42	1.62	0.06	24.06
	Suma aldehídos	12.82	23.68	6.15	0.06	247.52

ANEXO C. Variación horaria y correlaciones de oxi-HAP con otras especies orgánicas.

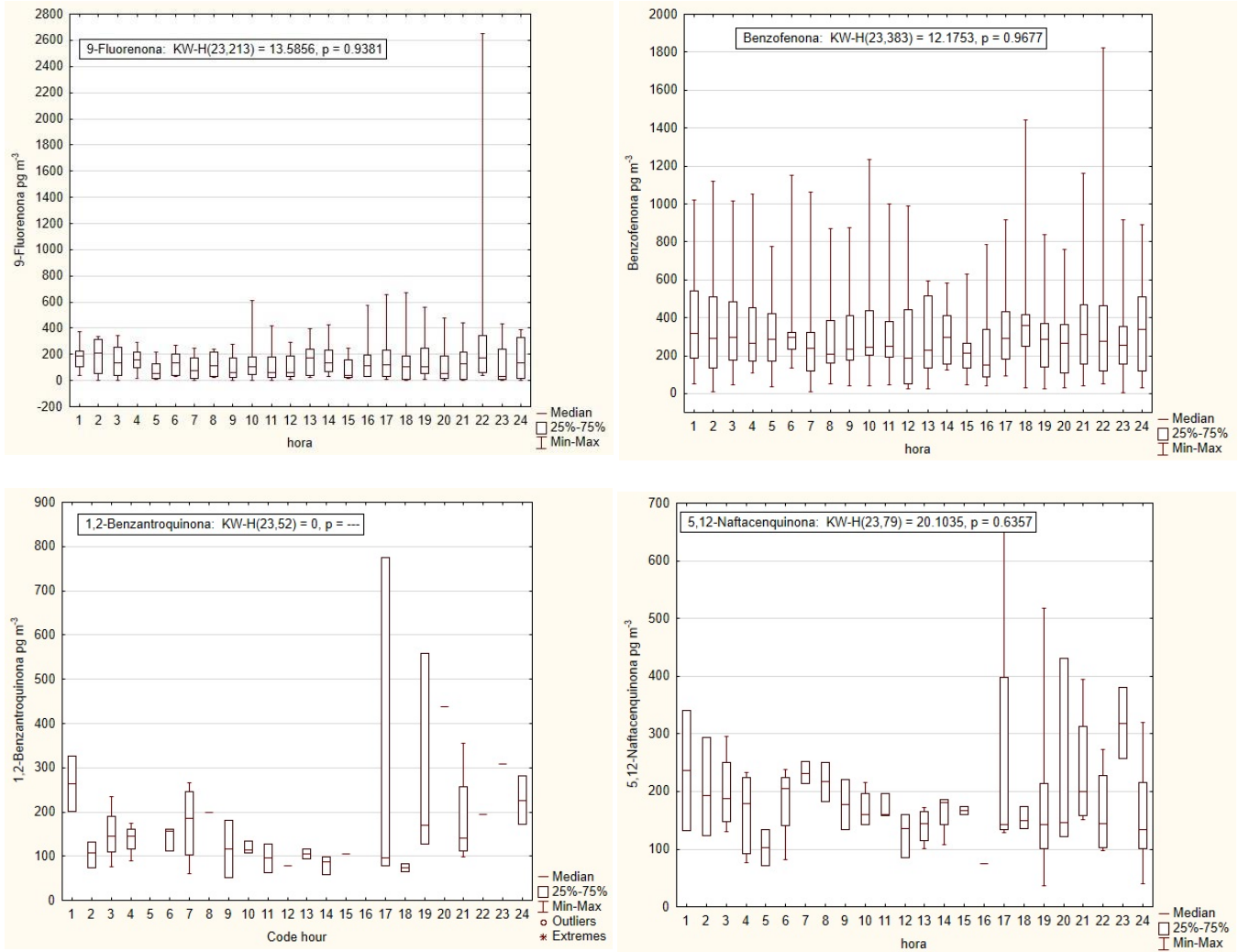


Figura C1. Gráficas de variación horaria de oxi-HAP

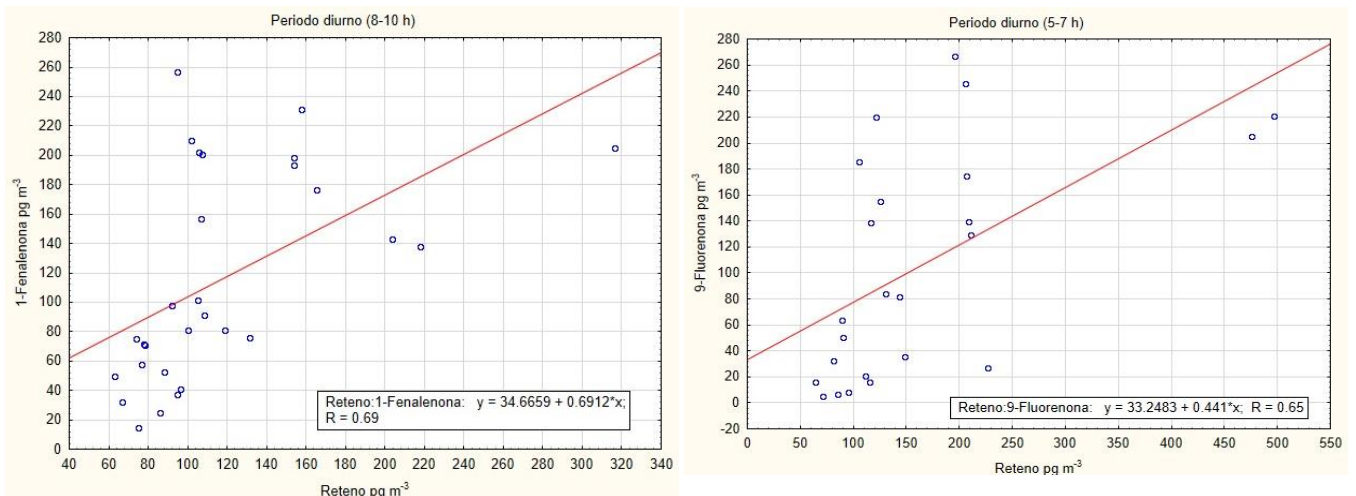


Figura C2. Gráficas de correlación entre HAP y oxi-HAP.

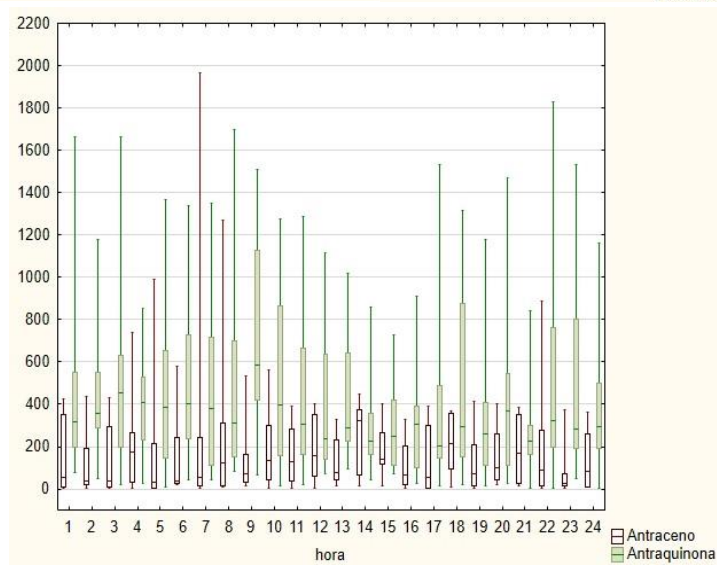
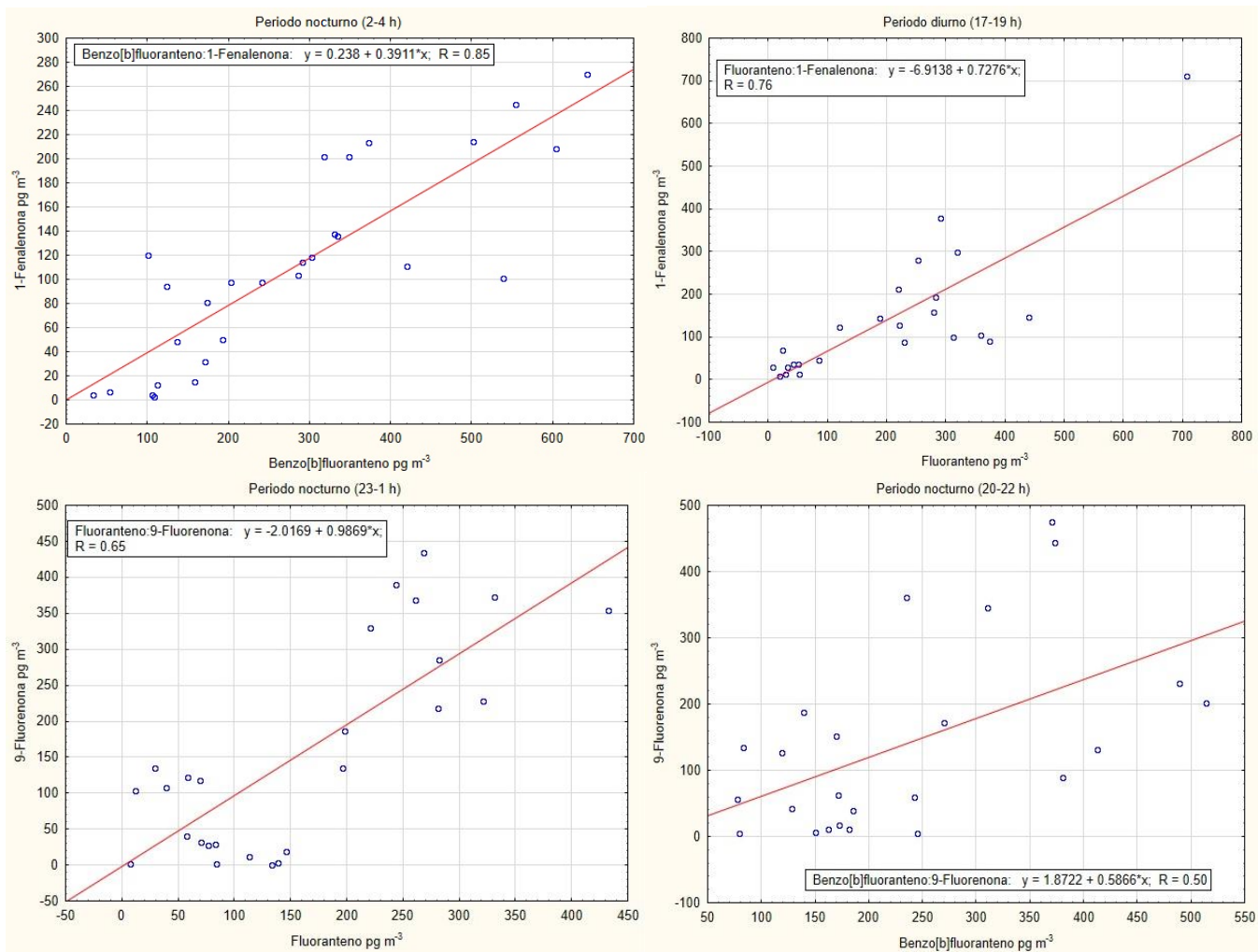
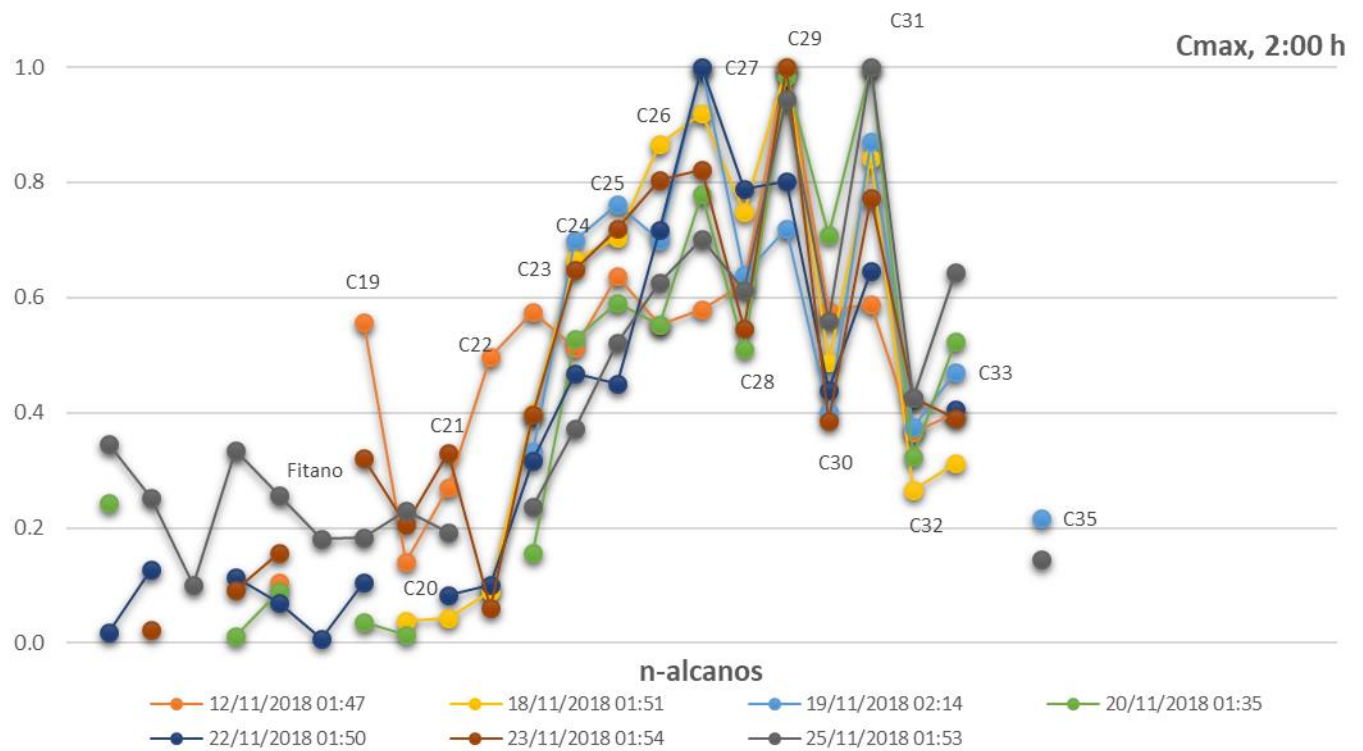
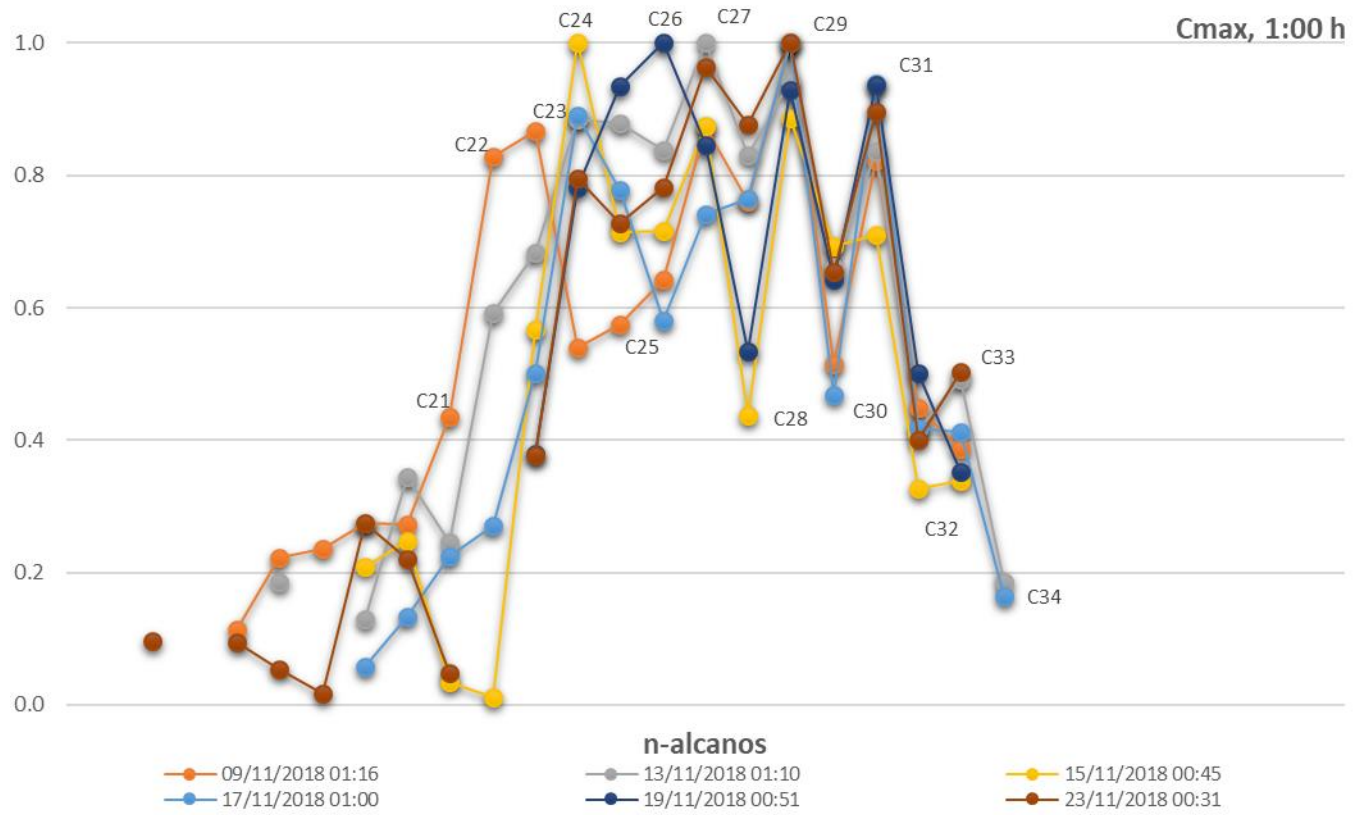
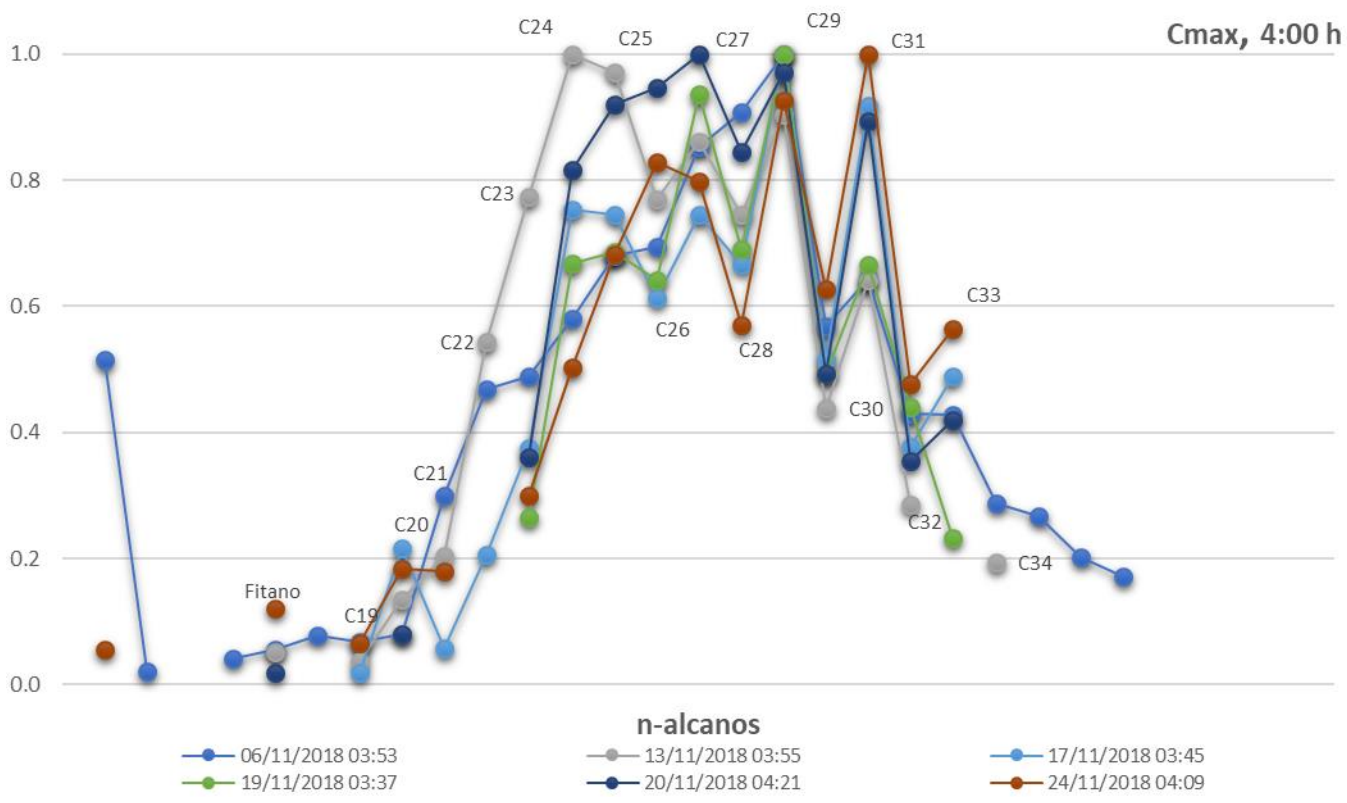
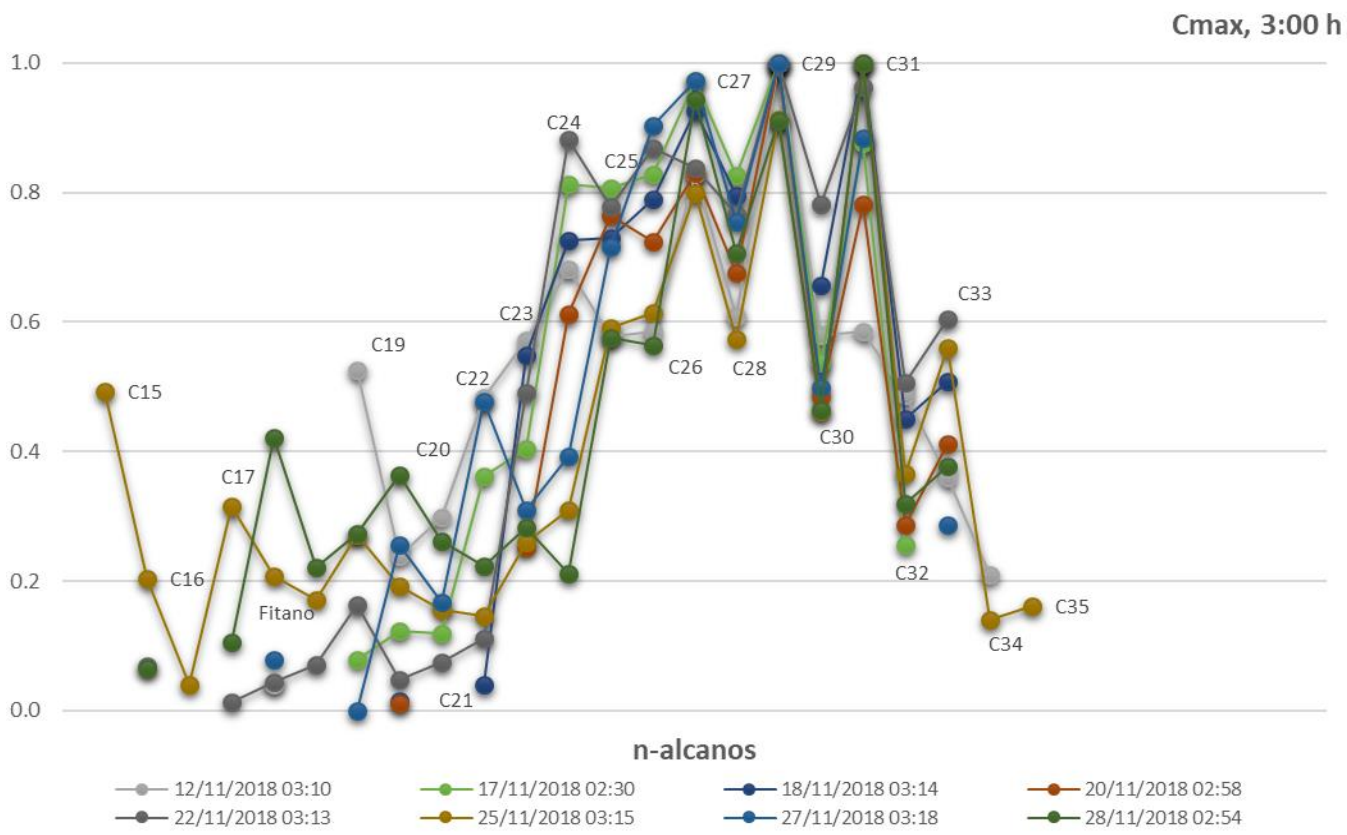
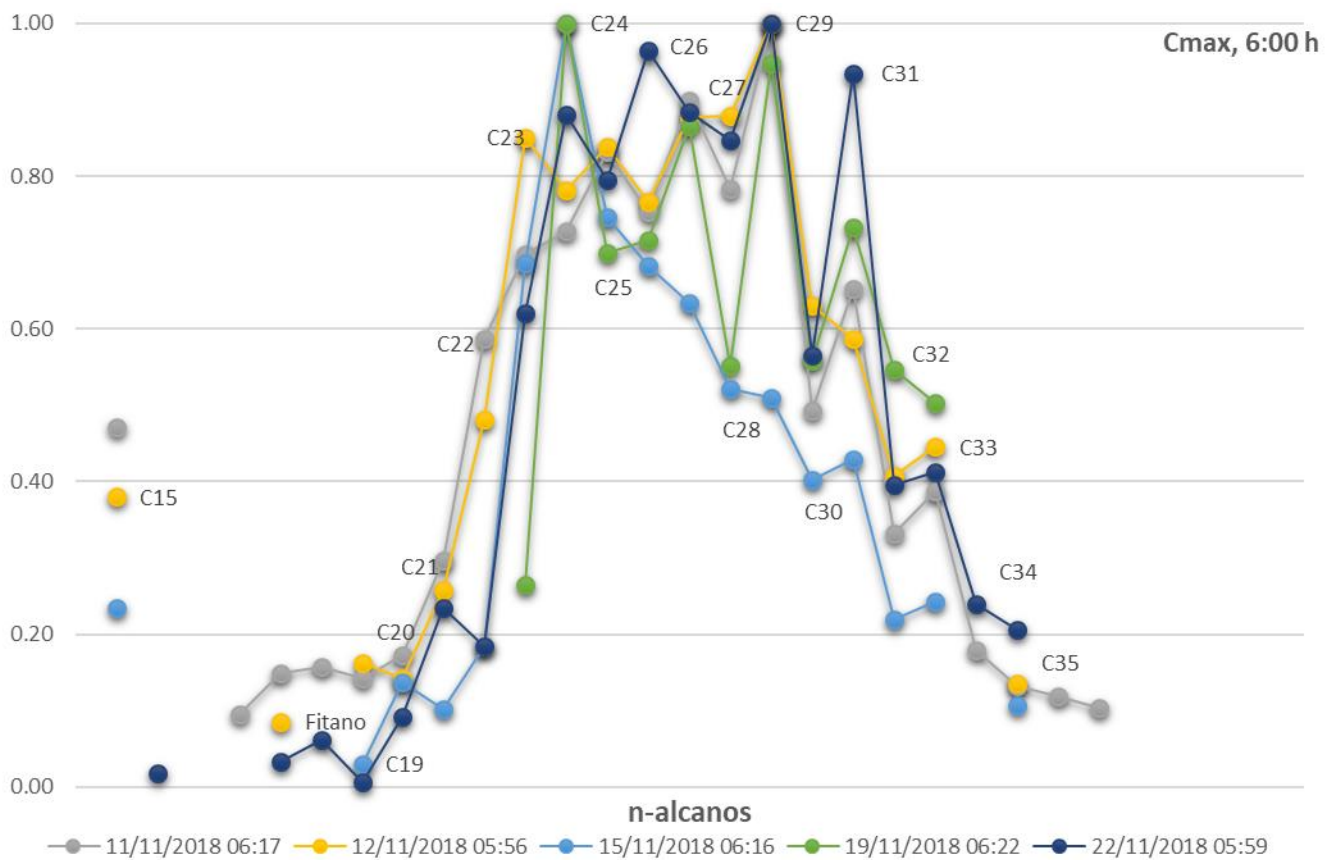
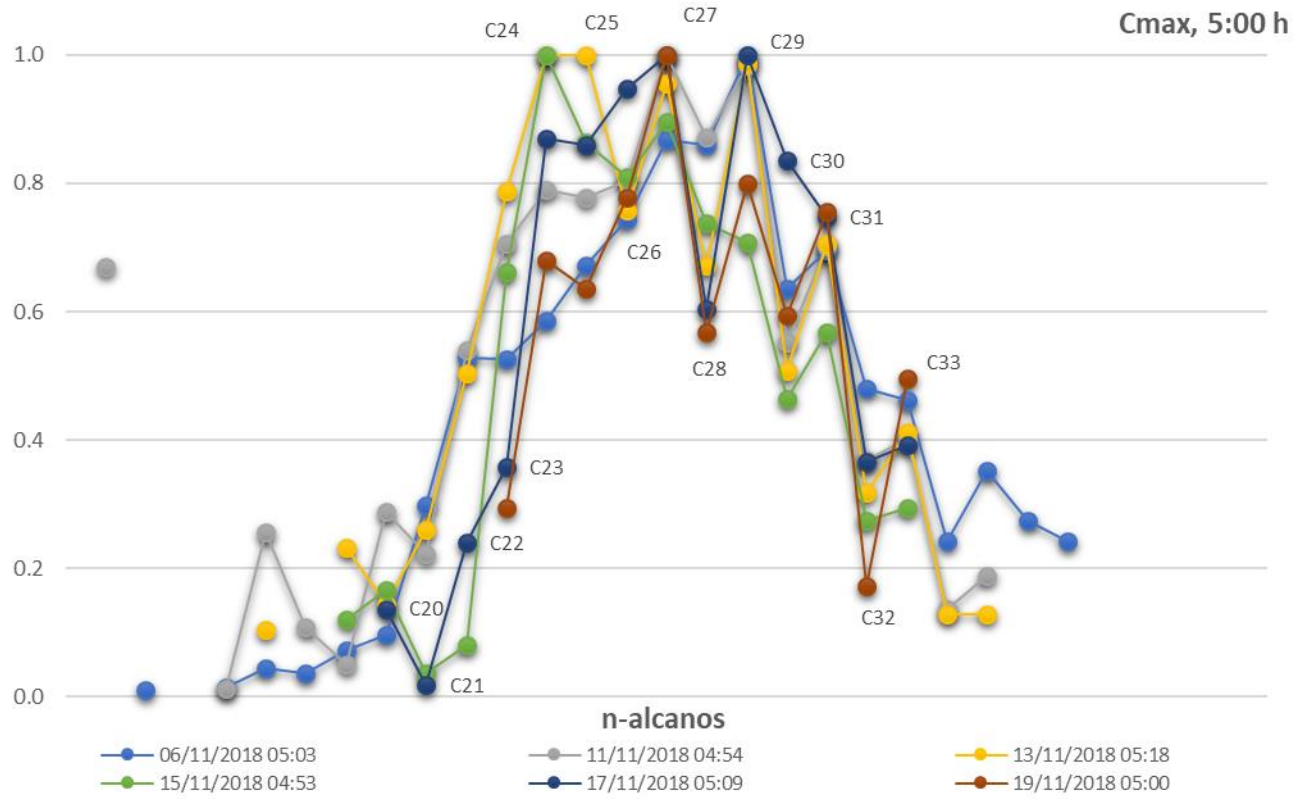


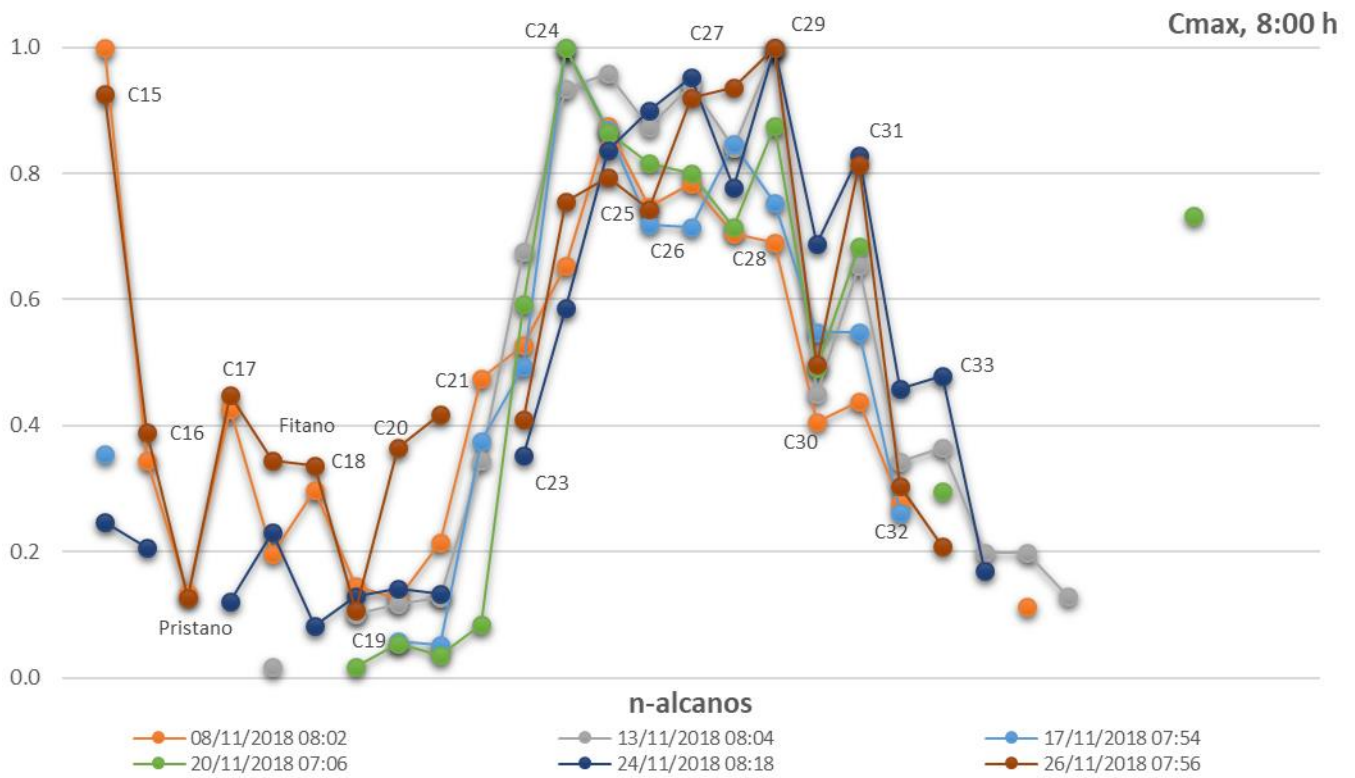
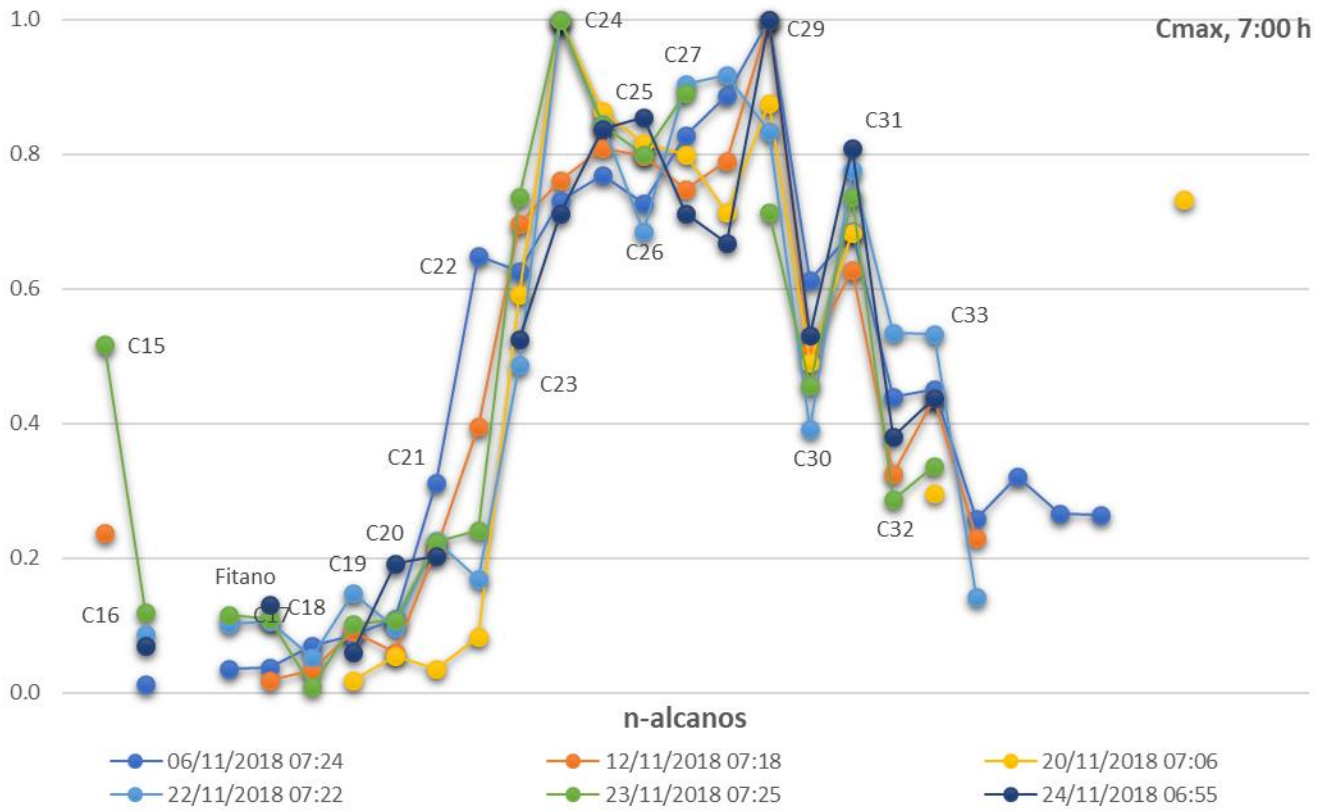
Figura C3. Variación horaria de antraceno y antraquinona.

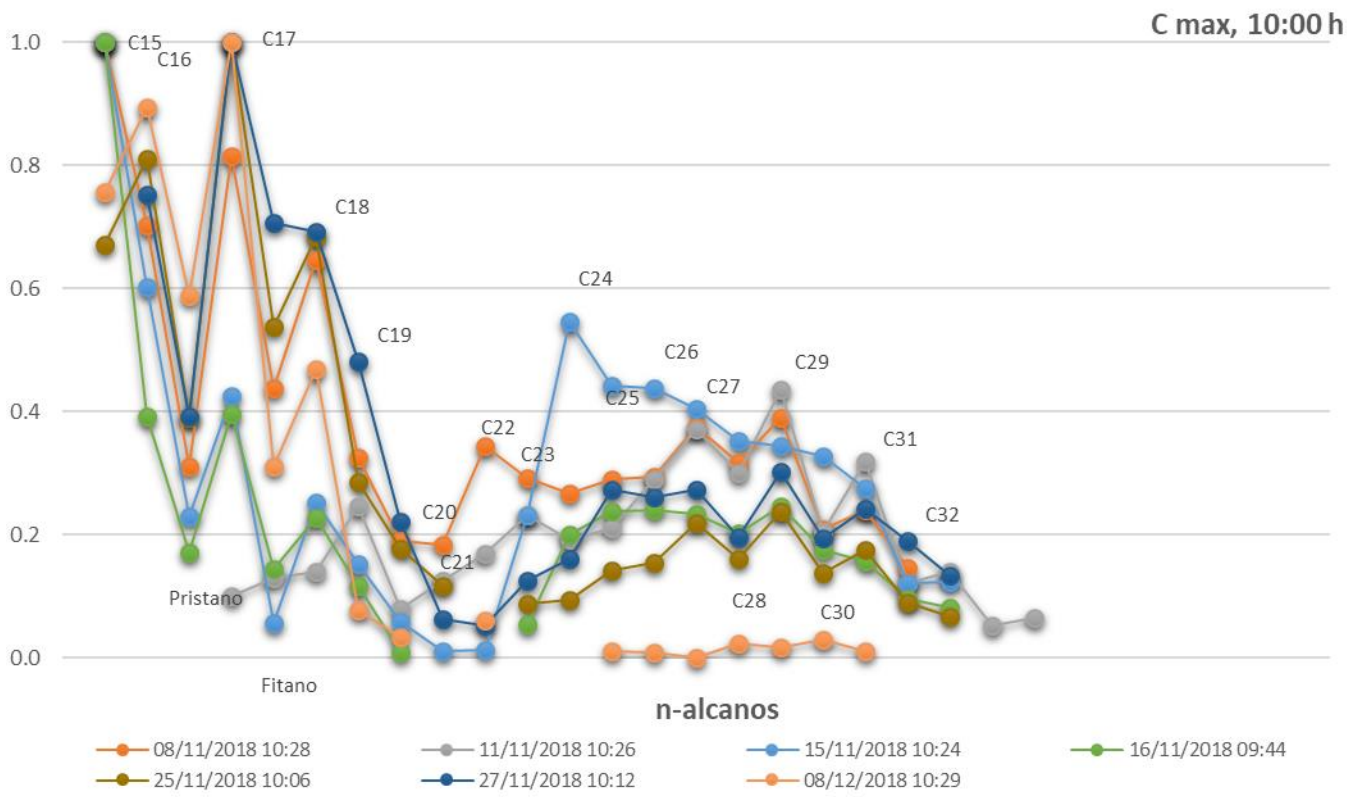
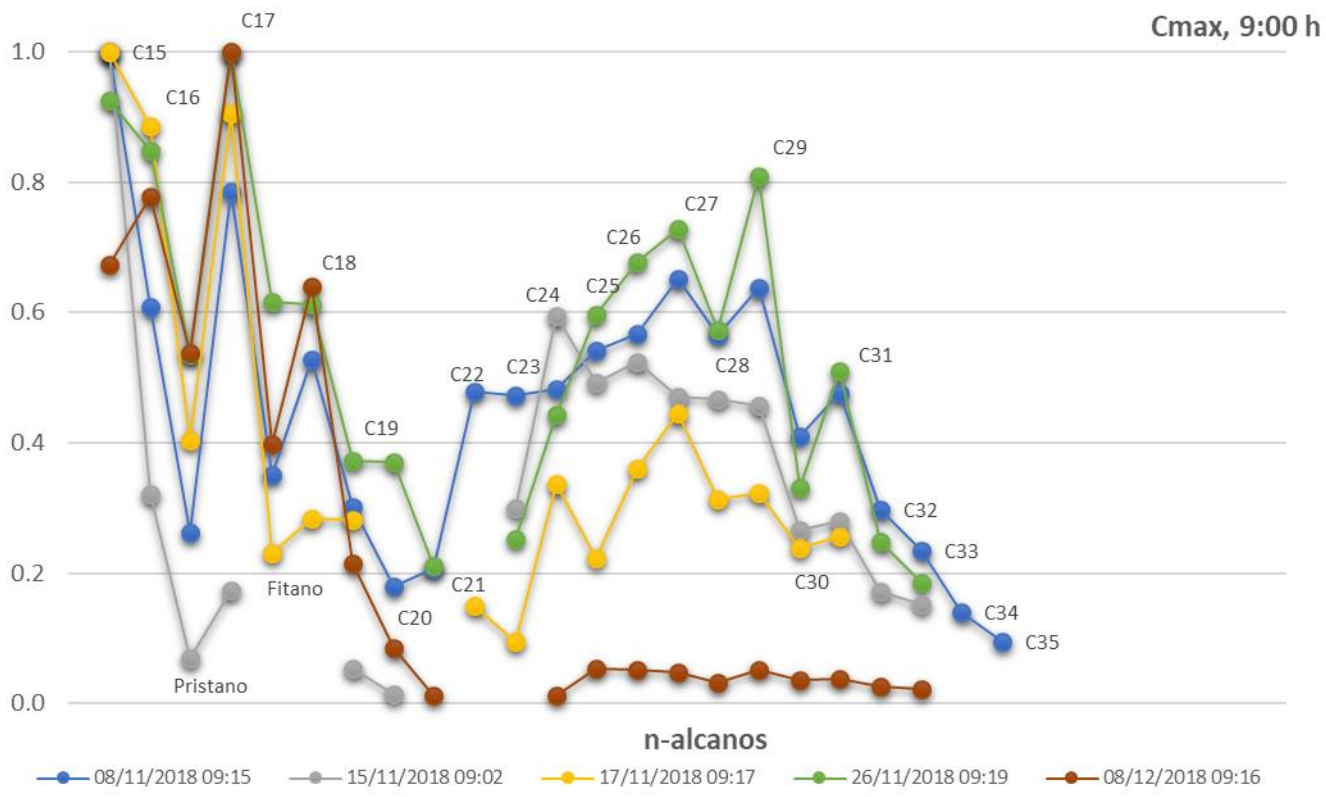
ANEXO D. Gráficas del perfil horario de n-alcenos

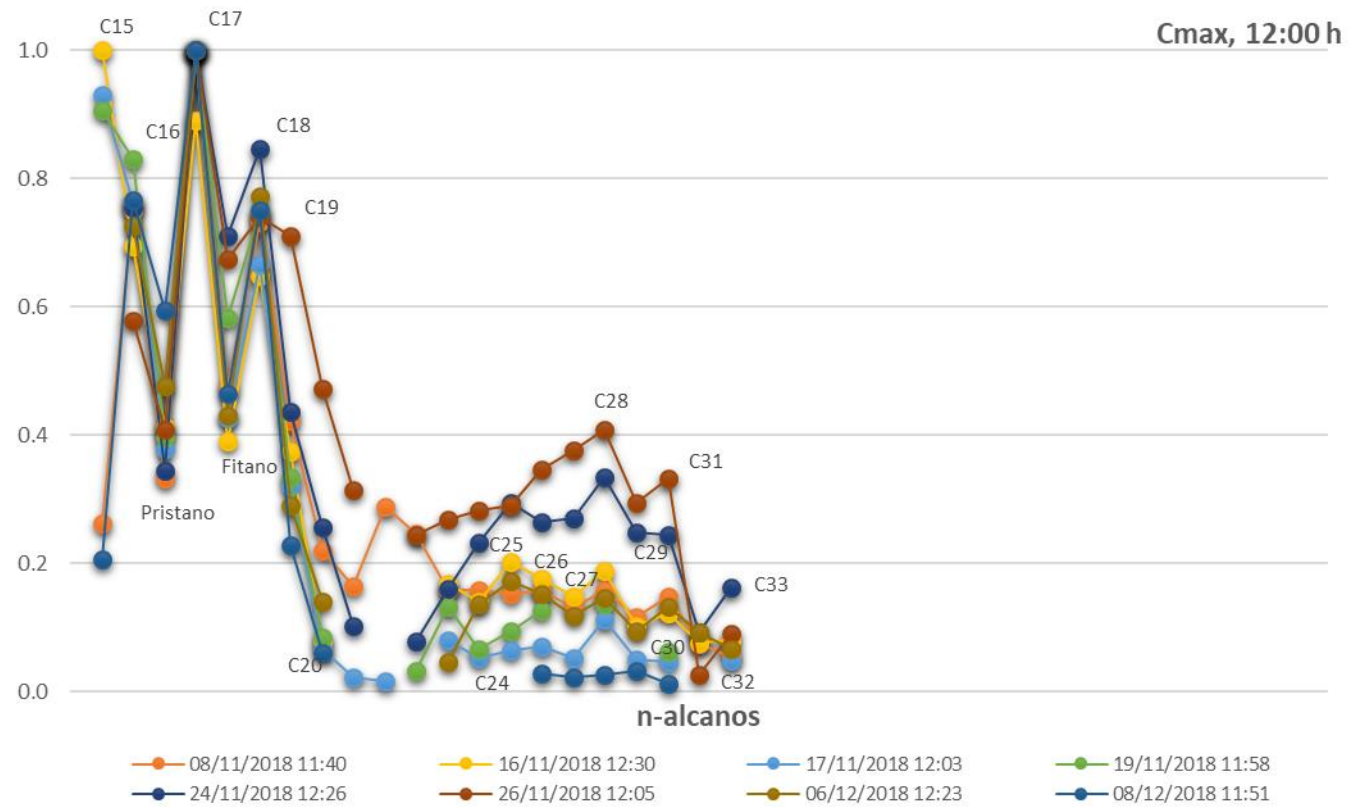
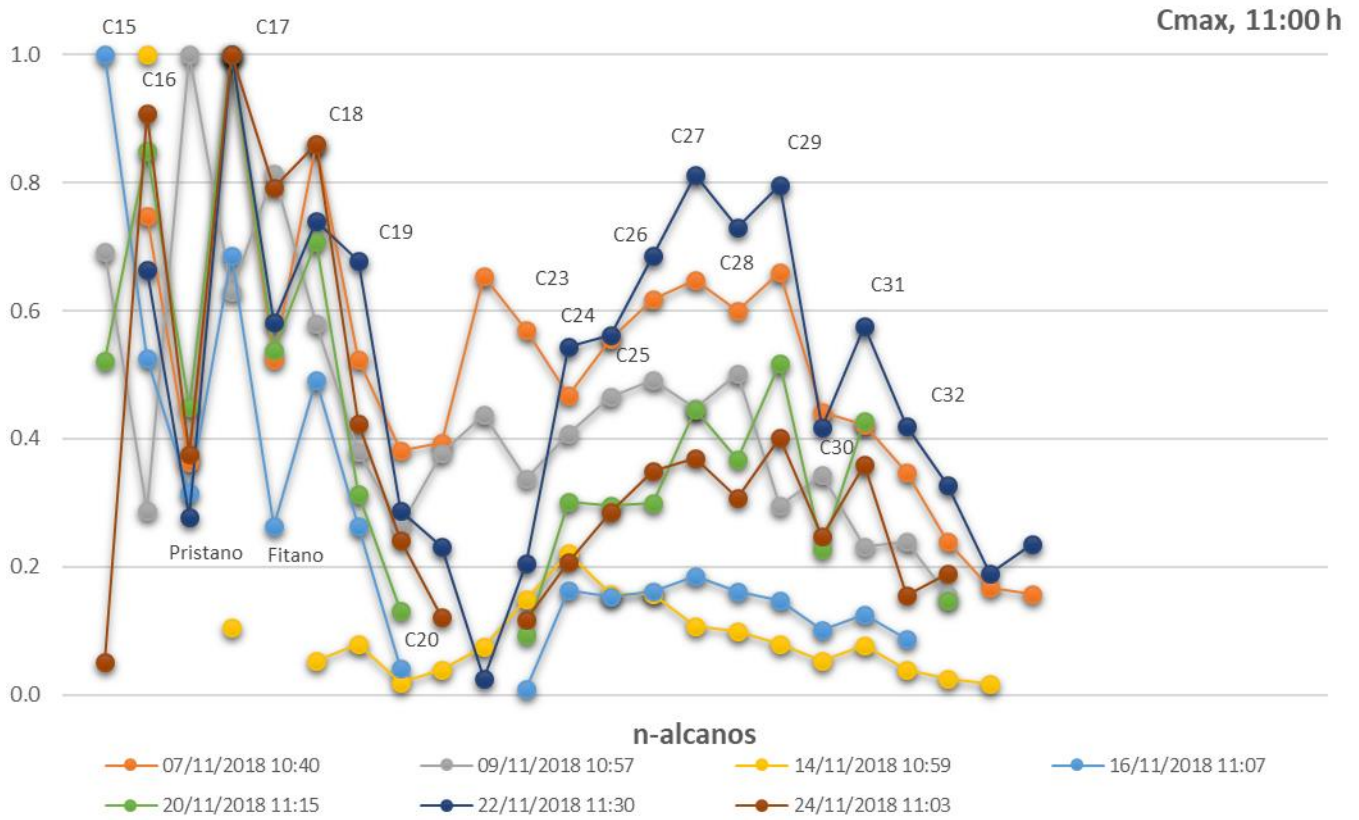


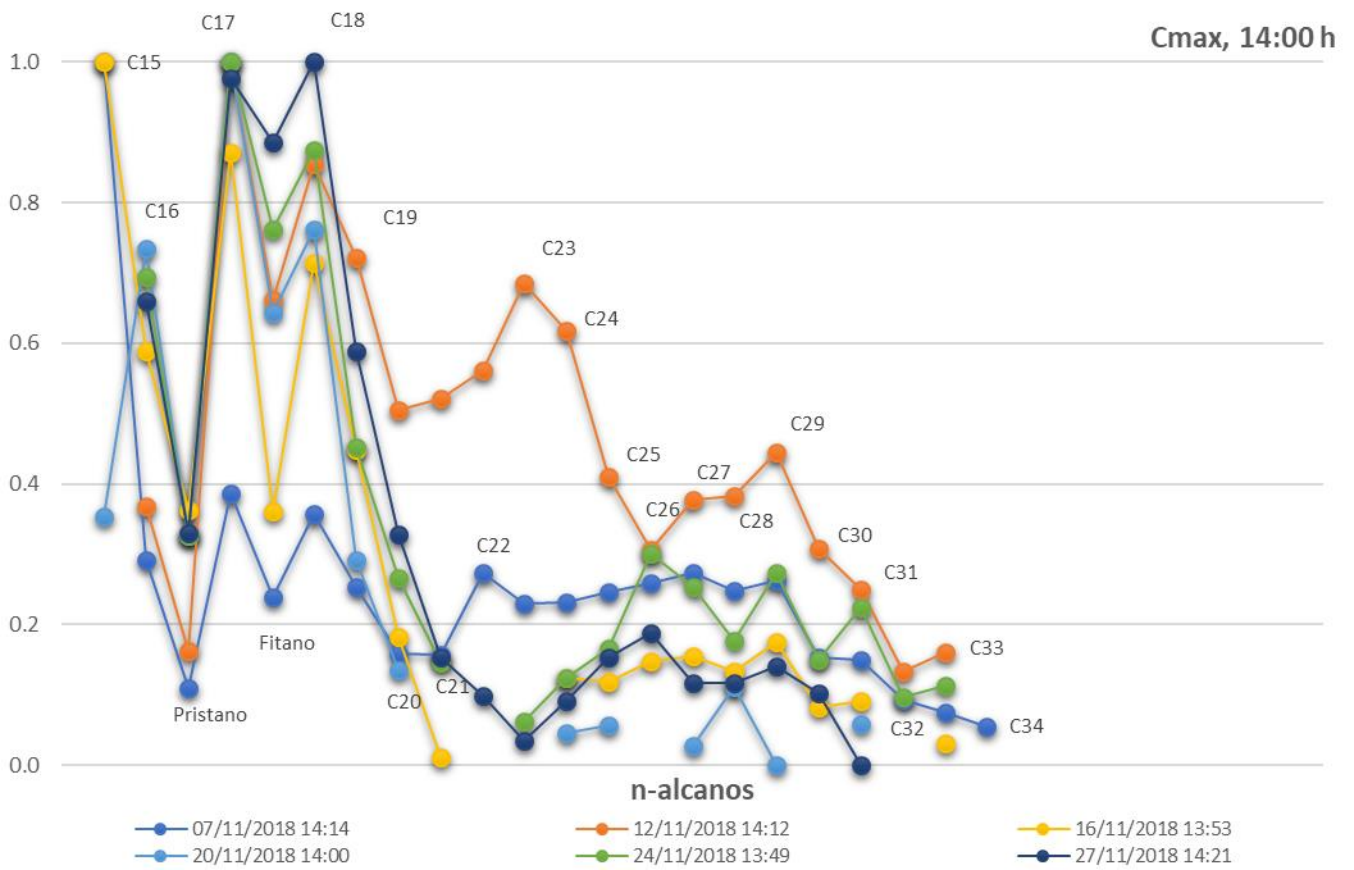
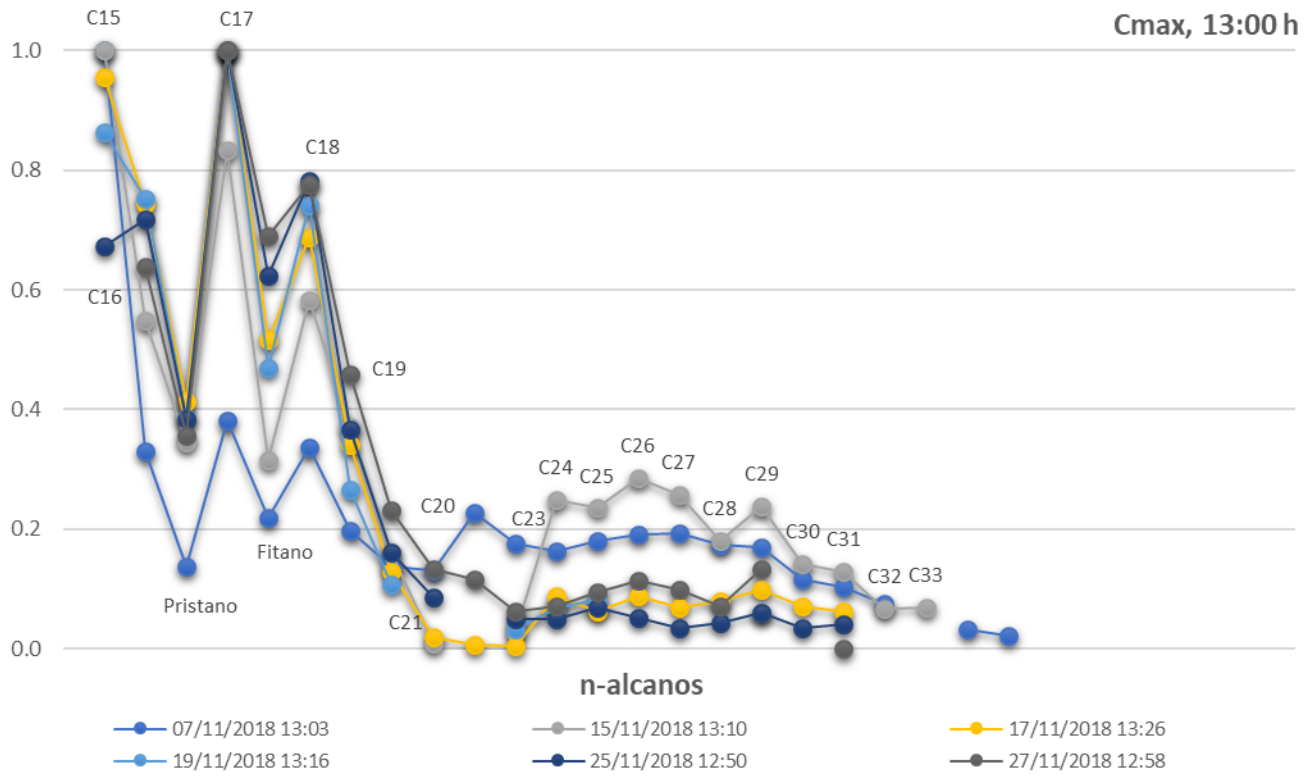




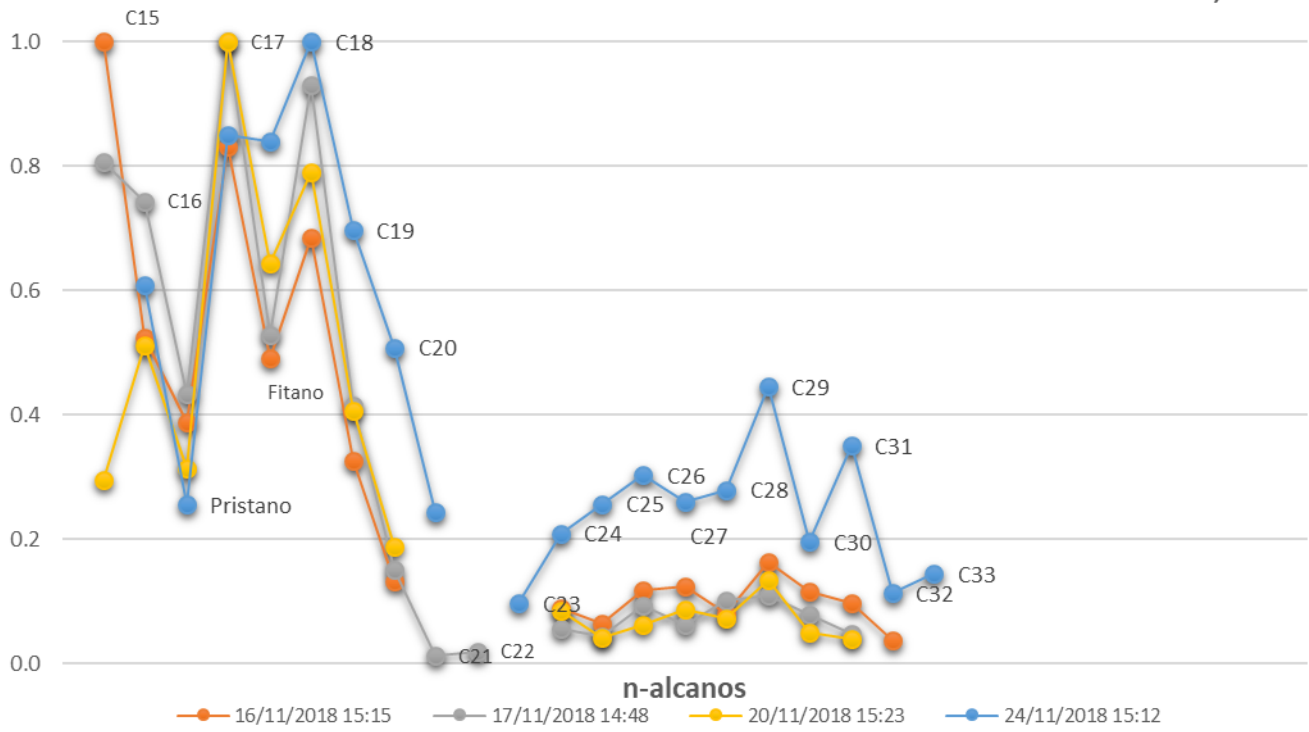




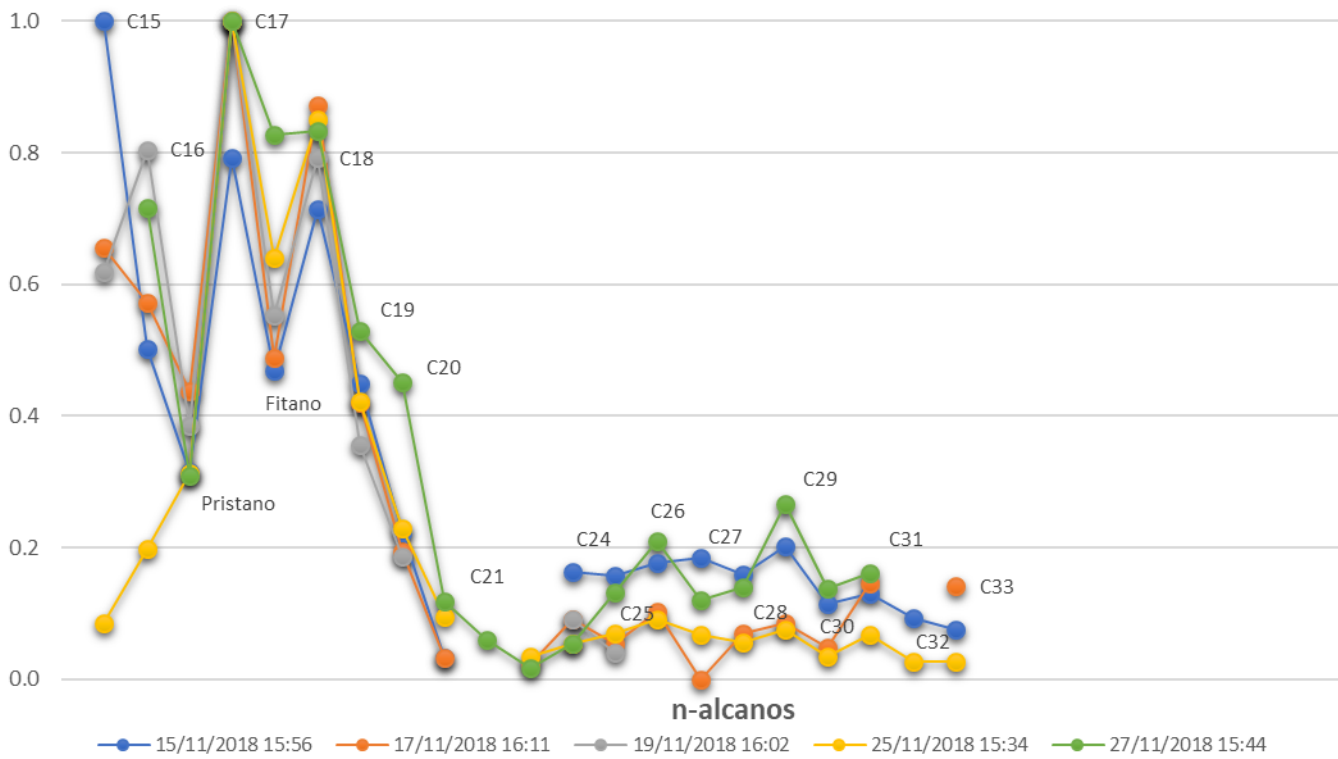


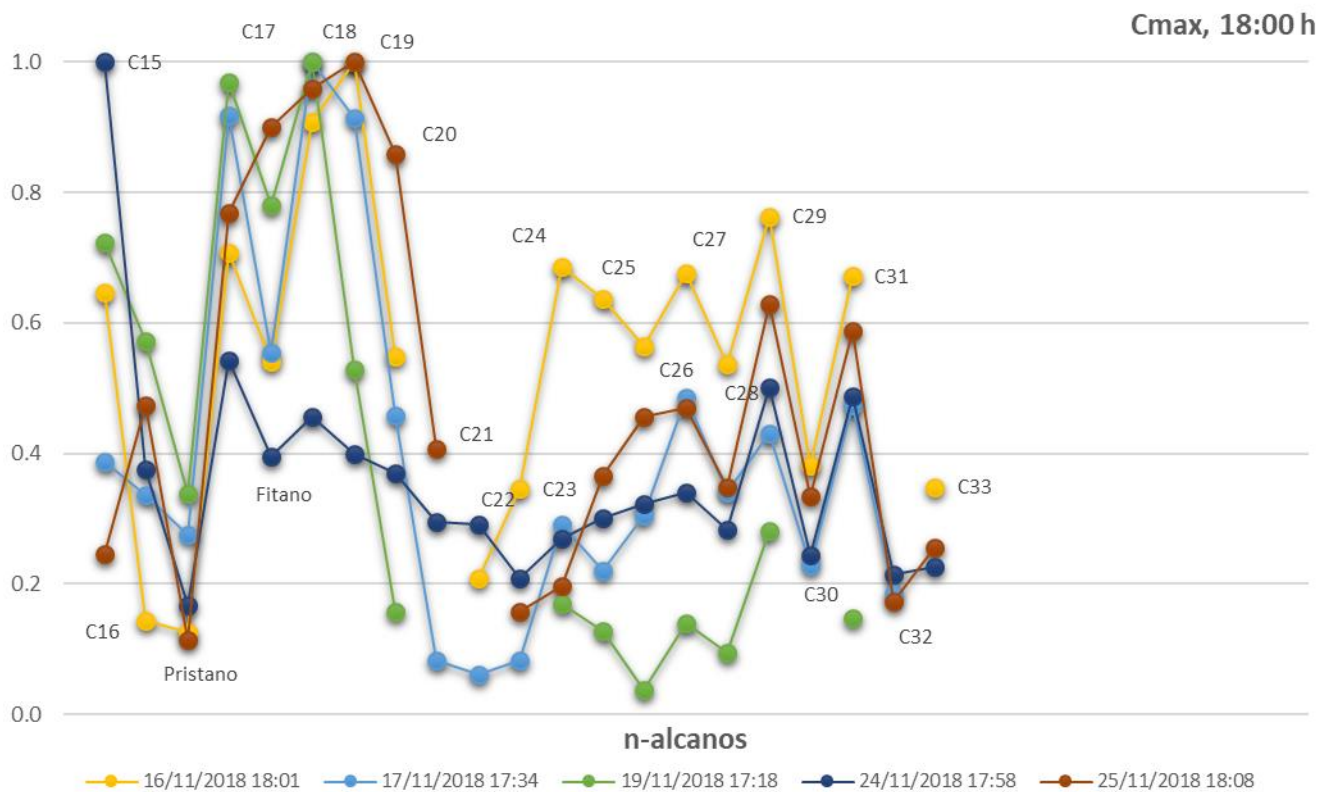
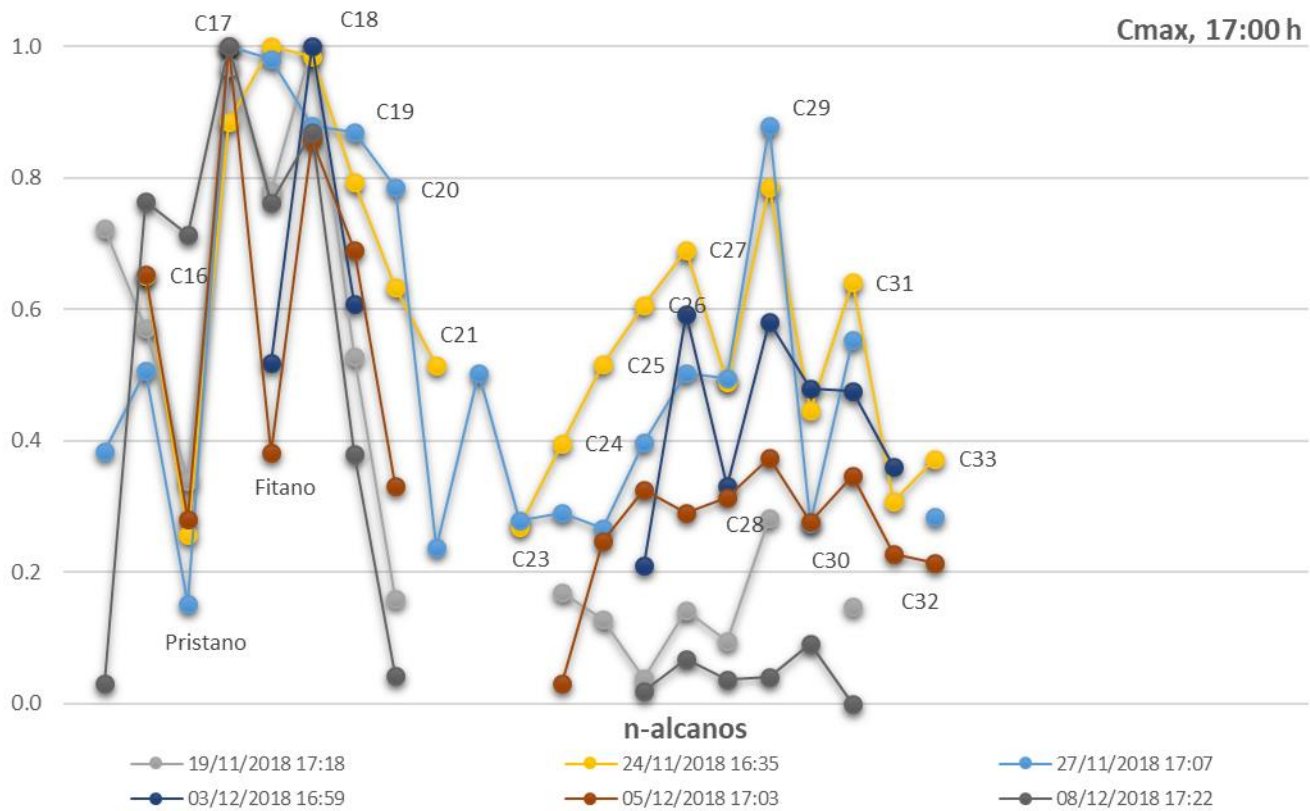


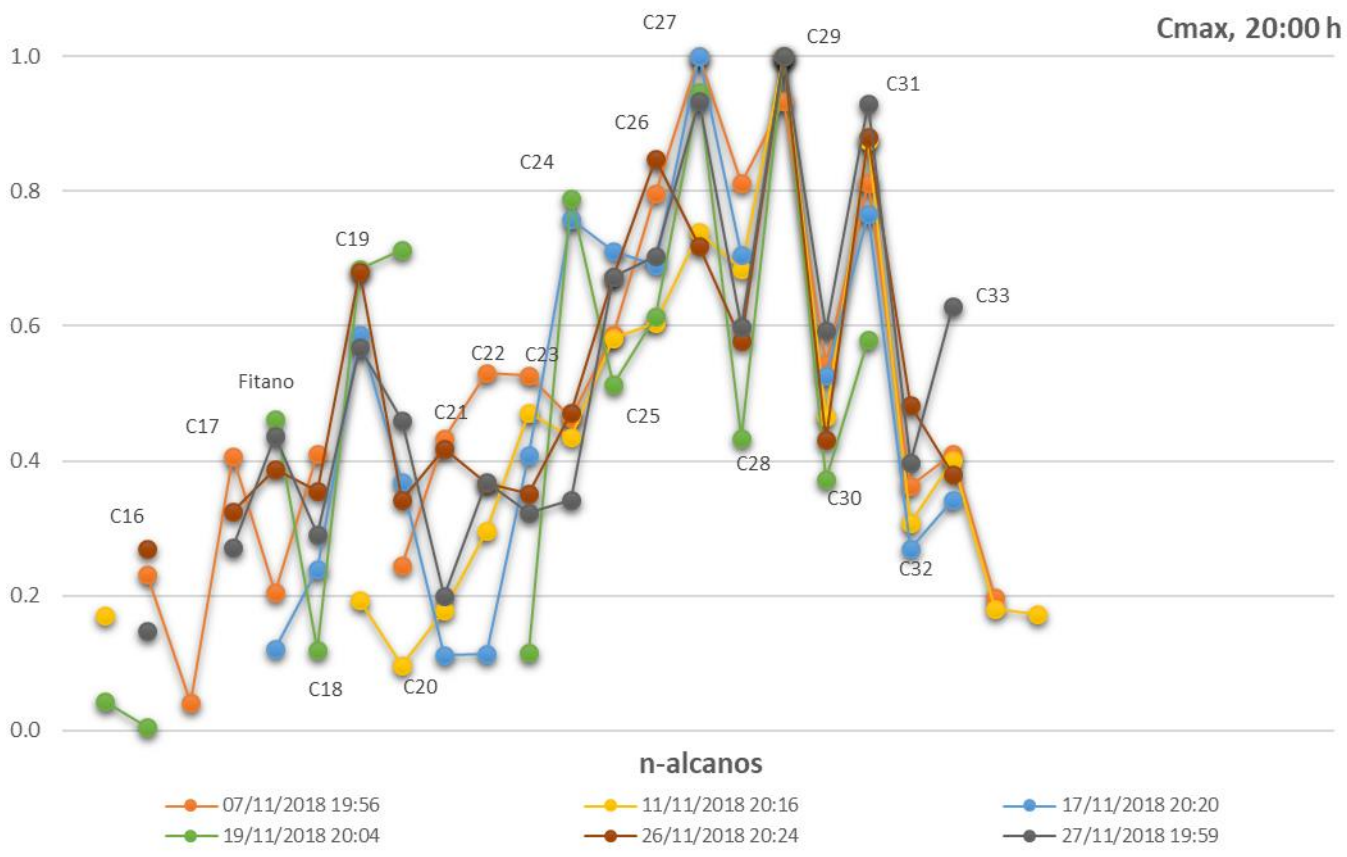
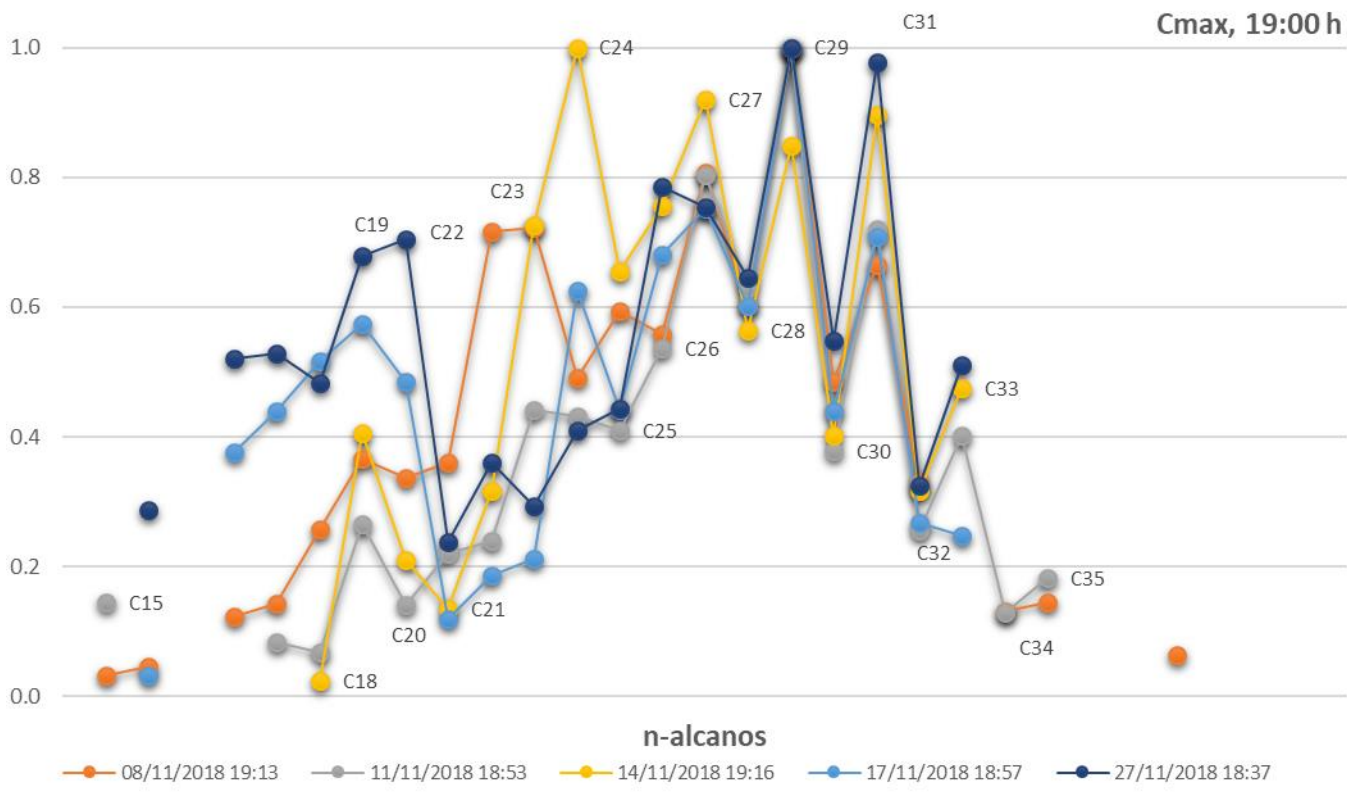
Cmax, 15:00 h

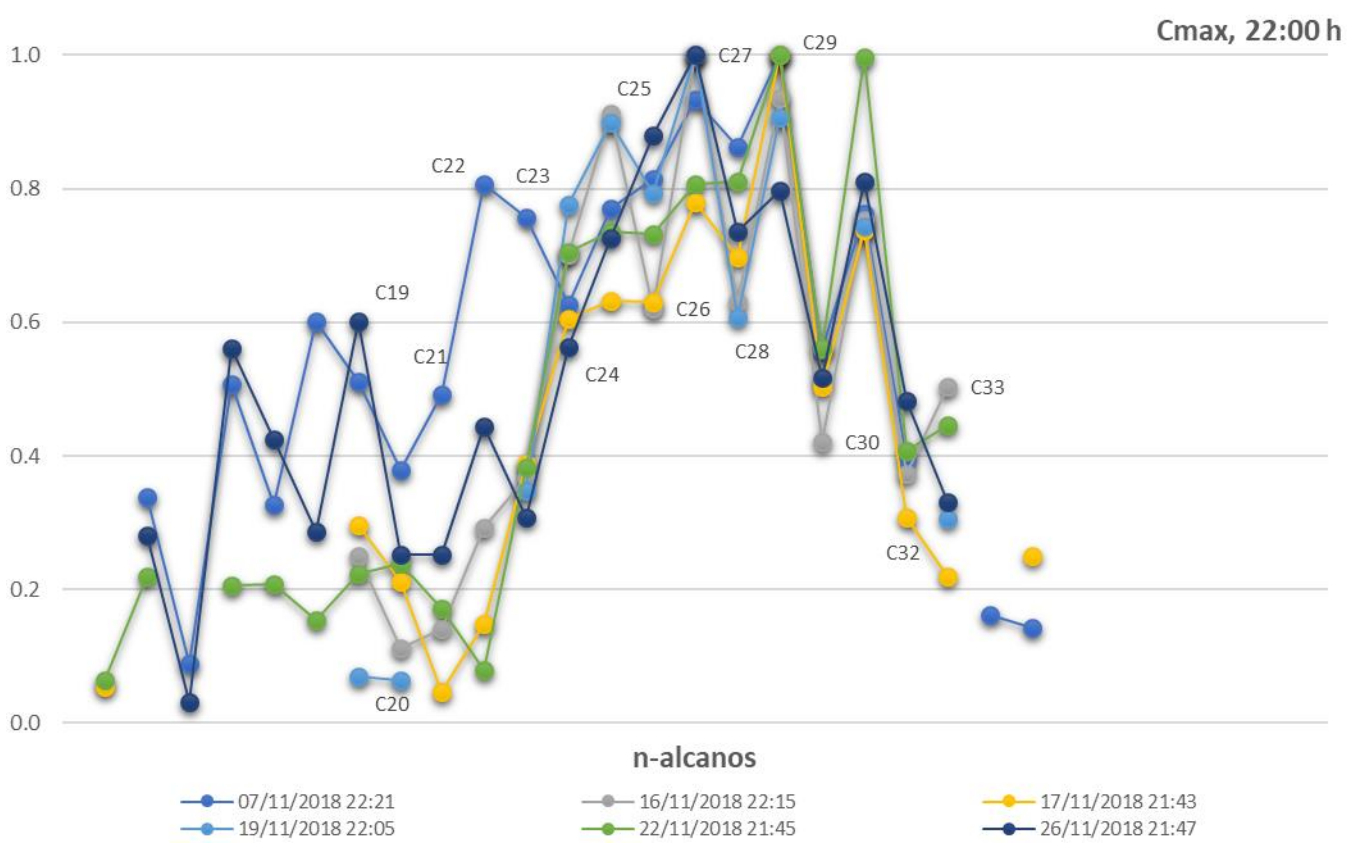
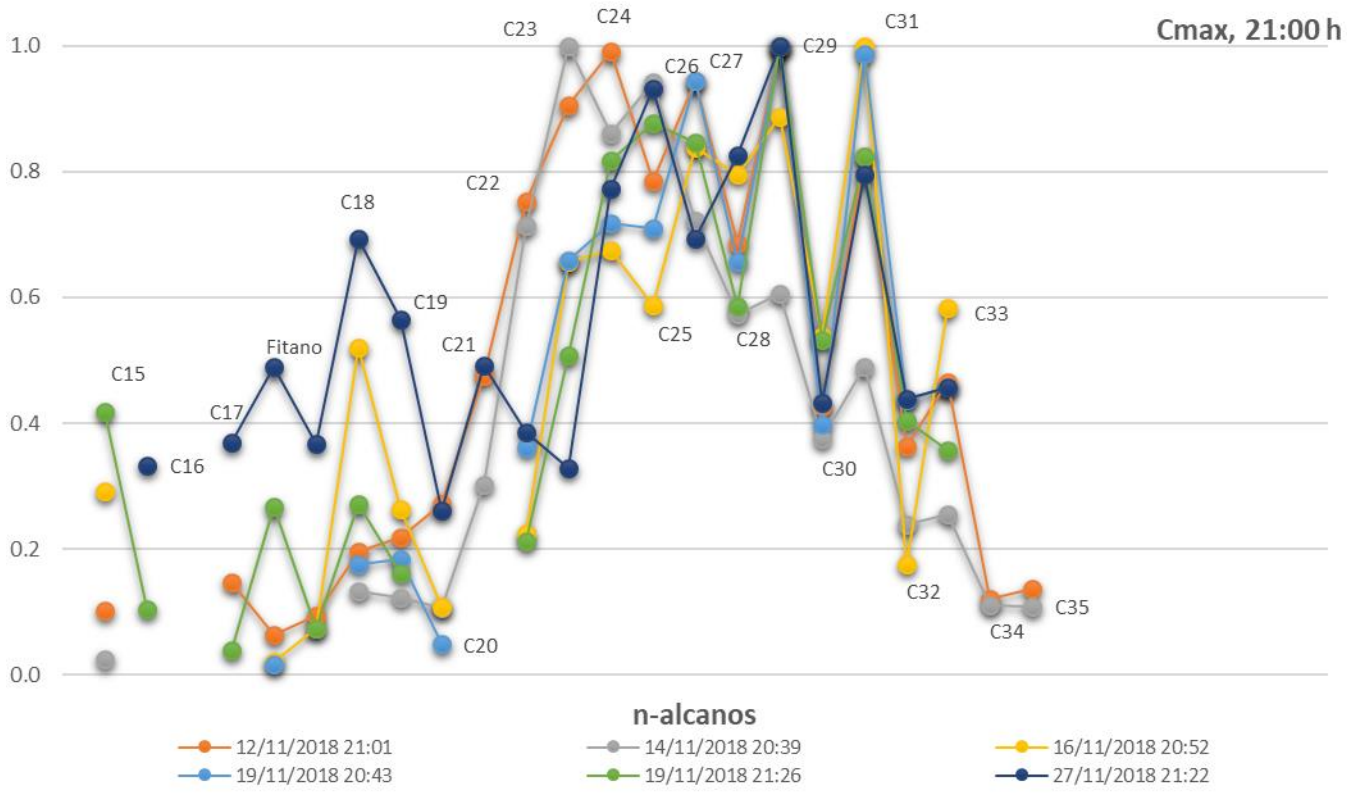


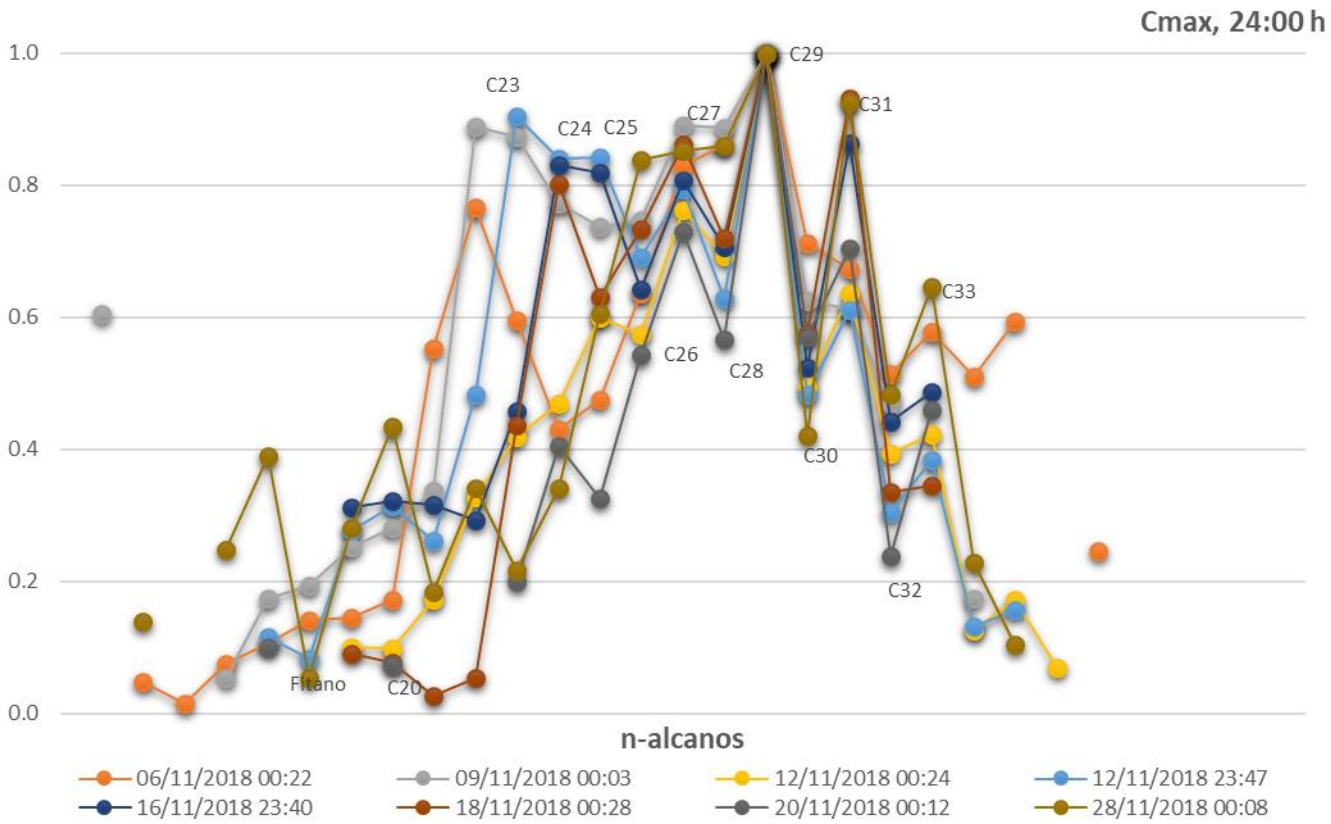
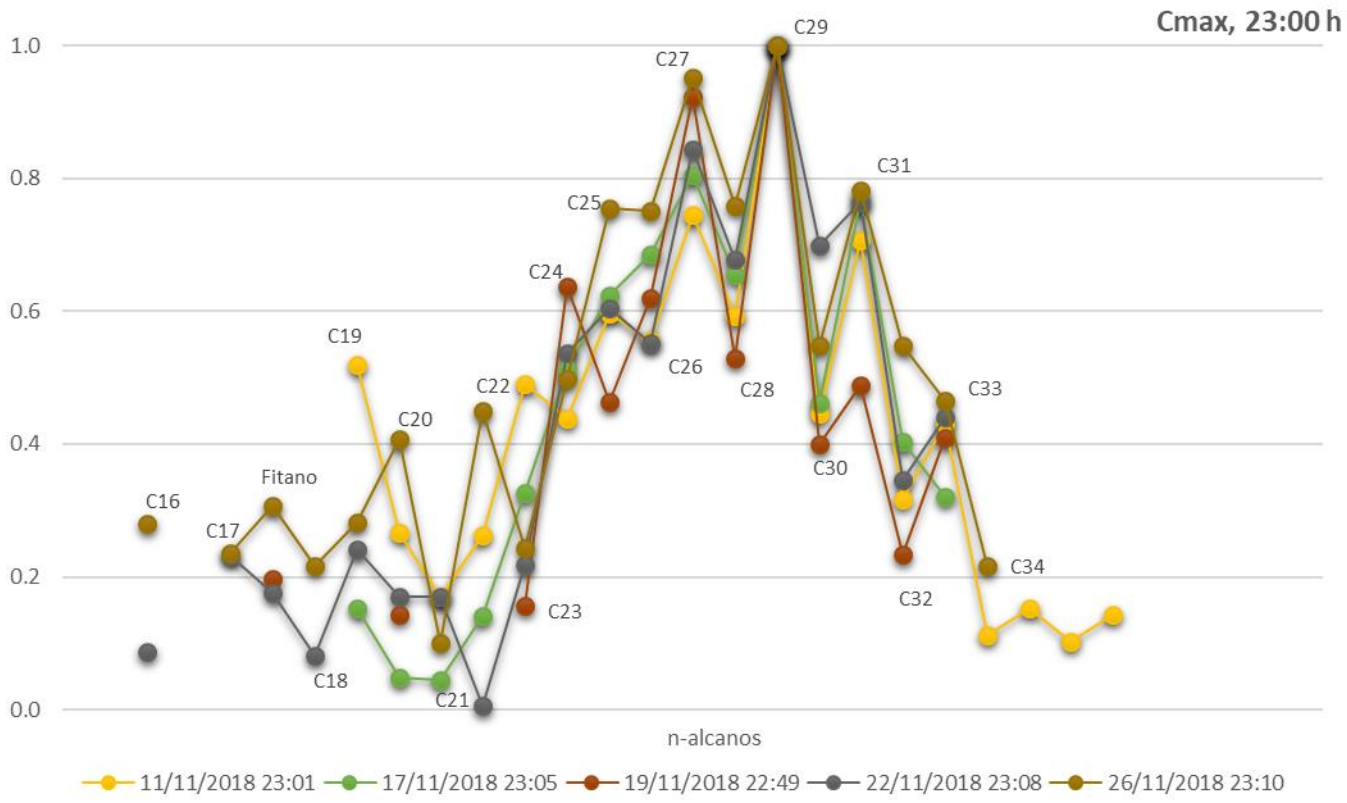
Cmax, 16:00 h











ANEXO E Análisis de correlación entre las especies identificadas en PM_{2.5} y contaminantes criterio.

Tabla E1. Matriz de correlación entre las especies orgánicas vs contaminantes criterio agrupados en ocho periodos de tres horas cada uno. Correlaciones significativas (p<0.05) (color rojo).

Grupo/ Intervalo	Grupo 1, 5 h – 7 h							Grupo 2, 8 h – 10 h						
	CO	NO	NO ₂	NO _x	O ₃	PM _{2.5}	SO ₂	CO	NO	NO ₂	NO _x	O ₃	PM _{2.5}	SO ₂
Antraquinona	0.217	0.188	-0.259	0.072	-0.150	0.065	0.219	0.257	0.002	0.144	0.060	0.489	0.271	0.618
Bis(2-etil-hexil)ftalato	0.055	-0.288	0.371	-0.182	0.692	0.032	0.000	0.073	0.289	-0.043	0.296	-0.124	0.207	0.269
Diciclohexilftalato	0.454	0.415	0.196	0.393	-0.242	0.370	0.357	0.456	0.434	0.168	0.396	-0.283	0.407	0.416
Benzantrona	0.580	0.247	0.144	0.329	-0.174	0.403	0.499	0.105	-0.072	-0.209	-0.076	-0.132	0.199	-0.013
Sum PAH<228	0.375	0.284	0.120	0.213	-0.276	0.409	0.544	-0.133	-0.197	-0.351	-0.279	-0.497	0.427	0.242
Sum PAH≥228	0.575	0.375	0.328	0.435	-0.214	0.319	0.423	-0.093	-0.141	-0.139	-0.165	-0.516	0.212	-0.080
Suma de HAP Canc	0.558	0.351	0.318	0.417	-0.209	0.330	0.407	-0.030	-0.070	-0.135	-0.103	-0.466	0.149	-0.128
Suma Ftalatos s/diciclo	-0.079	0.113	-0.074	0.030	-0.179	0.189	0.306	0.350	0.387	0.007	0.409	-0.090	0.348	0.583
Suma Oxi-HAP	0.272	0.089	-0.127	0.014	-0.004	0.149	0.254	0.157	-0.050	-0.169	-0.030	0.158	0.060	0.034
Suma aldehídos	0.040	0.297	-0.175	0.215	-0.242	-0.252	-0.156	0.116	0.149	-0.246	0.196	0.120	-0.143	-0.067
<C ₂₃	-0.121	0.096	-0.546	-0.125	-0.089	-0.209	0.059	0.236	0.192	-0.053	0.191	0.287	-0.142	0.396
C ₂₃ -C ₂₆	0.311	0.505	-0.319	0.301	-0.447	-0.053	-0.002	0.544	0.487	0.116	0.545	0.224	0.031	0.160
>C ₂₆	0.498	0.365	-0.055	0.324	-0.324	0.116	0.238	0.497	0.335	0.202	0.392	0.182	0.153	0.179

Suma HAP <228 g mol⁻¹ y Suma HAP ≥ 228 g mol⁻¹, **Tabla III**; Suma de HAP carcinógenos: BaA, Cris + BbF + BkF + BjF + BaP + I123cdP.

Grupo/ Intervalo	Grupo 3, 11 h – 13 h							Grupo 4, 14 h – 16 h						
	Variables	CO	NO	NO ₂	NO _x	O ₃	PM _{2.5}	SO ₂	CO	NO	NO ₂	NO _x	O ₃	PM _{2.5}
Antraquinona	-0.016	-0.088	-0.093	-0.125	0.131	-0.102	0.113	-0.395	-0.464	-0.560	-0.516	0.052	-0.196	-0.168
Bis(2-etil-hexil)ftalato	0.143	0.321	0.179	0.107	-0.321	0.357	-0.811							
Diciclohexilftalato	0.660	0.515	0.464	0.626	-0.448	0.529	0.626	0.712	0.643	0.413	0.557	-0.465	0.426	0.527
Benzantrona	0.012	0.013	-0.250	-0.161	-0.382	-0.341	-0.459	-0.460	-0.128	-0.674	-0.506	-0.268	-0.464	-0.365
Sum PAH<228	0.390	0.369	0.106	0.317	-0.609	0.492	0.348	0.213	0.305	-0.309	-0.048	-0.522	-0.053	0.136
Sum PAH≥228	0.232	0.354	-0.086	0.211	-0.597	0.252	0.003	0.032	0.233	-0.442	-0.154	-0.560	-0.206	-0.114
Suma de HAP Canc	0.298	0.381	-0.056	0.252	-0.624	0.243	0.024	-0.036	0.203	-0.498	-0.201	-0.575	-0.264	-0.159
Suma Ftalatos s/diciclo	-0.330	-0.262	-0.307	-0.345	0.286	0.031	0.231	-0.377	-0.450	-0.478	-0.495	0.391	-0.185	-0.106
Suma Oxi-HAP	-0.254	-0.137	-0.471	-0.371	-0.261	-0.470	-0.586	-0.380	-0.208	-0.499	-0.449	-0.118	-0.431	-0.416
Suma aldehídos	0.006	0.091	-0.030	0.052	-0.032	-0.203	0.001	-0.174	-0.018	-0.475	-0.340	-0.312	-0.239	-0.113
<C ₂₃	-0.392	-0.142	-0.373	-0.321	0.201	-0.589	-0.244	-0.418	-0.280	-0.326	-0.441	0.099	-0.390	-0.448
C ₂₃ -C ₂₆	0.125	0.043	0.244	0.150	0.065	0.066	0.211	0.068	0.114	0.014	0.106	-0.201	-0.036	-0.116
>C ₂₆	0.489	0.388	0.363	0.467	-0.161	0.355	0.615	0.677	0.323	0.432	0.521	-0.119	0.673	0.679

Grupo/ Intervalo	Grupo 5, 17 h – 19 h							Grupo 6, 20 h – 22 h						
	Variables	CO	NO	NO ₂	NO _x	O ₃	PM _{2.5}	SO ₂	CO	NO	NO ₂	NO _x	O ₃	PM _{2.5}
Antraquinona	0.012	0.111	-0.084	-0.131	-0.012	0.065	0.063	0.445	0.116	0.385	0.278	-0.024	0.612	0.559
Bis(2-etil-hexil)ftalato	-0.316	-0.400	-0.400	-0.400	0.600	-0.200	0.105	0.153	0.100	0.283	0.209	0.118	0.301	0.653
Diciclohexilftalato	0.385	0.292	0.066	0.082	-0.031	0.288	0.282	0.369	0.242	0.136	0.310	-0.027	0.260	0.811
Benzantrona	-0.107	-0.008	-0.323	-0.296	-0.035	-0.090	-0.109	0.252	-0.175	-0.049	-0.024	0.212	0.186	0.550
Sum PAH<228	0.203	0.236	-0.218	-0.070	-0.112	-0.073	0.105	0.071	-0.002	-0.185	-0.084	0.152	-0.009	0.456
Sum PAH≥228	0.234	0.290	-0.101	0.018	-0.252	0.064	0.081	0.385	0.098	0.146	0.166	-0.058	0.213	0.316
Suma de HAP Canc	0.207	0.235	-0.166	-0.043	-0.203	0.038	0.063	0.365	0.030	0.102	0.115	-0.013	0.164	0.262
Suma Ftalatos s/diciclo	-0.475	-0.351	-0.194	-0.461	0.290	-0.111	-0.203	0.307	0.371	0.328	0.428	-0.321	0.343	0.822
Suma Oxi-HAP	-0.127	-0.038	-0.441	-0.383	0.138	-0.188	0.013	0.032	-0.165	-0.121	-0.118	0.185	0.109	0.506
Suma aldehídos	-0.021	-0.136	0.009	0.035	-0.077	-0.079	-0.332	-0.068	-0.056	0.181	0.127	-0.142	0.233	0.126
<C ₂₃	-0.293	-0.235	0.210	-0.399	0.583	-0.029	0.124	0.137	0.153	0.002	0.108	0.051	0.136	0.716
C ₂₃ -C ₂₆	0.253	0.414	0.217	0.345	-0.530	-0.074	-0.168	0.717	0.408	0.565	0.633	-0.433	0.584	0.467
>C ₂₆	0.497	0.402	0.256	0.348	-0.233	0.240	0.119	0.509	0.260	0.251	0.406	-0.251	0.476	0.664

Grupo/ Intervalo	Grupo 7, 23 h – 1 h							Grupo 8, 2 h – 4 h						
Variables	CO	NO	NO ₂	NO _x	O ₃	PM _{2.5}	SO ₂	CO	NO	NO ₂	NO _x	O ₃	PM _{2.5}	SO ₂
Antraquinona	0.030	-0.024	0.030	-0.087	-0.006	0.244	0.521	-0.259	-0.274	-0.123	-0.284	0.123	-0.079	-0.087
Bis(2-etil-hexil)ftalato	-0.519	-0.210	-0.281	-0.420	0.448	-0.369	-0.057	0.169	-0.182	0.116	0.093	0.034	0.128	0.251
Diciclohexilftalato	0.111	0.019	0.137	0.019	0.106	0.176	0.481	0.500	0.337	0.350	0.394	-0.172	0.224	0.236
Benzantrona	0.031	0.013	0.210	0.019	-0.036	0.400	0.487	0.587	0.398	0.438	0.517	-0.320	0.332	0.626
Sum PAH<228	0.140	0.105	0.102	0.142	0.120	0.086	0.495	0.588	0.397	0.386	0.493	-0.319	0.273	0.481
Sum PAH≥228	0.192	0.116	0.287	0.205	-0.051	0.235	0.375	0.735	0.499	0.614	0.664	-0.263	0.469	0.482
Suma de HAP Canc	0.152	0.099	0.251	0.181	-0.024	0.192	0.386	0.716	0.529	0.563	0.660	-0.298	0.410	0.405
Suma Ftalatos s/diciclo	-0.358	-0.234	-0.146	-0.439	0.252	-0.197	0.050	0.100	-0.014	0.087	0.064	-0.197	0.106	0.242
Suma Oxi-HAP	-0.211	-0.033	-0.038	-0.171	0.091	0.007	0.569	0.186	0.068	0.208	0.126	-0.094	0.046	0.544
Suma aldehídos	-0.204	0.180	-0.291	-0.068	-0.102	-0.274	-0.174	-0.108	-0.068	-0.376	-0.207	-0.007	-0.371	0.084
<C ₂₃	-0.129	0.025	-0.248	-0.115	0.006	-0.064	0.505	-0.320	-0.298	-0.520	-0.381	0.237	-0.390	0.239
C ₂₃ -C ₂₆	0.261	0.203	0.187	0.139	-0.159	0.274	0.168	0.154	0.300	0.151	0.260	0.151	0.027	0.064
>C ₂₆	0.244	0.086	0.257	0.111	-0.004	0.206	0.153	0.405	0.400	0.268	0.408	-0.209	0.120	0.321

Suma HAP <228 g mol⁻¹ y Suma HAP ≥ 228 g mol⁻¹, **Tabla III**; Suma de HAP carcinógenos: BaA, Cris + BbF + BkF+ BjF + BaP + I123cdP.

ANEXO F Análisis de correlación entre las especies identificadas en PM_{2.5} y parámetros meteorológicos

Tabla FI. Matriz de correlación entre las especies orgánicas vs parámetros meteorológicos agrupados en ocho periodos de tres horas cada uno. Correlaciones significativas ($p < 0.05$) (color rojo).

Variables	Grupo 1, 5 h – 7 h						Grupo 2, 8 h – 10 h					
	T	HR	VV	VV máx	P	R	T	HR	VV	VV máx	P	R
Antraquinona	0.638	-0.038	-0.222	-0.202	-0.224	-0.011	0.598	-0.270	-0.023	0.030	-0.372	0.330
Bis(2-etil-hexil)ftalato	-0.077	0.053	-0.044	-0.097	-0.067	-0.071	-0.002	-0.081	0.516	0.446	-0.007	0.121
Diciclohexilftalato	0.227	0.227	-0.196	-0.210	0.025	0.207	-0.184	0.328	0.039	-0.026	0.132	-0.327
Benzantrona	0.026	-0.107	-0.048	-0.007	0.102	0.047	-0.192	0.271	-0.270	-0.332	-0.111	-0.291
Sum PAH<228	-0.066	0.187	0.201	0.178	0.319	0.175	-0.475	0.556	-0.260	-0.389	-0.016	-0.582
Sum PAH≥228	0.095	0.043	-0.029	-0.047	0.198	0.232	-0.403	0.357	-0.411	-0.528	0.051	-0.533
Suma de HAP Canc	0.047	0.029	-0.012	-0.034	0.195	0.204	-0.399	0.297	-0.406	-0.525	0.047	-0.471
Suma Ftalatos s/diciclo	-0.043	0.089	-0.028	-0.060	-0.042	0.259	-0.028	0.208	0.098	0.072	-0.022	-0.220
Suma Oxi-HAP	0.337	0.079	-0.001	0.025	-0.056	-0.179	0.128	-0.003	-0.237	-0.193	-0.262	0.044
Suma aldehídos	0.298	-0.039	-0.068	-0.045	-0.051	-0.018	0.134	-0.148	-0.093	0.006	-0.077	0.155
<C₂₃	0.484	0.005	-0.265	-0.270	-0.143	0.231	0.422	-0.244	0.039	0.045	-0.170	0.340
C₂₃-C₂₆	0.383	0.213	-0.200	-0.173	0.081	0.023	0.260	-0.190	-0.062	0.071	0.077	0.322
>C₂₆	0.449	0.203	-0.286	-0.288	0.095	0.091	0.271	-0.126	-0.318	-0.248	-0.125	0.322

T—temperatura, HR—Humedad Relativa, VV— Velocidad de viento, VVmáx— Velocidad de viento máxima, P—presión y R—radiación.

Variables	Grupo 3, 11 h – 13 h						Grupo 4, 14 h – 16 h					
	T	HR	VV	VV máx	P	R	T	HR	VV	VV máx	P	R
Antraquinona	0.528	-0.184	0.335	0.339	-0.331	0.307	0.364	-0.176	0.210	0.207	-0.280	-0.019
Bis(2-etil-hexil)ftalato	-0.257	0.029	0.543	0.714	0.314	-0.086						
Diciclohexilftalato	-0.238	0.500	0.173	0.113	0.488	-0.231	-0.422	0.532	0.028	0.046	0.546	0.203
Benzantrona	-0.478	0.383	-0.289	-0.273	0.431	-0.453	-0.356	0.006	0.329	0.416	0.119	0.165
Sum PAH<228	-0.375	0.516	-0.051	-0.071	0.354	-0.289	-0.252	0.224	0.178	0.235	0.276	0.350
Sum PAH≥228	-0.491	0.475	-0.204	-0.194	0.422	-0.339	-0.506	0.343	-0.044	0.049	0.459	0.231
Suma de HAP Canc	-0.496	0.465	-0.225	-0.219	0.425	-0.317	-0.545	0.324	-0.019	0.041	0.496	0.190
Suma Ftalatos s/diciclo	0.498	-0.338	0.376	0.375	-0.372	0.178	0.723	-0.606	0.413	0.359	-0.325	0.190
Suma Oxi-HAP	-0.066	0.012	-0.389	-0.329	0.193	-0.224	-0.087	-0.153	0.157	0.222	0.030	0.166
Suma aldehídos	0.215	-0.068	-0.019	0.084	-0.171	0.083	0.305	-0.035	0.358	0.331	0.032	0.349
<C ₂₃	0.358	-0.253	-0.012	0.026	-0.178	0.187	0.446	-0.377	0.107	0.078	-0.043	0.343
C ₂₃ -C ₂₆	0.409	-0.103	0.550	0.515	-0.269	0.301	-0.012	0.212	0.210	0.185	-0.259	-0.360
>C ₂₆	0.160	0.239	0.400	0.359	0.039	0.116	-0.183	0.535	0.039	0.035	0.015	-0.336

Variables	Grupo 5, 17 h – 19 h						Grupo 6, 20 h – 22 h					
	T	HR	VV	VV máx	P	R	T	HR	VV	VV máx	P	R
Antraquinona	0.110	-0.009	0.144	0.121	-0.035	0.123	0.239	-0.019	0.002	0.000	-0.075	0.081
Bis(2-etil-hexil)ftalato	0.257	0.829	0.657	0.543	-0.086	0.486	0.261	-0.103	0.213	0.200	-0.079	-0.006
Diciclohexilftalato	0.018	0.086	0.217	0.192	0.169	0.243	0.292	0.008	0.248	0.274	0.022	0.275
Benzantrona	-0.056	-0.159	-0.028	-0.029	0.114	0.360	0.211	-0.083	0.137	0.173	0.045	-0.046
Sum PAH<228	0.053	-0.105	0.031	0.020	0.032	0.331	0.190	-0.179	0.241	0.267	-0.033	0.261
Sum PAH≥228	-0.170	0.055	-0.181	-0.215	0.196	0.125	-0.006	-0.026	-0.086	-0.066	0.020	-0.054
Suma de HAP Canc	-0.146	0.025	-0.165	-0.198	0.185	0.138	-0.003	-0.075	-0.060	-0.043	-0.012	-0.040
Suma Ftalatos s/diciclo	0.585	-0.543	0.404	0.408	-0.562	0.400	0.116	0.029	0.029	0.031	-0.167	0.215
Suma Oxi-HAP	0.079	-0.111	0.159	0.164	0.166	0.327	0.254	-0.053	0.175	0.218	0.130	0.091
Suma aldehídos	-0.007	-0.058	0.033	0.049	0.035	-0.134	0.026	0.038	-0.256	-0.291	0.002	0.168
<C ₂₃	0.402	-0.366	0.420	0.399	-0.146	0.370	0.355	-0.056	0.262	0.294	0.055	0.227
C ₂₃ -C ₂₆	-0.324	0.412	-0.165	-0.198	0.157	-0.327	-0.061	0.225	-0.341	-0.344	0.111	-0.134
>C ₂₆	-0.244	0.429	-0.182	-0.226	0.217	-0.227	0.143	0.199	-0.205	-0.193	0.117	0.011

T—temperatura, HR—Humedad Relativa, VV— Velocidad de viento, VVmáx— Velocidad de viento máxima, P—presión y R—radiación.

Variables	Grupo 7, 23 h – 1 h						Grupo 8, 2 h – 4 h					
	T	HR	VV	VV máx	P	R	T	HR	VV	VV máx	P	R
Antraquinona	0.434	-0.081	-0.077	-0.047	-0.159	-0.124	0.408	-0.073	0.065	0.028	-0.271	-0.059
Bis(2-etil-hexil)ftalato	0.329	-0.399	0.070	0.161	-0.049	-0.322	0.077	0.026	-0.173	-0.123	-0.053	-0.036
Diciclohexilftalato	0.384	0.013	0.101	0.103	0.113	0.218	0.229	-0.068	0.042	-0.005	0.303	0.469
Benzantrona	0.073	-0.053	-0.093	-0.122	-0.021	-0.152	0.046	-0.194	0.166	0.126	0.297	0.086
Sum PAH<228	0.238	0.023	0.020	0.005	0.195	0.186	-0.093	-0.178	0.180	0.181	0.481	0.230
Sum PAH≥228	0.171	0.037	-0.148	-0.180	0.040	0.069	-0.018	-0.105	0.032	-0.013	0.388	0.202
Suma de HAP Canc	0.158	0.004	-0.132	-0.163	0.033	0.070	-0.062	-0.156	0.085	0.039	0.398	0.219
Suma Ftalatos s/diciclo	0.185	-0.237	-0.101	-0.077	-0.303	-0.195	0.061	-0.048	0.074	0.048	0.087	-0.039
Suma Oxi-HAP	0.338	-0.203	0.353	0.341	0.252	0.108	0.339	-0.285	0.289	0.271	0.264	0.119
Suma aldehídos	0.160	-0.272	0.006	0.011	-0.324	0.091	0.190	-0.123	0.057	-0.031	-0.126	0.127
<C ₂₃	0.625	-0.293	-0.014	0.019	-0.030	0.267	0.494	-0.202	0.193	0.176	-0.044	0.281
C ₂₃ -C ₂₆	0.117	0.061	-0.275	-0.312	-0.186	-0.308	0.137	-0.055	-0.119	-0.157	0.045	-0.049
>C ₂₆	0.302	0.011	-0.209	-0.264	-0.009	-0.177	0.260	-0.073	-0.065	-0.123	0.210	0.085

T—temperatura, HR—Humedad Relativa, VV— Velocidad de viento, VVmáx— Velocidad de viento máxima, P—presión y R—radiación.