



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**DISTRIBUCIÓN ESPACIO-TEMPORAL DE COMPUESTOS ORGÁNICOS
ATMOSFÉRICOS TÓXICOS NO REGULADOS EN $PM_{2.5}$ DEL ÁREA
METROPOLITANA DEL VALLE DE MÉXICO: COMPARACIÓN A UNA DÉCADA
DE SU MEDICIÓN**

PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Químico GONZÁLEZ RAMÍREZ ALDO EDUARDO

**DR. OMAR AMADOR MUÑOZ
CENTRO DE CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA**

CIUDAD DE MÉXICO, ENERO 2021



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**DISTRIBUCIÓN ESPACIO-TEMPORAL DE COMPUESTOS ORGÁNICOS
ATMOSFÉRICOS TÓXICOS NO REGULADOS EN PM_{2.5} DEL ÁREA
METROPOLITANA DEL VALLE DE MÉXICO: COMPARACIÓN A UNA DÉCADA
DE SU MEDICIÓN**

PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. ALDO EDUARDO GONZÁLEZ RAMÍREZ

**DR. OMAR AMADOR MUÑOZ
CENTRO DE CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA**



Ciudad de México, enero 2021

El presente trabajo fue realizado en el Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM.

AGRADECIMIENTOS

- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada No. 701408, para llevar a cabo mis estudios de Maestría en Ciencias Químicas.
- Al doctor Omar Amador Muñoz por darme la oportunidad de trabajar en su grupo de investigación, así como por brindarme los recursos académicos y en especie para realizar el presente trabajo.
- A mis sinodales por sus notables comentarios los cuales mejoraron el contenido del trabajo escrito.
- A mi colega y amigo M. en C. Alejandro Núñez Vilchis por acompañarme durante el trabajo del laboratorio y compartirme todo su conocimiento y experiencia.
- A la Q. Eréndira García por compartirme su conocimiento en el área.
- A Abraham Lara, Wilfrido Gutiérrez (q.e.p.d.), Manuel García y Alfredo Rodríguez, por su apoyo técnico en el mantenimiento y servicio de la instrumentación analítica utilizada para llevar a cabo este trabajo.
- A mis amigos Melisa Gallegos, Patricia Miranda, Fernando Rendón, León Contreras y Eugenio Pérez por darme todo su apoyo en esta travesía.
- A mi familia por estar siempre presente.
- A Saúl Armendáriz por las facilidades otorgadas para la consulta del material bibliográfico utilizado en este trabajo.
- A Higicel Domínguez por el apoyo técnico en el mantenimiento y actualización de la infraestructura de cómputo y de la red utilizadas en este trabajo.

1 INTRODUCCIÓN

El conocimiento de la composición química de la atmósfera es fundamental para identificar las fuentes de emisión, conocer tanto los procesos de formación de nuevas especies como el transporte, distribución y remoción de los componentes de la atmósfera. Así mismo, observar los efectos que las distintas sustancias tienen sobre los organismos, los ecosistemas, los materiales y el clima, con el propósito de establecer las estrategias adecuadas para reducir o eliminar su impacto, en caso de que sus consecuencias sean adversas.

La Ley General del Equilibrio Ecológico y Protección del Ambiente (LGEEPA 1988), define contaminantes como "*toda materia o energía en cualesquiera de sus estados físicos y formas, que al incorporarse o actuar en la atmósfera, agua, suelo, flora o cualquier elemento natural, altere o modifique su composición y condición natural*".

La Organización Mundial de la Salud clasificó a la contaminación atmosférica como cancerígena para el humano en el grupo 1 (WHO 2016). En función de su composición, las partículas suspendidas pueden formar parte de los contaminantes atmosféricos asociados con la morbilidad y la mortalidad humana (Kloog *et al.* 2013, Pope III *et al.* 2020). Estas son mezcla de multicomponentes atmosféricos formadas por cientos de especies (Goldstein y Galbally 2007). Entre los contaminantes tóxicos que las forman, se encuentran los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), producidos principalmente por la quema de combustibles.

En 2006, se llevó a cabo un estudio en el Área Metropolitana del Valle de México (AMVM), donde se mostró la variación espacio-temporal de los HAP en partículas $\leq 2.5 \mu\text{m}$ (PM_{2.5}) (Amador-Muñoz *et al.* 2011). En el presente trabajo, se determinaron los HAP en PM_{2.5} en los mismos sitios del AMVM a una década del primer estudio. Se establecieron cuatro objetivos: 1. Describir el estado actual de la calidad del aire relacionada con los HAP, 2. Determinar el comportamiento espacio-temporal de los HAP en el AMVM, 3. Proponer las fuentes de emisión, y 4. Asociar las estrategias y políticas públicas implementadas por los gobiernos local y federal para enfrentar el problema de la contaminación atmosférica, con el impacto en la concentración los HAP.

1.1 Contaminantes criterio en el AMVM

En México, la Secretaría de Salud es la responsable de establecer los límites máximos permitidos en un tiempo determinado de ciertos contaminantes atmosféricos con el objeto de proteger la salud de la población. Estos contaminantes "normados" se conocen como criterio y son siete: Monóxido de carbono (CO), ozono (O₃), dióxido de azufre (SO₂), óxidos de nitrógeno (NO_x), plomo, partículas suspendidas menores a 10 μm (PM₁₀) y menores a 2.5 μm (PM_{2.5}). La Organización Mundial de la Salud reporta que anualmente 3 millones de muertes pueden ser atribuidas a la contaminación atmosférica ambiental, donde el 87% de los sujetos viven en países en vías de desarrollo. La figura 1 muestra la distribución global de muertes que fueron atribuidas a la contaminación atmosférica en el 2012 (WHO 2016).

Las partículas suspendidas en el aire son uno de los contaminantes criterio, formadas por la mezcla de multicomponentes orgánicos, inorgánicos y biológicos (USEPA 1996). Las partículas pueden clasificarse por su origen y diámetro. De esta forma, pueden ser primarias si se emiten directamente a la atmósfera por fuentes naturales o antropogénicas, y secundarias si se forman en la atmósfera mediante procesos principalmente de oxidación-condensación.

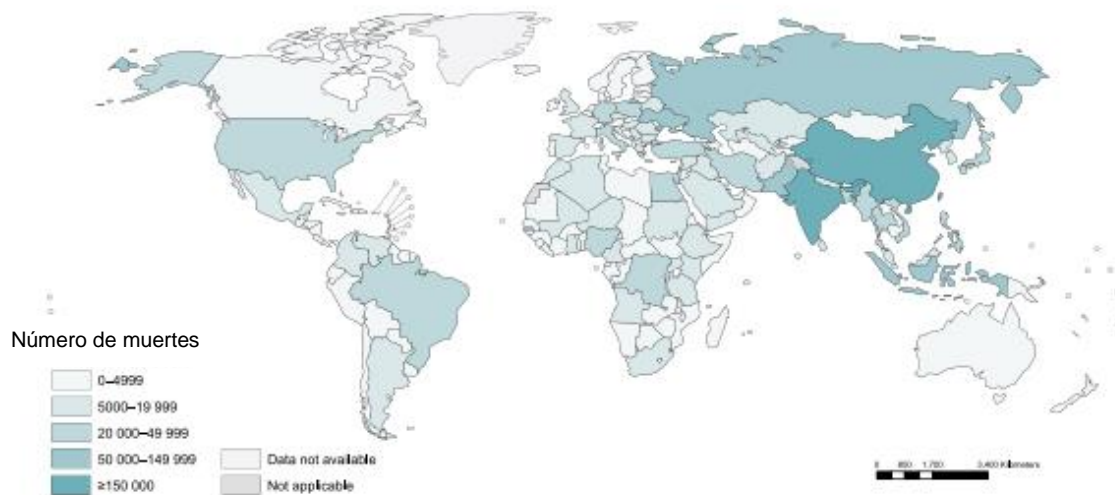


Figura 1. Número de muertes globales atribuidas a la contaminación atmosférica en 2012 de acuerdo con la OMS (WHO 2016)

La figura 2 ilustra los mecanismos de emisión y transformación de las partículas en la atmósfera, así como las cuatro modas en función de su diámetro. Su transporte y residencia en el aire será inversamente proporcional con su diámetro. Algunas fuentes de emisión de partículas a la atmósfera son la quema de biomasa, las erupciones volcánicas, los incendios a cielo abierto, la erosión, suspensión y resuspensión del polvo del suelo, las emisiones vehiculares, la cocción de alimentos, la industria como refinerías, metalúrgicas, cementeras, crematorios, etc.

El riesgo a la salud humana por la exposición a las partículas atmosféricas será función de su diámetro, masa y principalmente de su composición (Schwartz 1996, Kim *et al.* 2015). Algunos efectos observados son inflamación de las vías respiratorias, problemas cardiovasculares (ataques al corazón y taquicardias), cerebrovasculares, cáncer, nacimientos prematuros, defectos de nacimiento y muerte prematura (Schwarze 2010, WHO 2013, Nadadur y Hollingsworth 2015). Las $PM_{2.5}$ representan más riesgo que las PM_{10} porque alcanzan con mayor eficiencia los alveolos del pulmón, se depositan, acumulan, translocan a otros órganos por el torrente sanguíneo o bien, alcanzan directamente el cerebro a través de su inhalación (Nakane 2012, Deng *et al.* 2019).

El AMVM es el centro económico, financiero, político y cultural de México. Es la tercera zona metropolitana más grande de la OCDE¹ y la más grande del mundo fuera de Asia. De acuerdo con las delimitaciones mexicanas más utilizadas, el AMVM abarca alrededor de 7866 km², tiene aproximadamente 21.8 millones de habitantes que equivalen al 17% de la población total del país y produce el 23% del producto interno bruto (PIB). La industria en el Valle de México se concentra en servicios de alto valor agregado, especialmente en servicios financieros y de seguros; además, las áreas de comunicaciones y transporte, bienes raíces y servicios empresariales representan un porcentaje relativamente alto de empleo (OCDE 2015).

¹ Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico

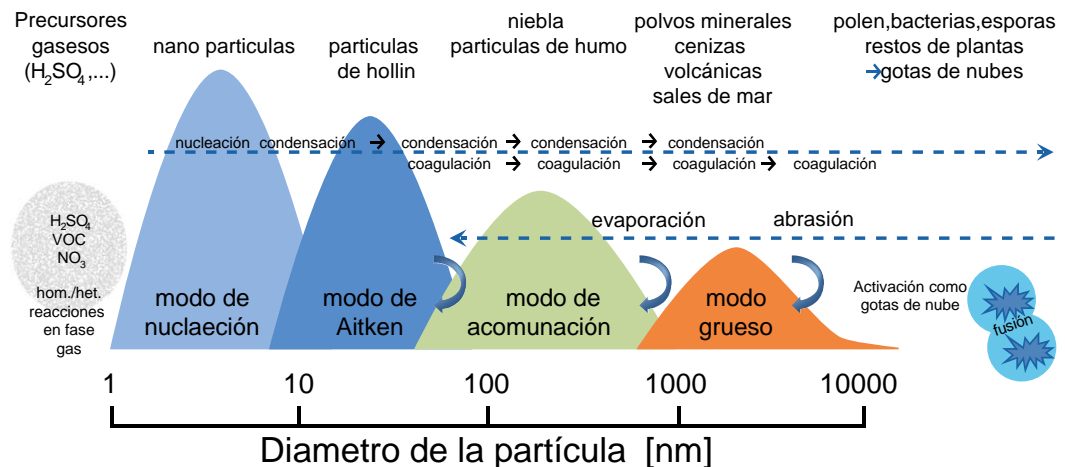


Figura 2. Ilustración esquemática de los diferentes tipos de partículas, transformaciones y distribución de tamaño (Olaquer 2016)

En México, existen diversas Normas Oficiales Mexicanas (NOM) que establecen límites y lineamientos que se deben tomar en cuenta al evaluar la calidad del aire. La NOM-025-SSA1-2014 es la norma de salud que regula la emisión de partículas y establece los límites de exposición a material particulado (Tabla I).

Tabla I . Límites máximos establecidos de partículas suspendidas en el aire (NOM-025-SSA1-2014).

Límite	PM _{2.5} (µm m ⁻³)	PM ₁₀ (µm m ⁻³)
Media en 24 horas	45	75
Media anual	12	10

Por otra parte, la NOM-172-SEMARNAT-2019 establece los índices del aire y salud en función de los contaminantes criterio. La tabla II muestra la clasificación del riesgo a la salud en función de la concentración de PM_{2.5}.

Tabla II. Índices del aire y salud relacionados únicamente con PM_{2.5} (NOM-172-SEMARNAT-2019).

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

Las normas únicamente consideran la masa de las partículas, pero es indispensable conocer su composición química para comprender los efectos en la salud y controlar sus fuentes de emisión. Las autoridades locales y federales del AMVM han instrumentado conjuntamente programas para controlar las emisiones de contaminantes a la atmósfera y mejorar la calidad de aire de la capital. Tales esfuerzos han sido positivos al lograr abatir las cantidades de algunos contaminantes. No obstante, las concentraciones atmosféricas de ozono y partículas exceden de manera persistente los límites permisibles fijados por las normas mexicanas. Incluso en el caso del ozono, han aumentado de 2011 a la fecha, de hecho, la Ciudad de México es quien presenta las mayores concentraciones de ozono y la cuarta de material particulado a nivel nacional (Molina 2014, OCDE 2015).

1.2 Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP)

Las partículas están constituidas por una fracción orgánica y otra inorgánica. Las $PM_{2.5}$ contienen cientos de compuestos orgánicos (Goldstein y Galbally 2007) que representan del 25 al 30 % de su masa, mientras que el resto la forman un número limitado de sustancias inorgánicas y carbón elemental (Philip *et al.* 2014, Cheng *et al.* 2016). En el Valle de México, la contribución de la fracción orgánica también es <60 % de su masa (Amador-Muñoz *et al.* 2011, SEDEMA 2018, Beristain-Montiel *et al.* 2020). Una de las familias más importantes de compuestos orgánicos por sus efectos en la salud humana, son los compuestos aromáticos policíclicos, que incluyen hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), nitro-HAP, oxi-HAP, amino-HAP y compuestos heterocíclicos. Los HAP son la clase de compuestos orgánicos que poseen en su estructura al menos 2 anillos aromáticos fusionados. Estos compuestos se forman a partir de hidrocarburos saturados bajo condiciones deficientes de oxígeno. La pirosíntesis y pirólisis son los dos principales mecanismos de formación. Los hidrocarburos de baja masa molecular forman HAP a través de la pirosíntesis. Cuando se alcanzan temperaturas mayores a 500°C, el enlace C-H se rompe formando radicales libres (Wiersum 1996, Manahan 1994), estos radicales forman acetileno que posteriormente forma estructuras con anillos aromáticos (Figura 3).

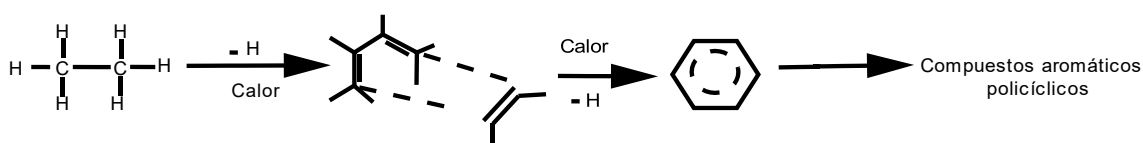




















Figura 3. Formación de compuestos aromáticos a partir del etano vía radicales libres (Wiersum 1996)

De acuerdo con la presión de vapor y peso molecular, los HAP se distribuyen entre las fases gaseosa y particulada del aerosol atmosférico: aquellos de dos anillos se encuentran en la fase gaseosa del aerosol atmosférico, los de tres y cuatro anillos entre las fases gaseosa y particulada, mientras que los de cinco o más, en la fase particulada del aerosol (Ravindra *et al.* 2008).

La tabla III ilustra algunas propiedades fisicoquímicas de los HAP, así como su carcinogenicidad de acuerdo con la Agencia Internacional de Investigación sobre el Cáncer (IARC 1983,1985, 2010).

Tabla III. HAP determinados en este estudio. Masa molecular (MM, g mol⁻¹), presión de vapor (Pv, mmHg) (PubChem 2020), constante de partición octanol-agua (log K_{ow})(de Lima 2003), clasificación de carcinogenicidad de acuerdo con IARC (1983,1985,2010) y estructura IUPAC.

No.	HAP	Abreviación	MM	Pv	Log K _{ow}	Carcinogenicidad	Estructura
1	Naftaleno	Naf	128.17	8.89x10 ⁻²	3.37	2B	
2	Acenaftileno	Actil	152.20	2.90x10 ⁻²	4.00		
3	Acenafteno	Acno	154.21	3.75x10 ⁻³	n.r	3	
4	Fluoreno	Fno	166.22	3.24x10 ⁻³	4.18	3	
5	Antraceno	Ant	178.23	2.55x10 ⁻⁵	4.54	3	
6	Fenantreno	Fen	178.23	6.80x10 ⁻⁴	4.57	3	
7	Pireno	Pir	202.26	4.25x10 ⁻⁶	5.18	3	
8	Fluoranteno	Flt	202.26	8.13x10 ⁻⁶	5.22	3	
9	Criseno	Cris	228.29	7.80x10 ⁻⁹	5.86	2B	
10	Benzo[a]antraceno	BaA	228.29	1.54x10 ⁻⁷	5.91	2B	
11	Benzo[b]fluoranteno	BbF	252.32	8.06x10 ⁻⁸	5.80	2B	
12	Benzo[k]fluoranteno	BkF	252.32	9.59x10 ⁻¹¹	6.0	2B	
13	Benzo[j]fluoranteno	BjF	252.32	n.r.	6.07	2B	
14	Benzo[a]pireno	BaP	252.32	5.49x10 ⁻⁹	6.04	1	
15	Benzo[e]pireno	BeP	252.32	n.r.	6.04	3	
16	Benzo[ghi]perileno	BghiP	276.33	1 x10 ⁻¹⁰	6.5	3	
17	Indeno[1,2,3-cd]pireno	I123cdP	276.33	1.4 x10 ⁻¹⁰	6.54-	2B	
18	Dibenz[a,h]antraceno	DahA	278.35	2.11 x10 ⁻¹¹	6.75	2A	

2 OBJETIVO GENERAL

Comparar la calidad del aire del AMVM en función de la concentración espacio-temporal de HAP entre 2016-2017 vs. 2006.

2.1 OBJETIVOS SECUNDARIOS

1. Determinar la concentración de los HAP en PM_{2.5} del AMVM durante 2016-2017
2. Determinar el comportamiento espacio-temporal de los HAP en el AMVM
3. Proponer fuentes de emisión
4. Asociar las estrategias y políticas públicas implementadas por los gobiernos local y federal para enfrentar el problema de la contaminación atmosférica con el impacto en la concentración los HAP

3 HIPÓTESIS

- Las concentraciones de HAP incrementarán en la temporada de secas y decrecerán en la temporada de lluvias
- El perfil de HAP será diferente al de hace una década
- La distribución de HAP en el AMVM será homogénea
- Los programas de calidad del aire implementados durante la última década decrementarán las concentraciones de HAP

4 METODOLOGÍA

4.1 Colecta de PM_{2.5}

Para coleccionar las PM_{2.5} se utilizó la metodología marcada por el código de regulación federal 4, apéndice L parte 50 de la EPA (USEPA 1999a). Las colectas se realizaron en cinco sitios del AMVM (Figura 4a) ubicados al Noroeste (TLA), Noreste (SAG), Centro (MER), Suroeste (COY) y Sureste (UIZ). Los muestreos se hicieron de manera simultánea cada seis días de noviembre 2016 a junio 2017, utilizando colectores de altos volúmenes (Tisch, previamente calibrados) (Figura 4b), durante 24 horas a 1.13 m³/min. Se utilizaron filtros de fibra de cuarzo (20 x25 cm) horneados a 600°C durante 24 h (Figura 4c) para remover interferentes orgánicos. Posteriormente se envolvieron en papel aluminio (previamente horneado a 350°C durante 24 horas). Se etiquetaron y se almacenaron hasta la fecha de muestreo.

4.2 Extracción de HAP

Los filtros con PM_{2.5} (Figura 4d) se cortaron a la mitad. Una de ellas se introdujo en la Celda de Extracción a Microescala Asistida por Ultrasonido con Filtración en Línea y Reflujo (CEMAUF) de 24 mL, patentada por el grupo de trabajo (Amador-Muñoz *et al.* 2014a). El filtro con las PM_{2.5} se fortificó con una disolución de 16 HAP deuterados (HAP-d) a 500 ng cada uno en tolueno. Se dejaron los HAP-d en contacto con las partículas al menos 24 h. Los

HAP se extrajeron con 14 mL de diclorometano grado HPLC en la primera extracción y 10 mL en la segunda. Las condiciones de extracción fueron 20 min, 40°C, 40 % a 37 Hz (Trejo-Pacheco 2018). Los extractos orgánicos (~24 mL) se filtraron utilizando filtros de politetrafluoroetileno (PTFE) de 13 mm y se colocaron en un frasco ámbar de 25 mL, el exceso de disolvente se redujo utilizando el sistema de múltiples deflexiones para la reducción del disolvente (Amador-Muñoz *et al.* 2014b). Los extractos se trasvasaron a matraz volumétrico de 1 mL. Posteriormente se tomaron 80 µL del extracto orgánico y se adicionaron 20 µL de 6 HAP fluorados (HAP-F) utilizados como estándares internos.

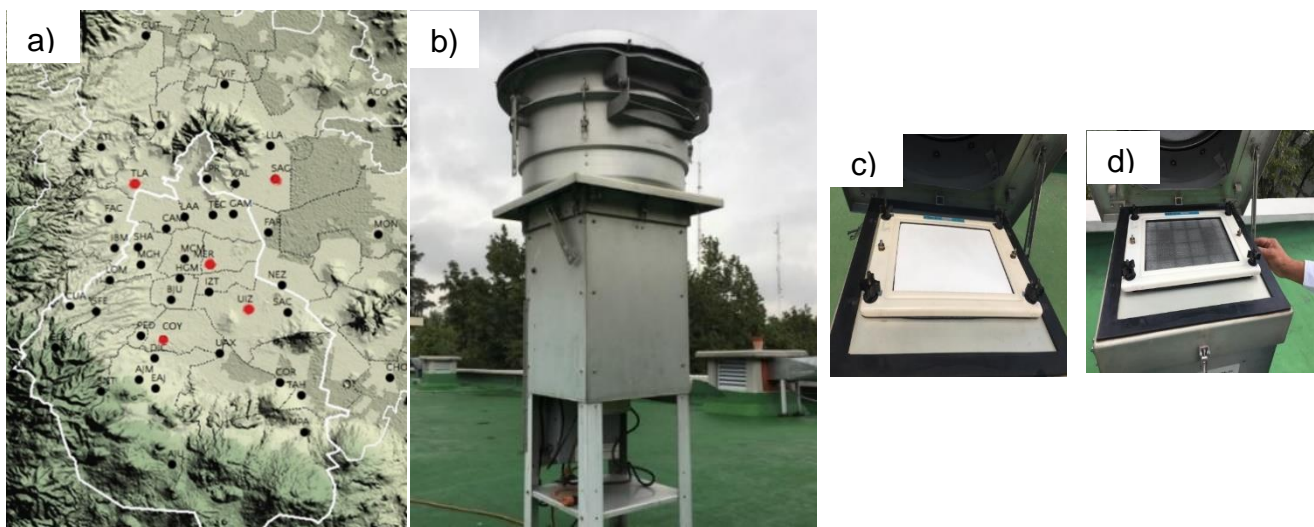


Figura 4. **a.** Ubicación de las estaciones de monitoreo marcadas en rojo, **b.** Colector de $PM_{2.5}$ de altos volúmenes, **c.** Filtro sin $PM_{2.5}$. **d.** Filtro con $PM_{2.5}$

4.3 Cálculo de la eficiencia del método analítico

La eficiencia del método analítico se evaluó con los porcentajes de recuperación (ecuaciones 1-4) empleando la disolución de referencia que se preparó al mezclar 80 µL del estándar de 16 HAP-d a 500 ng/mL, con 20 µL de estándares internos a 2000 ng/mL. Estudios previos del grupo mostraron que el método es eficiente y reproducible para cuantificar HAP entre 6 y 500 ng/mL (Martínez Domínguez 2018).

$$Arel_{Ref} = \frac{\text{Área del HAP} - d \text{ en referencia}}{\text{Área del estandar interno en referencia}} \quad (1)$$

$$Arel_{mtra} = \frac{\text{Área del HAP} - d \text{ en muestra}}{\text{Área del estandar interno en muestra}} \quad (2)$$

$$Arel_{bco} = \frac{\text{Área del HAP} - d \text{ en blanco}}{\text{Área del estandar interno en blanco}} \quad (3)$$

$$(4)$$

$$\% \text{ Recuperación} = \frac{[Arel_{mtra} - Arel_{bco}]}{Arel_{ref}} * 100 \quad (5)$$

4.4 Análisis instrumental

Se analizaron 36 HAP en el cromatógrafo de gases con inyector automático (Agilent 7890A) acoplado al espectrómetro de masas (Agilent 5973 MSD) con cuadrupolo en ionización electrónica. La temperatura del inyector fue 300°C, la inyección de 1 µL se llevó a cabo en modo sin división. Se empleó helio como gas portador (99.998%, Infra) a 1.2 mL/min. La temperatura de la línea de transferencia fue de 300°C, de la fuente de iones de 230°C y del cuadrupolo 150°C. La separación de los HAP se llevó a cabo en columna capilar (DB-35) de 60 m, 0.25 mm de diámetro interno y 0.25 µm de grosor de fase estacionaria. Se utilizó la rampa de temperatura de 40°C incrementado 50°C/min hasta 110°C, segundo incremento a 5°C/min hasta 303°C durante 0 min, y tercer incremento a 20°C/min hasta 335°C por 31.4 min. El procesamiento de los cromatogramas se llevó a cabo con el software Data Analysis (Chem Station Agilent).

4.5 Cuantificación de los HAP en las PM_{2.5}

La concentración de HAP en las PM_{2.5} se calculó considerando la ecuación 6.

$$HAP = 2 * \frac{(Arel_{mtra} * M_{HAPd}) - (Arel_{bco} * M_{HAPd})}{V_a} \quad (6)$$

Donde:

HAP – Concentración de HAP en PM_{2.5}, pg m⁻³

2 – Factor de corrección por la cantidad de filtro extraído.

$Arel_{mtra}$ – Área relativa del HAP en muestra = $\frac{A_{HAP}}{A_{HAP-d}}$, adimensional

$Arel_{bco}$ – Área relativa del HAP en blanco = $\frac{A_{HAP \text{ en blanco}}}{A_{HAP-d \text{ en blanco}}}$, adimensional

M_{HAPd} – Masa de HAP deuterado adicionado, picogramos

V_a – Volumen de aire filtrado, m³

4.6 Parámetros meteorológicos

Los datos meteorológicos de temperatura, humedad relativa, dirección y velocidad de viento; se obtuvieron de las estaciones de la Red Meteorológica (REDMET) de la Ciudad de México, ubicadas en los mismos sitios donde se encontraron los colectores de PM_{2.5}. Se calcularon las métricas de 24 horas únicamente de los días de muestreo.

4.7 Análisis de datos

El análisis estadístico se llevó a cabo con el software Tibco Statistica versión 13.3, empleando estadística no paramétrica que es libre de distribución. Las medianas se compararon con la prueba de Mann-Whitney.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Cálculo de la eficiencia del método analítico

El método TO-13A de la USEPA (USEPA 1999b) sugiere que para que el método sea eficiente, deberá mostrar recuperaciones entre 60 y 120% con variaciones menores al 30% (entre 0.1 y 2.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$). El método de extracción utilizado presentó porcentajes de recuperación para los HAP-d entre 75 ± 14 y 98 ± 35 % (excepto para el naftaleno-d8, 56 ± 14 % (Figura 5), con coeficientes de variación (CV) entre 19 y 27 % (excepto benzo[a]antraceno-d12 y criseno-d12 con CV de 31 y 35%, respectivamente), obtenidos a 0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ cumpliendo la mayoría de los criterios del método EPA TO13-A.

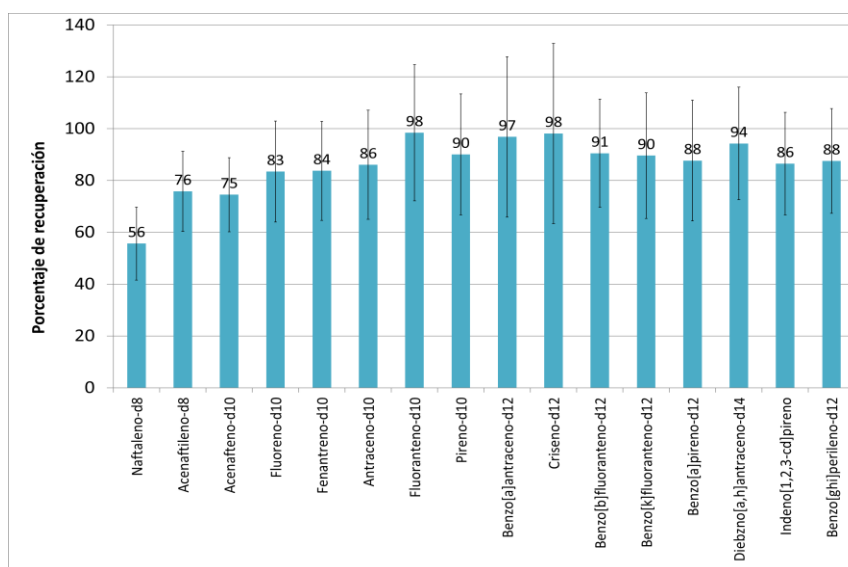


Figura 5. Porcentajes de recuperación de 16 HAP deuterados aplicando la CEMAUF. N=51

5.2 Comportamiento estacional de la humedad relativa y de la temperatura

La figura 6 muestra el comportamiento estacional de la humedad relativa y de la temperatura. Debido a las diferencias significativas observadas ($p < 0.001$) entre los meses, se agruparon en cuatro temporadas: lluvias frías (RC) noviembre 2016; secas frías (DC) de diciembre 2016 a marzo 2017; secas calientes (DW) de abril a mayo 2017 y lluvias calientes (RW) correspondiendo a junio 2017. Noviembre fue mes anómalo, ya que generalmente pertenece a la época de secas frías. En este caso hubo presencia de lluvias, lo que incrementó la humedad relativa en el ambiente. El resto de los meses se integraron a las temporadas del año históricamente observadas en el Valle (Informe Climatológico Ambiental del Valle de México 2006). Los meses más secos fueron de diciembre 2016 a mayo 2017. Noviembre fue el mes más frío, mientras que, de abril a junio de 2017, fueron los más cálidos.

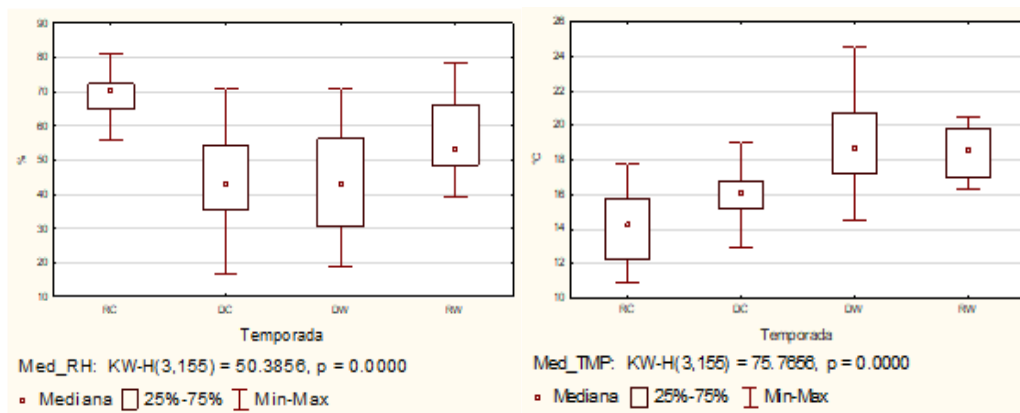


Figura 6. Comparación de las medianas entre cuatro temporadas del año. Humedad relativa (izquierda) y temperatura (derecha).

5.3 HAP en PM_{2.5} del AMVM

Considerando las cuatro temporadas descritas, las figuras 7 y 8 muestran las medianas de las concentraciones de los HAP en el AMVM. Se cuantificaron 18 de 36 HAP analizados presentes en PM_{2.5}. La figura 7 muestra a los HAP $\leq 202 \text{ g mol}^{-1}$ + reteno (234 g mol^{-1}) (HAP ligeros), mientras que la figura 8 ilustra a los HAP $\geq 228 \text{ g mol}^{-1}$ (HAP pesados). Los HAP $\geq 228 \text{ g mol}^{-1}$ fueron 3 a 4 veces más abundantes que los HAP $\leq 202 \text{ g mol}^{-1}$ + reteno (234 g mol^{-1}) porque los HAP pesados se encuentran únicamente en la fase particulada del aerosol, mientras que los HAP ligeros, se encuentran preferentemente en la fase gaseosa o distribuidos entre las fases gaseosa y particulada del aerosol atmosférico (Ravindra *et al.* 2006), no colectada en este estudio. Es importante señalar que los HAP carcinogénicos se encuentran entre los HAP pesados (IARC 1983, 2010).

Entre los HAP $\leq 202 \text{ g mol}^{-1}$, pireno, fluoranteno y fenantreno fueron los HAP más abundantes, considerados indicadores de fuentes de diesel, con mayores cantidades observadas durante la época de secas fría ($p < 0.05$) y al noreste y noroeste ($p < 0.05$) del AMVM. Entre los HAP $\geq 228 \text{ g mol}^{-1}$, los isómeros benzo[*b*], [*k*] y [*j*]fluorantenos y el benzo[*ghi*]perileno (BghiP) fueron los HAP más abundantes, emitidos principalmente por los automotores a gasolina. En general, las concentraciones más altas se observaron también en la época de secas frías ($p < 0.01$) y al noreste del AMVM.

5.3.1. Variación espacio-temporal de HAP

La evaluación estadística de la variación espacio-temporal de los HAP se llevó a cabo sólo con la suma de los HAP ligeros y pesados. En general, la mayor concentración de todos los HAP se observó en el noreste ($p < 0.02$) y en la época de secas frías ($p < 0.01$) (Figura 9) debido a que las condiciones de estabilidad en la atmósfera y la presencia de inversiones térmicas de superficie durante la temporada de secas frías inducen al incremento en la concentración de las especies que constituyen a las PM_{2.5}. Este fenómeno se ha observado en estudios previos (Amador-Muñoz *et al.* 2011, 2020), donde en la época de secas frías (noviembre-enero) incrementa la concentración de los contaminantes primarios como los HAP, al mismo tiempo que la altura de la capa de mezcla se contrae. Las menores concentraciones de HAP se observaron en el suroeste y en la temporada de lluvias calientes ($p < 0.001$) ya que, en la temporada caliente, el espesor de la capa de mezcla es mayor, lo que provoca dilución de los contaminantes y disminución de su concentración. Por otra parte, es bien conocido que el viento y la lluvia son los dos depuradores naturales de contaminantes atmosféricos, por ello las bajas concentraciones observadas en lluvias.

En relación con la variación temporal (Figura 10), el noreste mostró mayores concentraciones en la temporada de lluvias frías sólo para HAP ligeros ($p < 0.02$). En secas frías se observó mayor variabilidad entre los sitios, siendo nuevamente el noreste el que mostró máximas concentraciones de HAP y mínimas en el suroeste ($p < 0.03$). Por el contrario, durante secas calientes, los HAP se distribuyeron de manera homogénea en la Zona Metropolitana ($p > 0.05$), mientras que, en lluvias calientes, mayores concentraciones de HAP se volvieron a observar en el noreste ($p < 0.02$).

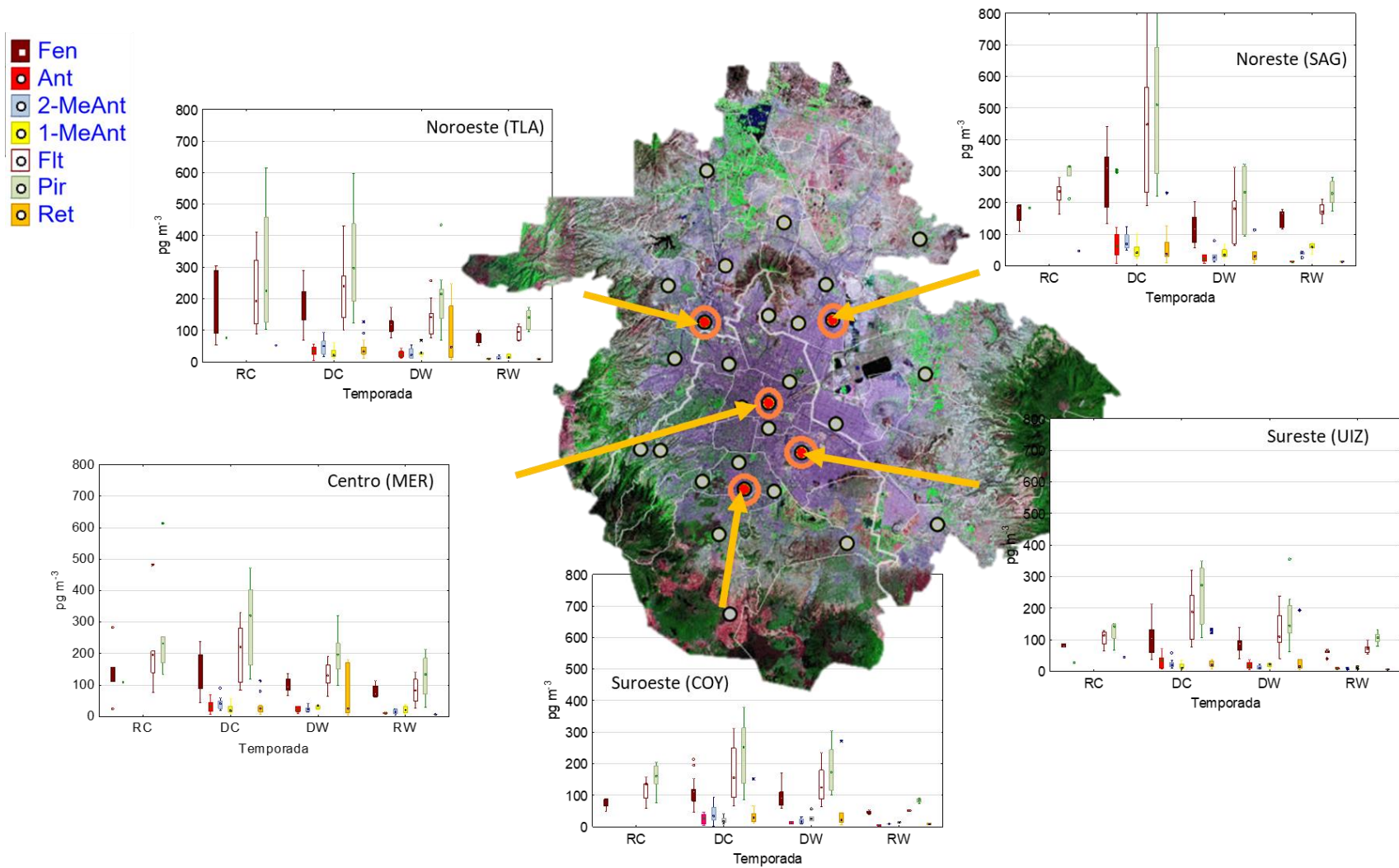


Figura 7. Distribución espacio-temporal de las medianas de las concentraciones de $HAP_{\leq 202} \text{ g mol}^{-1}$ + reteno (234 g mol^{-1}) en el periodo de estudio (N entre 150 y 190 observaciones por sitio). Cuadrados internos – medianas, caja 25-75%, bigotes – mínimos y máximos, círculos - “outliers”, asteriscos – extremos.

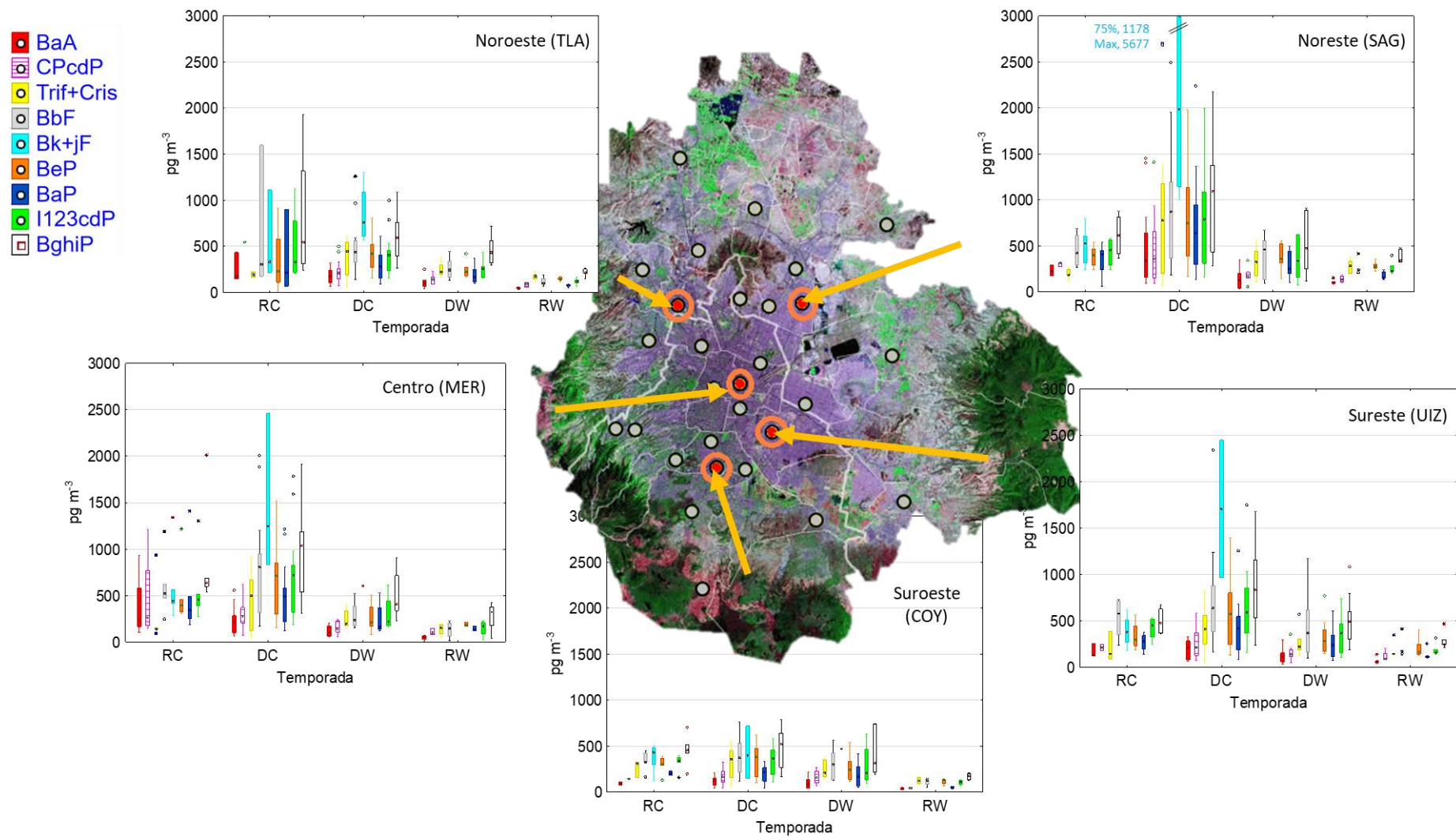


Figura 8. Distribución espacio-temporal de las medianas de las concentraciones de $HAP_{\geq 228} \text{ g mol}^{-1}$ en el periodo de estudio (N entre 150 y 190 observaciones por sitio). Cuadrados internos – medianas, caja 25-75%, bigotes – mínimos y máximos, círculos - “outliers”, asteriscos – extremos.

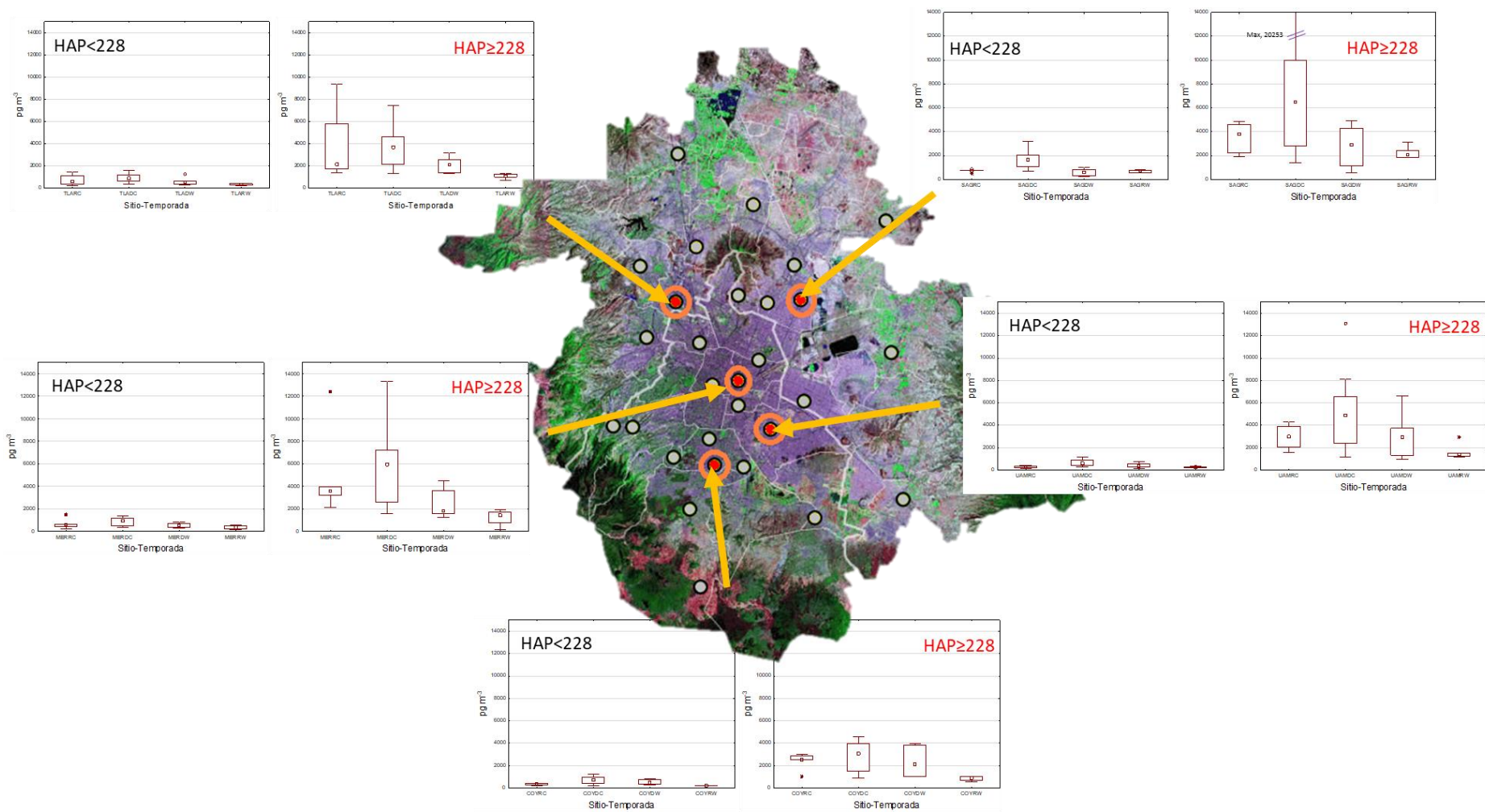


Figura 9. Distribución espacio-temporal de las medianas de las suma de HAP < 228 g mol⁻¹ y HAP ≥ 228 g mol⁻¹ en el periodo de estudio. Cuadrados internos – medianas, caja 25-75%, bigotes – mínimos y máximos, círculos - “outliers”, asteriscos – extremos.

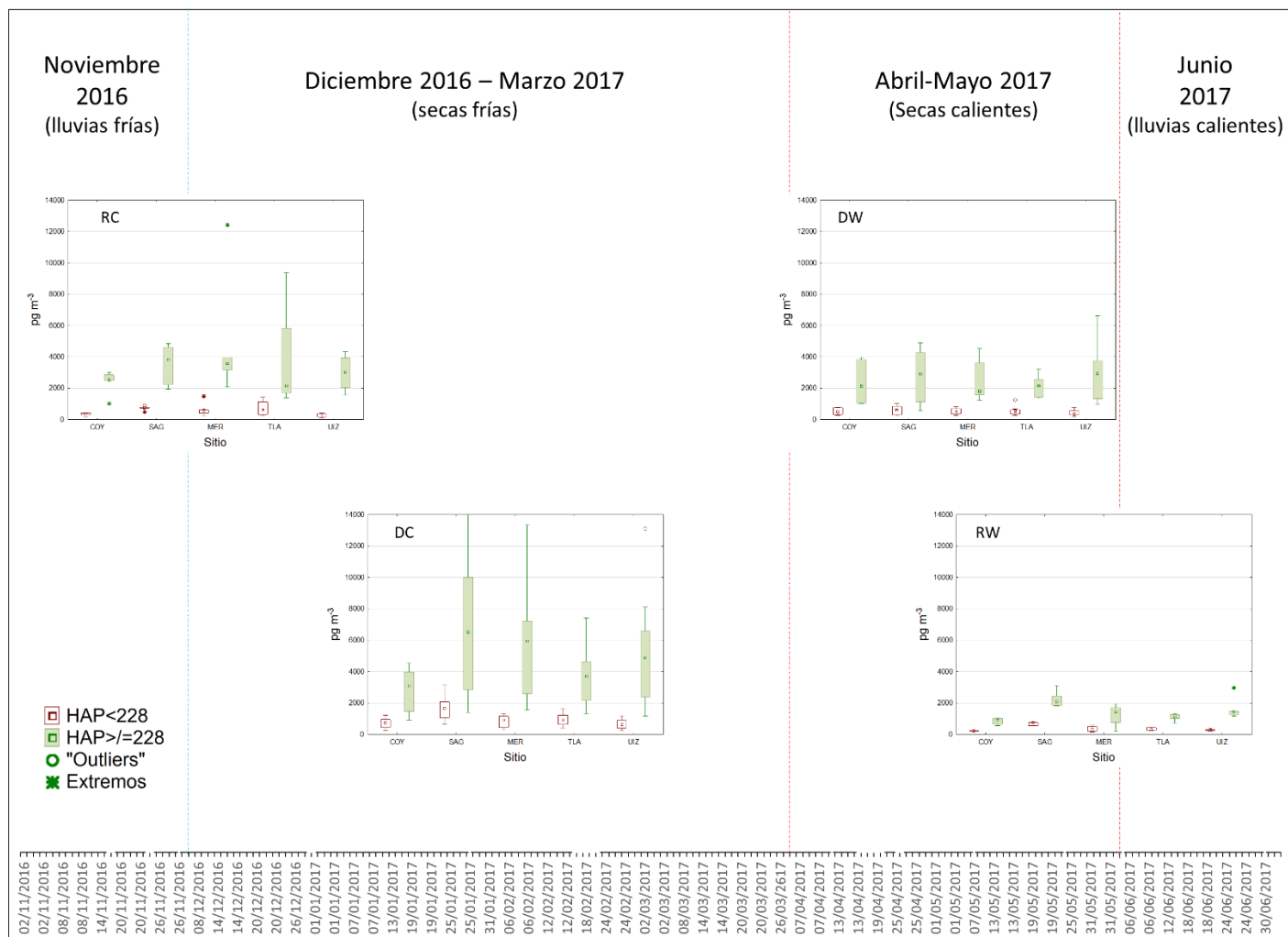


Figura 10. Distribución espacio-temporal de las medianas de la suma de HAP < 228 g mol⁻¹ y HAP ≥ 228 g mol⁻¹ en el periodo de estudio. Cuadros internos – medianas, caja 25-75%, bigotes – mínimos y máximos, círculos - "outliers", asteriscos – extremos.

5.4 Fuentes de emisión de HAP

Las concentraciones individuales de los HAP no pueden atribuirse a una sola fuente de emisión, excepto el reteno que proviene de la quema de biomasa suave (Ramdahl 1983). Las fuentes de emisión pueden proponerse del análisis de correlación con contaminantes criterio, al aplicar análisis multivariado o bien al utilizar tasas de diagnóstico entre pares de HAP. En este informe se aplicó el último procedimiento ampliamente utilizado para la asignación de fuentes (Wang 2006, Cecinato *et al.* 2014, Amador-Muñoz *et al.* 2020). La tabla IV muestra las tasas de diagnóstico entre HAP agrupadas por temporada y por sitio. Las principales fuentes fueron las vehiculares con catalizador y motores a Diesel. Otra fuente sugerida por el cálculo fueron las emisiones provenientes de crematorios. Las tasas relacionadas con procesos de fotólisis indican emisiones frescas de HAP. Es decir, se emiten en las cercanías al sitio de colecta.

5.5 Comparación de HAP entre 2016-2017 y 2006

Se compararon las medianas de las concentraciones de HAP de las temporadas secas frías, secas calientes y lluvias calientes, de cada sitio en el periodo noviembre 2016-junio 2017 con respecto a las descritas en 2006 (Amador-Muñoz *et al.* 2011) (Figura 11). Para el cálculo, las sumas consideraron el mismo número de HAP en ambos periodos. En prácticamente todos los sitios y temporadas, las concentraciones de HAP $<228 \text{ g mol}^{-1}$ y HAP $\geq 228 \text{ g mol}^{-1}$ disminuyeron significativamente en 2016-2017 con respecto a 2006 ($p < 0.02$). Sólo en noroeste, centro y suroeste, la reducción de los HAP $<228 \text{ g mol}^{-1}$ en la temporada de lluvias calientes no fue significativa ($p > 0.05$). En este último sitio, tampoco fue significativa la disminución en las temporadas de secas frías y secas calientes. Los porcentajes de reducción en el noroeste oscilaron entre 25 y 76%, en el noreste entre 25 y 65%, en el centro entre 36 y 76 %, en el sureste entre 29 y 62 % y en el suroeste entre 64 y 71 %. En este último caso, la reducción fue sólo significativa para los HAP $\geq 228 \text{ g mol}^{-1}$. Adicionalmente, se compararon las concentraciones únicamente de siete HAP carcinogénicos (IARC 1983, 1985, 2010) (más trifenileno y benzo[*j*]fluoranteno que coeluyeron con criseno y benzo[*k*]fluoranteno, respectivamente) (Figura 12). Los resultados mostraron reducciones entre 20 y 65% en el AMVM con promedio \pm desviación estándar de 44 ± 14 %. Valor similar al 40 % reportado por Amador-Muñoz *et al.* (2020) al comparar HAP en PM_{2.5} colectados con equipos de bajos volúmenes al suroeste de la Ciudad de México de noviembre 2016-marzo 2017, con respecto a 2006.

Tabla IV. Medianas de las tasas de diagnóstico de HAP por sitio y temporada

	COYRC	SAGRC	MERRC	TLARC	UIZRC	COYDC	SAGDC	MERDC	TLADC	UIZDC	Tasa de referencia	Ref	Fuente
BaA/(BaA+Cris)	0.40	0.43	0.49	0.45	0.44	0.37	0.48	0.52	0.51	0.51	>0.50 <0.50 <0.20	[1],[2] [1] [2]	Industria Vehículos Petrogénico
Flt/(Flt+Pir)	0.44	0.44	0.44	0.46	0.46	0.43	0.46	0.41	0.43	0.42	0.38 0.50 0.44	[1] [3],[5] [5]	Vehículos de carga pesada Resuspensión de suelo Vehículos c/ catalizador
IP/ (IP+ BghiP)	0.42	0.42	0.39	0.38	0.45	0.42	0.42	0.40	0.38	0.42	0.80 0.40 0.45 0.50	[3] [4] [2] [1]	Cemento Incineradores cementerios Diesel Diesel
BaP/BeP	0.61	0.85	0.86	0.60	0.82	0.56	0.80	0.73	0.64	0.73	~0.50 <0.50	[6]	Partículas frescas Fotólisis/ Fotoxidación
BaP/ BghiP	0.44	0.59	0.50	0.42	0.55	0.41	0.58	0.46	0.42	0.52	0.59 >0.40 0.33-0.40	[1] [5] [1],[5]	Diesel Ligero Vehículos s/ catalizador Vehículos c/ catalizador

	COYDW	SAGDW	MERDW	TLADW	UIZDW	COYRW	SAGRW	MERRW	TLARW	UIZRW	Tasa de referencia	Ref	Fuente
BaA/(BaA+Cris)	0.56	*	*	*	*	*	*	*	0.31	*	>0.50 <0.50 <0.20	[1],[2] [1] [2]	Industria Vehículos Petrogénico
Flt/(Flt+Pir)	0.43	0.43	0.40	0.39	0.43	0.38	0.43	0.39	0.41	0.40	0.38 0.50 0.44	[1] [3],[5] [5]	Vehículos de carga pesada Resuspensión de suelo Vehículos c/ catalizador
IP/ (IP+ BghiP)	0.40	0.40	0.38	0.34	0.39	0.39	0.40	0.36	0.34	0.40	0.80 0.40 0.45 0.50	[3] [4] [2] [1]	Cemento Incineradores cementerios Diesel Diesel
BaP/BeP	0.50	0.71	0.90	0.81	0.73	0.45	0.68	0.78	0.52	0.73	~0.50 <0.50	[6]	Partículas frescas Fotólisis/ Fotoxidación
BaP/ BghiP	0.35	0.46	0.44	0.42	0.44	0.32	0.46	0.41	0.34	0.45	0.59 >0.40 0.33-0.40	[1] [5] [1],[5]	Diesel Ligero Vehículos s/ catalizador Vehículos c/ catalizador

Abreviaciones referirse a la tabla III; [1] Manoli *et al.* 2004, [2] Yunker *et al.* 2002, [3] Boonyatumanond *et al.* 2007, [4] Cecinato *et al.* 2014, [5] Rogge *et al.* 1993, [6] Tobiszewski y Namiesnik 2012. RC=Lluvias Frías RW=Lluvias Calientes, DC= Secas frías, DW=Secas Calientes, COY=Coyoacán, ECA=Ecatepec, MER=Merced, TLA=Tlalnepantla, UAM= UAM Iztapalapa

Es bien conocido que la meteorología juega un papel fundamental para explicar el comportamiento de los contaminantes atmosféricos. La velocidad del viento y la lluvia son depuradores naturales del aire de los contaminantes que los contiene. La figura 13 muestra la dirección predominante del viento en 2006 y 2016-2017. Para Tlalnepantla el viento provino principalmente del noreste (~50%), para San Agustín del noroeste (~50%), para Merced del noroeste y noreste (~40%, ambos), tanto en 2006 como en 2016-2017. Sin embargo, para Coyoacán y UAM-Iztapalapa, la dirección fue función del año y la temporada. La figura 14 muestra la velocidad del viento (VV, m s^{-1}), la humedad relativa (HR, %) y la temperatura (T, $^{\circ}\text{C}$) por temporada y año en el AMVM. El promedio de la VV en 2016-2017 fue mayor que en 2006 ($p < 0.001$), en el caso de la HR, sólo se observaron valores más altos en secas frías y lluvias calientes en 2006 ($p < 0.001$), mientras que en secas calientes no fueron diferentes ($p > 0.05$). El periodo 2016-2017 fue más caliente que en 2006, para todas las temporadas ($p < 0.001$).

Si bien el incremento de la velocidad del viento pudo haber influido en la reducción de la concentración de los HAP en 2016-2017, así como el cambio del origen del viento dominante, sobre todo para los sitios al sur de la Ciudad de México, las estrategias implementadas por los Gobiernos local y federal han representado un peso significativo sobre la reducción de contaminantes primarios emitidos a la atmósfera (Molina *et al.* 2019, Molina 2014).

El primer programa oficial fue el PICCA (programa integral contra la contaminación atmosférica) instrumentado en 1990 para combatir la contaminación atmosférica, seguido de los programas PROAIRE 1995-2000, PROAIRE 2002-2010, PROAIRE 2011-2020. Con ellos, se han establecido las estrategias de gestión más importantes para combatir la contaminación ambiental en el AMVM. Aquellas estrategias que han tenido éxito para disminuir los contaminantes criterio emitidos por combustión incompleta están relacionadas con:

- Reducción de las emisiones generadas por transporte a través de la modernización y mejoramiento tecnológico, incremento de la calidad de combustibles, disminución del contenido de azufre en el diésel, implementación de catalizadores y sustitución de combustible licuado por gas LP.
- Renovación de la flota vehicular de taxis y sustitución de microbuses.
- Aumento del transporte público y eléctrico.
- Programa de restricción vehicular de acuerdo con las emisiones.

Debido a que los HAP también se originan de la combustión incompleta, es probable que en zonas urbanas tengan similar origen a los gases criterio indicadores de combustión, por esta razón, se propone que las estrategias implementadas por los programas citados influyeron en la reducción de HAP en 2016-2017, sobre todo, de aquellos con propiedades carcinogénicas. Estas acciones han representado un esfuerzo conjunto entre gobierno, academia, sociedad y empresas para combatir a la contaminación atmosférica. La figura 15 muestra el resultado de este esfuerzo (Molina *et al.* 2019), donde se observa la tendencia negativa de los contaminantes criterio desde los noventas hasta nuestros días, especialmente para los gases de combustión CO y NO₂, emitidos principalmente por fuentes vehiculares. Excepto para PM_{2.5} y O₃. Tendencia que coincide con la disminución observada de HAP determinados en este estudio emitidos por fuentes similares.

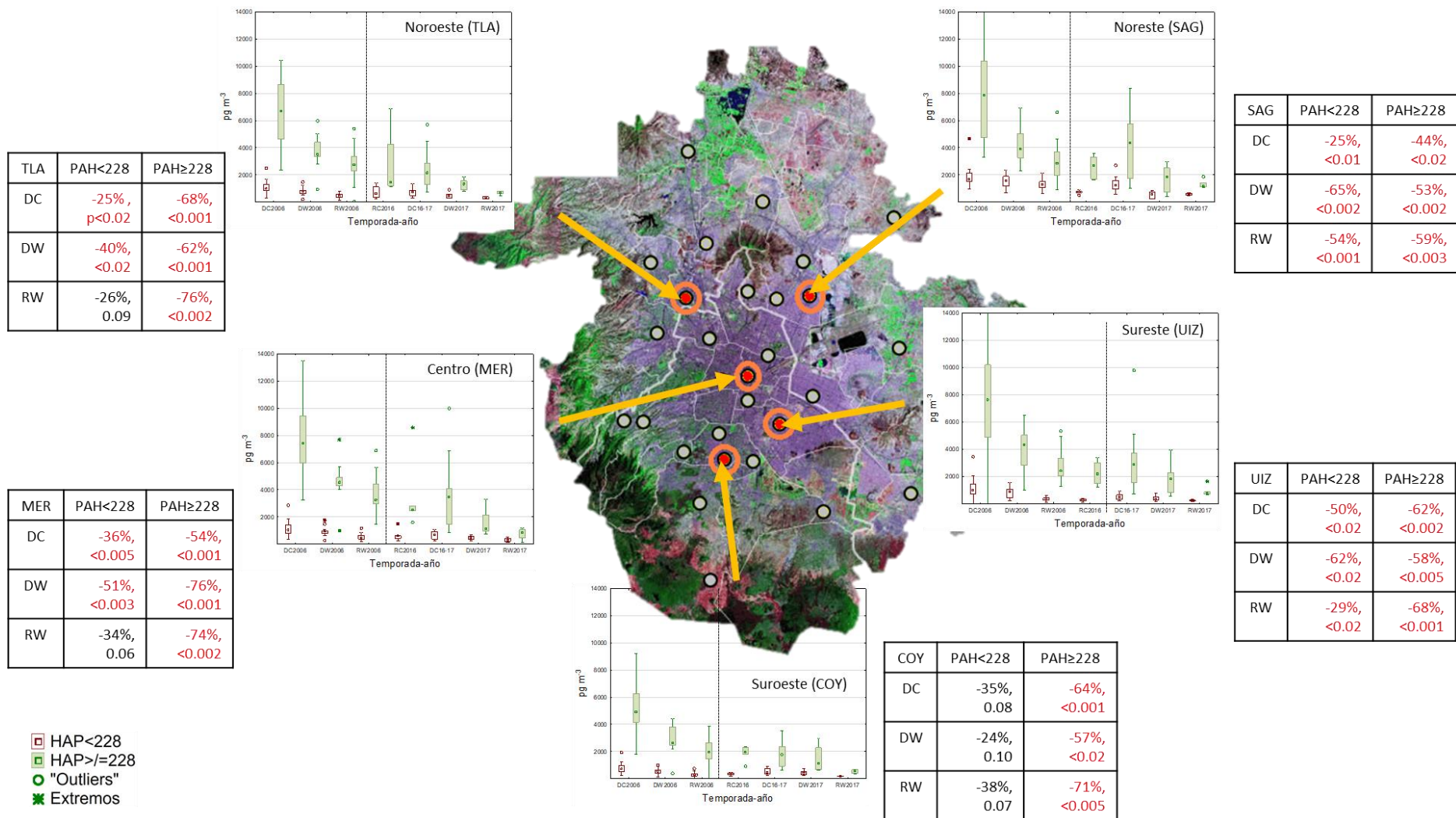


Figura 11. Comparación espacio-temporal de las medianas de las suma de HAP<228 g mol⁻¹ y HAP≥228 g mol⁻¹ entre 2006 y 2016-2017. También se indican los porcentajes de reducción, el nivel de significancia y en rojo los que fueron significativos. Cuadrados internos – medianas, caja 25-75%, bigotes – mínimos y máximos, círculos - "outliers", asteriscos – extremos.

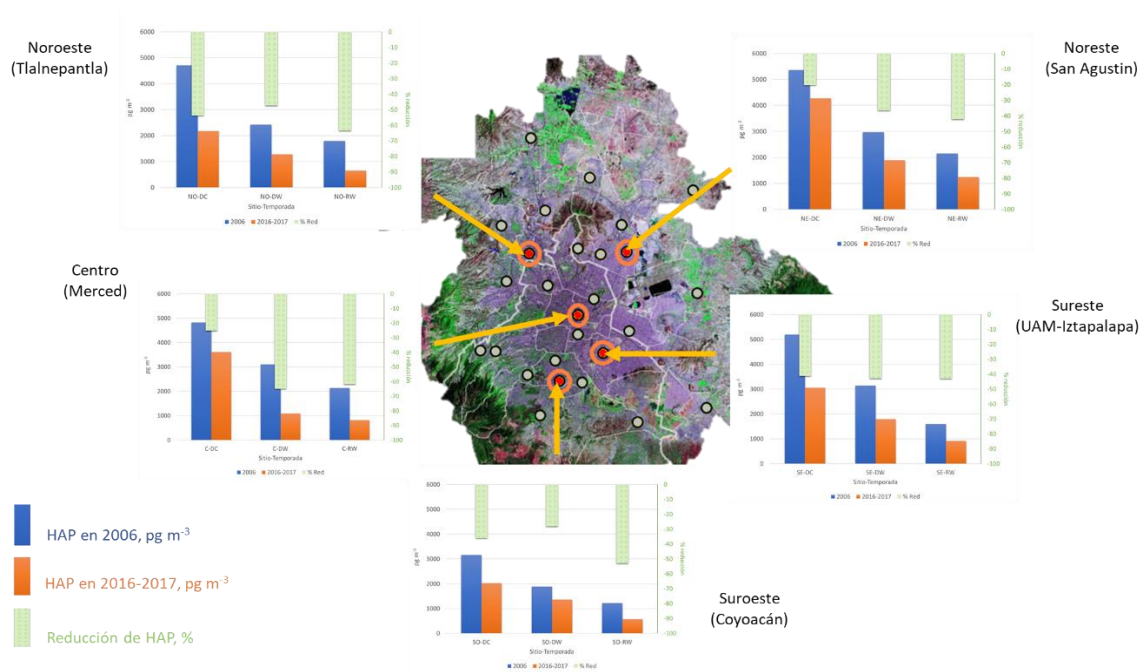
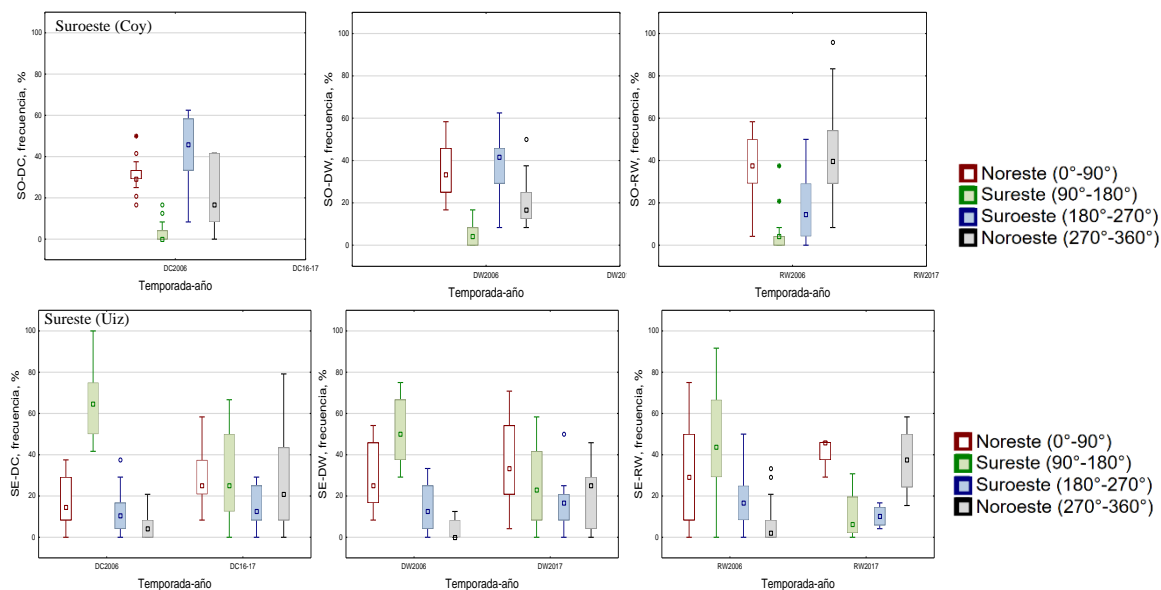


Figura 12. Comparación espacio-temporal de las medianas de las suma de HAP carcinogénicos (BaA, Cris, BbF, BkF, BaP, DBahA, I123cdP), más trifenileno y benzo[j]fluoranteno entre 2006 y 2016-2017. También se indican los porcentajes de reducción.



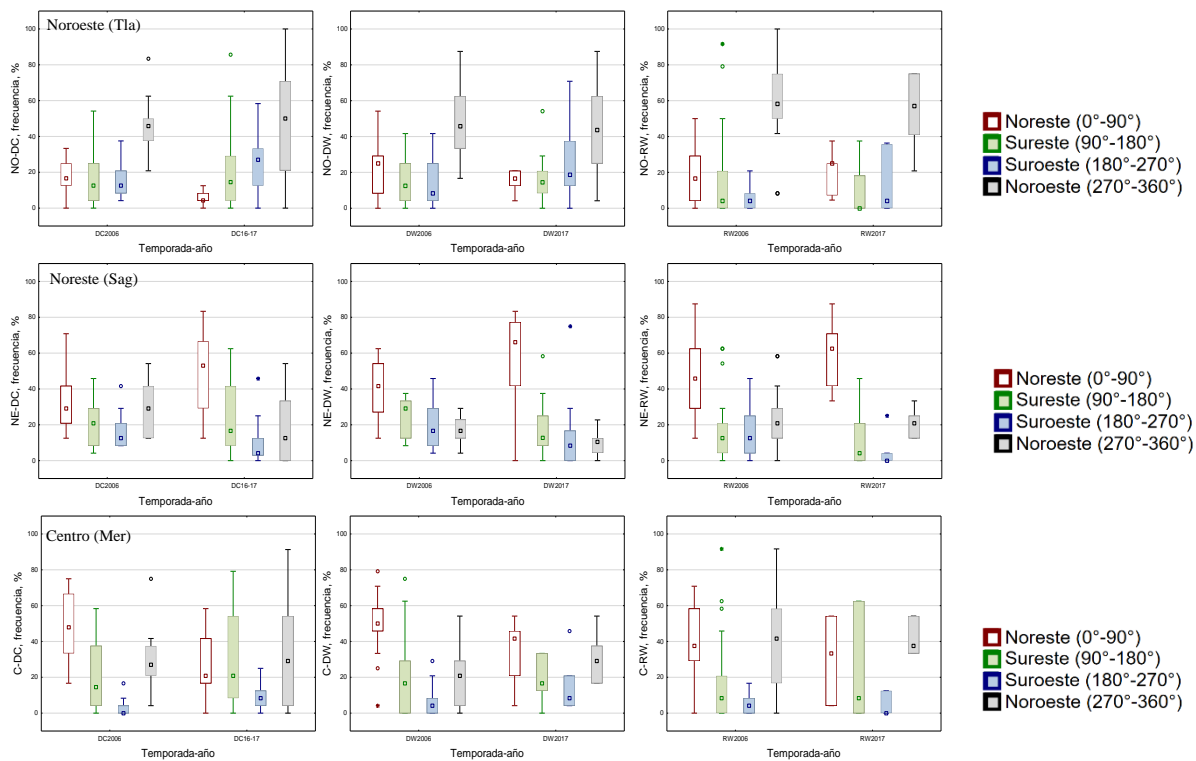


Figura 13. Frecuencia de los vientos dominantes por temporada, sitio y año. Cuadrados internos – medianas, caja 25-75%, bigotes – mínimos y máximos, círculos - “outliers”, asteriscos – extremos.

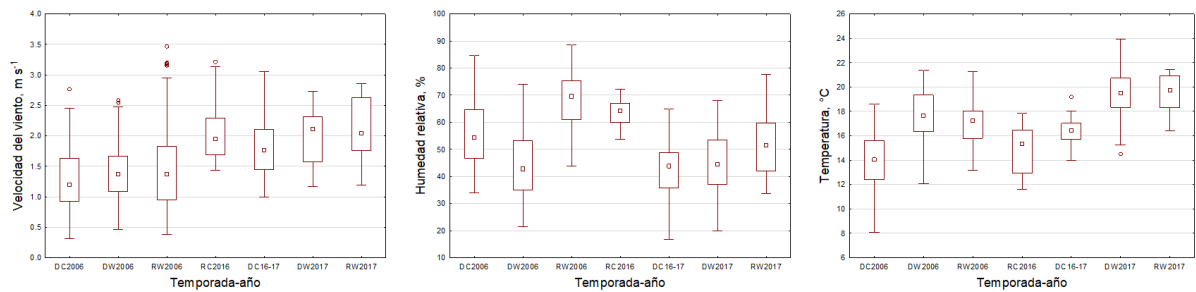


Figura 14. Velocidad del viento ($m s^{-1}$), humedad relativa (%) y temperatura ($^{\circ}C$) por temporada y año en el AMVM. Cuadrados internos – medianas, caja 25-75%, bigotes – mínimos y máximos, círculos - “outliers”, asteriscos – extremos.

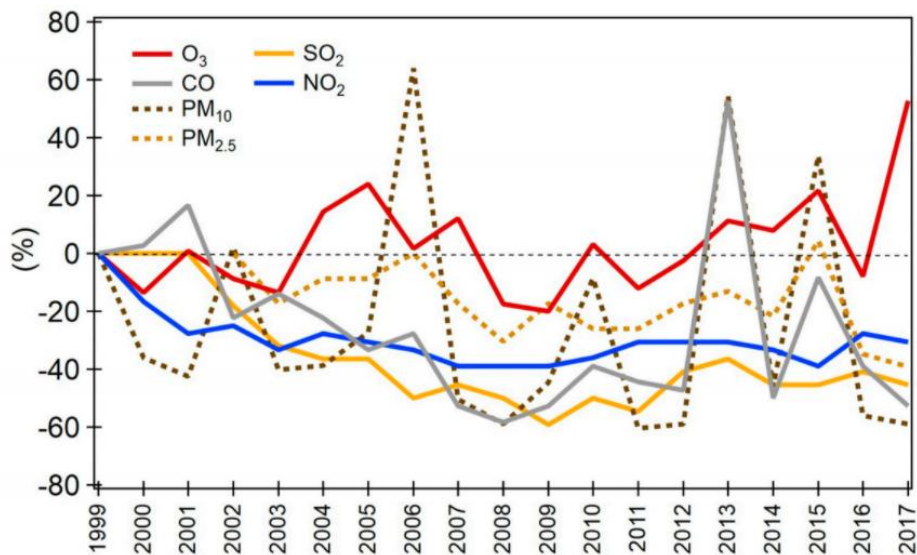


Figura 15. Variación porcentual de la concentración del promedio anual con respecto al promedio anual de 1990 para los contaminantes criterio en el ZMVM. Para $PM_{2.5}$, la referencia del promedio anual es 2004. Grafica tomada de Molina *et al.* (2019).

5.6 Comparación de HAP con otras ciudades

Las concentraciones de HAP en nuestro estudio se compararon con otras ciudades Latinoamericanas (Figura 16). En el AMVM las concentraciones de HAP fueron mayores a las reportados por Lima, Perú (Pereira *et al.* 2019), pero inferiores a São Paulo, Brasil (Pereira *et al.* 2019, dos Santos Resende *et al.* 2020, Vasconcellos *et al.* 2003), Medellín, Colombia (Pereira *et al.* 2019), Costa Rica (Murillo *et al.* 2017) y Santiago, Chile (Kavouras *et al.* 1999).

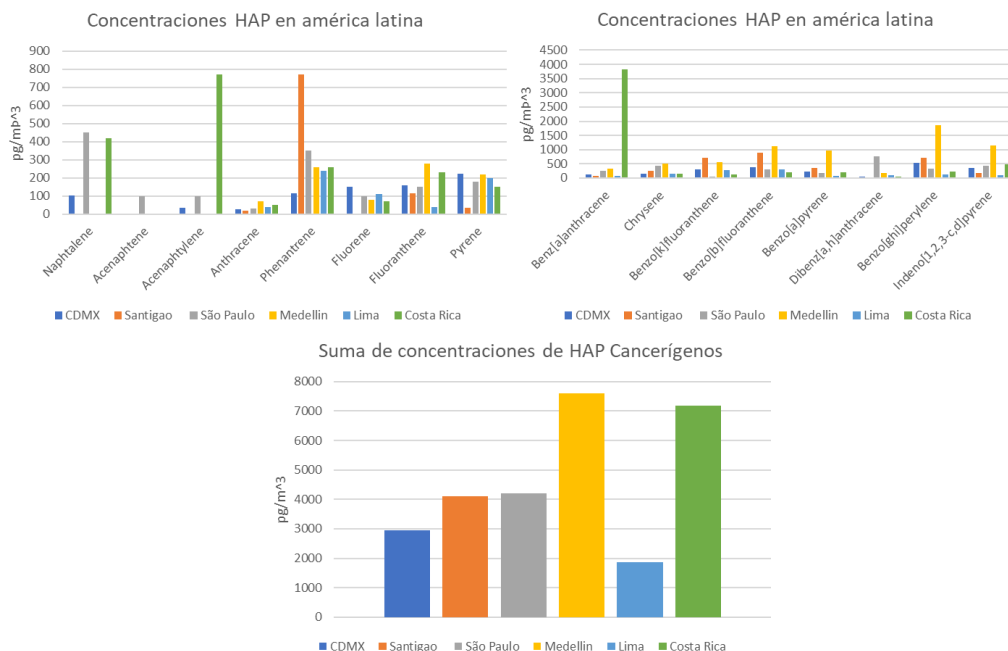


Figura 16. Comparación de suma de HAP cancerígenos con otros países de América Latina.

6. CONCLUSIONES

Se analizaron hidrocarburos aromáticos policíclicos en $PM_{2.5}$, considerados contaminantes orgánicos atmosféricos tóxicos no regulados. El estudio se llevó a cabo en cinco sitios alrededor del Área Metropolitana del Valle de México entre noviembre 2016 y junio 2017. Se empleó el método por dilución isotópica para monitorear la eficiencia del método analítico al emplear una técnica de extracción a microescala patentada por el Grupo de investigación, así como para cuantificar a los HAP en $PM_{2.5}$. El método analítico ofreció recuperaciones para los HAP deuterados entre 75 ± 14 y 98 ± 35 % (excepto para el naftaleno-d8, 56 ± 14 %), con coeficientes de variación (CV) entre 19 y 27 % (excepto benzo[a]antraceno-d12 y criseno-d12 con CV de 31 y 35%, respectivamente), cumpliendo la mayoría de los criterios del método EPA TO-13A.

Se encontraron 18 de 36 HAP analizados. Las medianas de las concentraciones de los $HAP < 228 \text{ g mol}^{-1}$ se observaron entre 10 y 550 pg m^{-3} , mientras que para los $HAP \geq 228 \text{ g mol}^{-1}$, oscilaron entre 20 y 2000 pg m^{-3} . La temporada de secas frías (diciembre 2016-marzo 2017) fue el periodo con las mayores concentraciones de HAP, mientras que el noreste (San Agustín), fue el sitio con la presencia más abundante de estos contaminantes. Por el contrario, las menores concentraciones de HAP se observaron en el suroeste y en la temporada de lluvias calientes. Los vehículos con catalizador y de Diesel ligero fueron las fuentes de emisión sugeridas por las tasas de diagnóstico entre pares de HAP, aunque las emisiones por crematorios también fueron mostradas por el cálculo. La comparación de las concentraciones de HAP con aquellas reportadas hace una década mostró reducciones entre 25 y 76%. Para los HAP con propiedades carcinogénicas las reducciones fueron 44 ± 14 % en promedio (\pm desviación estándar). Esto implica que la calidad del aire relacionada con los HAP en el AMVM ha mejorado. Esta disminución coincide con la reducción de CO y NO_2 , marcadores de combustión incompleta vehicular monitoreados por la Secretaría de Medio Ambiente de la Ciudad de México. La reducción puede atribuirse a las diferentes estrategias, políticas públicas y programas implementados por los gobiernos local y federal para mejorar la calidad del aire en el Valle como los PROAIRE.

Respecto al panorama internacional, la calidad del aire relacionada con la presencia de HAP en el Valle de México es mejor que la mayoría de las ciudades más representativas de América Latina, a pesar de que el índice demográfico y la flota vehicular son mayores respecto a otras ciudades. Esto refleja la efectividad que han tenido las políticas públicas implementadas para controlar y minimizar la emisión de los contaminantes primarios, sobre todo, los que se originan por fuentes de combustión incompleta.

7. REFERENCIAS

- Amador-Muñoz O., Villalobos-Pietrini R., Miranda J., Vera-Avila L. E. (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. 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., Vázquez Santiago J., Jazcilevich-Diamant A., Santos Medina G.L., Valle-Hernández B.L. (2014b). Dispositivo integrado por múltiples deflexiones para la recuperación de compuestos orgánicos debido a la evaporación de disolventes orgánicos por arrastre de vapor. Título de patente No. 325625. IMPI. Clasificación: 96 Int. Cl.8: B01D1/00; B01D1/14. 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.
- Beristain-Montiel E., Villalobos-Pietrini R., Nuñez-Vilchis A., Arias-Loaiza G.E., Hernández-Paniagua I.Y., Amador-Muñoz O. (2020). Polybrominated diphenyl ethers and organochloride pesticides in the organic matter of air suspended particles in Mexico Valley: A diagnostic to evaluate public policies. *Environmental Pollution* 267, 115637.
- Boonyatumanond R., Murakami M., Wattayakorn G., Togo A., Takada H. (2007). Sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in street dust in a tropical Asian mega-city, Bangkok, Thailand. *Science of the total Environment* 384, 420–432.
- Cecinato A., Guerriero E., Balducci C., Muto V. (2014). Use of the PAH fingerprints for identifying pollution sources. *Urban Climate* 10, 630-643.
- Cheng Z., Luo Al., 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. *Environmental International* 89-90, 212-221.
- de Lima Ribeiro, F. A. Ferreira, M. M. C. (2003). QSPR models of boiling point, octanol–water partition coefficient and retention time index of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 663(1-3), 109-126.
- Deng Q., Deng L., Miao Y., Guo X., Li Y. (2019). Particle deposition in the human lung: Health implications of particulate matter from different sources. *Environmental Research* 169, 237-245.
- dos Santos R.R., de Lourdes Cardeal Z., Menezes H.C. (2020). Phase distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxygenated and nitrated derivatives in the ambient air of a Brazilian urban area. *Chemosphere* 250, 126223.
- Goldstein A., Galbally I. (2007). Known and unexplored organic constituents in the Earth's Atmosphere. *Environmental Science & Technology* 41, 115-1521.
- IARC (1983). International Agency for Research on Cancer. Polynuclear aromatic compounds, part 1, chemical, environmental, and experimental data. *IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Man*, IARC Scientific Publications, 32, 33-451.
- IARC (1985). International Agency for Research on Cancer. *IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans: Supplement* (Vol. 5). IARC Press.
- IARC (2010). International Agency for Research on Cancer. *Some non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons and some related exposures* (Vol. 92). IARC Press.
- Informe Climatológico Ambiental del Valle de México (2006). Secretaria del Medio Ambiente. México. http://www.aire.cdmx.gob.mx/descargas/publicaciones/flippingbook/informe_anual_climatologico_2006/#p=1 (Revisado 29/09/2020)
- Kavouras I.G., Lawrence J., Koutrakis P., Stephanou E.G., Oyola P. (1999). Measurement of particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons in Santiago de Chile: source reconciliation and evaluation of sampling artifacts. *Atmospheric Environment* 33, 4977-4986.

- Kim K.H., Kabir E., Kabir S. (2015). A review on the human health impact of airborne particulate matter. *Environment international* 74, 136-143.
- Kloog I., Ridgway B., Koutrakis P., Coull B.A., Schwartz J. D. (2013). Long-and short-term exposure to PM_{2.5} and mortality: using novel exposure models. *Epidemiology* 24, 555-561.
- LGEEPA (1988). Ley general del equilibrio ecológico y la protección al ambiente, de La Federación, D. O. México, Distrito Federal, 28.
- Manahan, S. E. (1994). Environmental Chemistry, Publish by Lewis Publishers, Boca Raton. *Ann Arbor, London, and Tokyo*, 330.
- Manoli E., Kouras A., Samara C. (2004). Profile analysis of ambient and source emitted particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons from three sites in northern Greece. *Chemosphere* 56, 867–878.
- Martínez Rodríguez Yadira Margarita (2018). Variación estacional de hidrocarburos aromáticos policíclicos: mediciones de baja vs alta resolución temporal.
- Molina C.M. (2014). Evaluación del Programa Hoy No Circula. *línea*. < http://centromariomolina.org/wp-content/uploads/2014/06/RE_HNC_20141.pdf. (Revisado 29/09/2020).
- Molina L.T., Velasco E., Retama A., Zavala M. (2019). Experience from integrated air quality in the Mexico City metropolitan area and Singapore. *Atmosphere* 10, 512- 572
- Murillo J.H., Villalobos M.C., Marín J.F.R., Guerrero V.H.B., Arias D.S. (2017). Polycyclic aromatic hydrocarbons in PM_{2.5} and PM₁₀ atmospheric particles in the metropolitan area of Costa Rica: sources, temporal and spatial variations. *Atmospheric Pollution Research* 8, 320-327.
- Nadador S.S., Hollingsworth J.W. (2015). Air pollution and health effects. Humana Press, Springer-Verlag Londres, ISSN 2168-4219. p 448.
- Nakane H. (2012). Translocation of particles deposited in the respiratory system: a systematic review and statistical analysis. *Environmental Health and Preventive Medicine* 17, 263–274.
- NOM-025-SSA1-2014. Mexicanos, p., federal, g. D. D., de México, g. D. E., y de Guanajuato, g. D. E. Norma oficial mexicana NOM-025-SSA1-2014, salud ambiental. Valores límite permisibles para la concentración de partículas suspendidas PM₁₀ y PM_{2.5} en el aire ambiente y criterios para su evaluación. Al margen un sello con el Escudo Nacional, que dice: Estados Unidos Mexicanos. Secretaría de Salud.
- NOM-172-SEMARNAT-2019. Del Aire, C., y a la Salud, R. Secretaria De Medio Ambiente Y Recursos Naturales. Lineamientos para la obtención y comunicación del Índice de Calidad del Aire y Riesgos a la Salud.
- OCDE (2015). Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico. *OECD Territorial Reviews: Valle de México, Mexico*. <https://doi.org/10.1787/9789264245174-en>
- Olaguer E.P. (2016). Atmospheric impacts of the oil and gas industry. Academic Press. Pp. 47-49
- Pereira G.M., Oraggio B., Teinilä K., Custódio D., Huang X., Hillamo R., Alves C., Balasubramanian R., Rojas N., Castro Vasconcellos P. (2019). A comparative chemical study of PM₁₀ in three Latin American cities: Lima, Medellín, and São Paulo. *Air Quality, Atmosphere & Health* 12, 1141-1152.
- 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 & Technology* 48, 13060-13068.
- Pope III C.A., Coleman N., Pond Z.A., Burnett R.T. (2020). Fine particulate air pollution and human mortality: 25+ years of cohort studies. *Environmental Research* 183, 108924.
- PROAIRE 1995-2000. Gobierno del Distrito Federal, G. (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> (Revisado 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> (Revisado 29/09/2020).
- PROAIRE 2011-2020. (2011). Programa para mejorar la calidad del aire de la Zona Metropolitana del Valle de México 2011-2020. *Ciudad de México*. <https://respiramexico.org.mx/wp-content/uploads/2015/07/proaire2011-2020.pdf> (revisado 29/09/2020).

- PUBCHEM. National Center for Biotechnology Information (2020). PubChem Compound Summary <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/> (revisado 12/11/2020)
- Ramdahl, T. (1983). Retene a molecular marker of wood combustion in ambient air. *Nature* 306, 580-582.
- Ravindra K., Wauters E., Tyagi S.K., Mor S., Van Grieken R. (2006). Assessment of air quality after the implementation of compressed natural gas (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.
- Rogge W.F., Hildemann L.M., Mazurek M.A., Cass G.R., Simoneit B.R.T. (1993). Sources of fine organic aerosol. 3. Road dust, tire debris, and organometallic brake lining dust. *Environmental Science & Technology* 27, 1892-1904.
- Schwartz J. (1996). Air pollution and hospital admissions for respiratory disease. *Epidemiology* 7, 20-28.
- Schwarze P., Totlandsdal A., Herseth J.I., Holme J.A., Låg M., Refsnes M., Bølling A.K. (2010). Importance of components and sources for health effects of particulate air pollution. En *Air Pollution*. IntechOpen. Capítulo I.
- SEDEMA (2018). Secretaría del Medio Ambiente de la Ciudad de México. 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
- Tobiszewski M., Namiesnik J. (2012). PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environmental Pollution* 162, 110-119.
- Trejo-Pacheco Kassandra (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. UNAM. México
- USEPA (1996). United States Environmental Protection Agency. Air Quality Criteria for Particulate Matter. <https://cfpub.epa.gov/ncea/risk/recordisplay.cfm?deid=2832>
- USEPA (1999a). United States Environmental Protection Agency. National Primary and Secondary Ambient Air Quality Standards, 40 CFR 50 (revised July 1999 or later).
- USEPA (1999b). Compendium method TO-13A. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air using gas chromatography/mass spectrometry, Center for Environmental Research Information.
- Vasconcellos P.C., Zacarias D., Pires M.A., Pool C.S., Carvalho L.R. (2003). Measurements of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particles from the metropolitan area of Sao Paulo City, Brazil. *Atmospheric Environment* 37, 3009-3018.
- Wang X., Bi X., Sheng G., Fu J. (2006). Chemical composition and sources of PM₁₀ and PM_{2.5} aerosols in Guangzhou, China. *Environmental Monitoring and Assessment* 119, 425-439.
- Wiersum, U. E. (1996). The formation of polycyclic aromatics, fullerenes and soot in combustion. The mechanism and the environmental connection. *Polycyclic Aromatic Compounds* 11, 291-300
- WHO (2013). Review of evidence on health aspects of air pollution-REVIHAAP Project. <https://www.euro.who.int/en/health-topics/environment-and-health/air-quality/publications/2013/review-of-evidence-on-health-aspects-of-air-pollution-revihaap-project-final-technical-report> (Revisado 29/09/2020).
- WHO (2016). World Health Organization. Ambient air pollution: A global assessment of exposure and burden of disease. <https://www.who.int/phe/publications/air-pollution-global-assessment/en/> (Revisado 29/09/2020)
- Yunker M.B., Macdonald R.W., Vingarzan R., Mitchell R.H., Goyette D., Sylvestre S. (2002). PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry* 33, 489-515.