



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**CONTAMINANTES ORGÁNICOS ATMOSFÉRICOS DETECTADOS CON ALTA
RESOLUCIÓN TEMPORAL DURANTE PERIODO COVID-19 vs No-COVID-19**

**PROYECTO DE INVESTIGACIÓN
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. ALBERTO GARCÍA IBARRA

DIRECTOR
DR. OMAR AMADOR MUÑOZ
INSTITUTO DE CIECIAS DE LA ATMÓSFERA Y CAMBIO CLIMÁTICO

Ciudad de México, Marzo 2022



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

CONTAMINANTES ORGÁNICOS ATMOSFÉRICOS DETECTADOS CON ALTA
RESOLUCIÓN TEMPORAL DURANTE PERIODO COVID-19 vs No-COVID-19

PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. ALBERTO GARCÍA IBARRA

DR. OMAR AMADOR MUÑOZ
INSTITUTO DE CIECIAS DE LA ATMÓSFERA Y CAMBIO CLIMÁTICO



Ciudad de México, Marzo 2022

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: DRA. ARACELI PATRICIA PEÑA ÁLVAREZ

VOCAL: DR. MICHEL GRUTTER DE LA MORA

VOCAL: DRA. OFELIA MORTON BERMEA

VOCAL: DRA. VIOLETA MÚGICA ÁLVAREZ

SECRETARIO: M. EN C. EVERARDO TAPIA MENDOZA

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Grupo de Especiación Química de Aerosoles Orgánicos Atmosféricos del Instituto de Ciencias de la Atmósfera y Cambio Climático de la UNAM

TUTOR DEL PROYECTO DE INVESTIGACIÓN:



Dr. Omar Amador Muñoz

SUSTENTANTE (S):



Q. Alberto García Ibarra

AGRADECIMIENTOS

Académicos

- Al Dr. Omar Amador Muñoz por la dirección y el desarrollo del presente trabajo, además de transmitir su conocimiento.
- A la M. en C. Yadira Margarita Martínez Domínguez por su asesoramiento en el uso del TAG-CG-EM, en la verificación de los datos y en el análisis de datos del 2019.
- A Abraham Lara, Ing. Wilfrido Gutiérrez (q.e.p.d.), Ing. Manuel García y Ing. Alfredo Rodríguez, por su apoyo técnico en el mantenimiento, servicio y reparación de la instrumentación analítica requerida para llevar a cabo este trabajo.
- A Pietro Villalobos por su asistencia editorial.
- Al M. en C. Higel Domínguez por el apoyo técnico en el mantenimiento y actualización de las infraestructuras de cómputo y de la red utilizadas en este estudio.
- Al M. Saúl Armendáriz por las facilidades otorgadas para la consulta del material bibliográfico utilizado en este trabajo.
- Al Q. Armando Retama y M. en C. Olivia Rivera de la Secretaría de Medio Ambiente del Gobierno de la Ciudad de México por su gestión para la adquisición y mantenimiento del TAG-CG-EM.

Institucionales

- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada No.951589, para llevar a cabo mis estudios de Maestría en Ciencias Químicas.
- A la Secretaría del Medio Ambiente del Gobierno de la Ciudad de México, Convenio con número de Registro 53364-2424-9-VIII-18, por la adquisición del TAG-CG-EM.
- Al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM No. IN102519, por el financiamiento de este estudio.
- Al Programa de apoyos de colaboración UC MEXUS-CONACyT. No. CN-1987, por el financiamiento de este estudio.
- A la Red Automática de Monitoreo Atmosférico (RAMA) y a la Red Universitaria de Observatorio Atmosféricos (RUOA) por la información aportada de datos meteorológicos y contaminantes criterio.

1 INTRODUCCIÓN

La contaminación del aire ambiental es un problema mundial de salud pública (WHO 2020a). En 2019, contribuyó con 6,7 millones de muertes. Ésta relacionada con el crecimiento de la población y la industrialización, especialmente en las megaciudades (Autrup 2010). La calidad del aire en la Ciudad de México ha mejorado significativamente en las últimas tres décadas sobre todo de aquellos contaminantes emitidos (llamados primarios) por fuentes de combustión (SEDEMA 2020b). Esto ha sido posible gracias a los avances en las tecnologías en el control de emisiones y a las adecuadas políticas públicas implementadas por los gobiernos estatal y federal, lo que ha contribuido a reducir las concentraciones de CO y SO₂ en ~90% y los óxidos de nitrógeno (NO_x) en ~40% desde la década de los 90's hasta nuestros días. Los programas de gestión de la calidad del aire pueden consultarse en detalle en Molina *et al.* (2019). Estos programas han tenido un impacto favorable en el control de emisiones a pesar del crecimiento poblacional en la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM), que pasó de ~18.4 a ~21.6 millones de 2000 a 2020 (INEGI 2020a), equivalente a un crecimiento de ~19%. Lo que ha estimulado el aumento de la movilidad, por ejemplo, el parque vehicular (diésel y gasolina) creció de ~3 millones en 2000 a ~5.7 millones en 2016 (SEDEMA 2020a).

Dentro de las principales estrategias implementadas para minimizar la contaminación atmosférica, se encuentra el control de las emisiones vehiculares a través de la introducción del uso obligatorio de catalizadores en los vehículos, el uso de combustibles de mayor calidad, el empleo de mejores tecnologías para incrementar la eficiencia de la combustión y la implementación de programas como la verificación vehicular obligatoria y el doble hoy no circula. Estos últimos asociados con la restricción de la movilidad, que es uno de los principales factores directamente relacionados con el incremento de la calidad del aire. Dicha asociación, desafortunadamente se observó durante la pandemia provocada por el coronavirus SAR-COV-2 que surgió en 2019 (WHO 2020b), y trajo consecuencias negativas a la salud de la población y a la economía de la población. No obstante, el confinamiento de las personas propició el trabajo en casa y la disminución del uso y circulación de los vehículos automotores. Lo que propició tener un aire inusualmente limpio ligado con un doloroso aprendizaje para la sociedad.

Las partículas con diámetro <2.5 µm (PM_{2.5}, partículas finas) se consideran las principales responsables de la carga de enfermedad de la contaminación atmosférica en todo el mundo, causando 4 millones de muertes anuales (HEI 2020) por exposición al aire extramuros. El efecto de las PM_{2.5} depende de su concentración, pero fundamentalmente de su composición química, compuesta de especies inorgánicas y orgánicas. Diversos estudios en México han determinado la composición orgánica de las partículas (Jiang *et al.* 2005, Stone *et al.* 2008, Amador-Muñoz *et al.* 2010, 2011, 2013, 2020a, 2022, Múgica-Álvarez *et al.* 2010, Valle-Hernández *et al.* 2010). Existen dos métodos para la determinación de su composición química, los métodos no continuos *off line* y los continuos *on-line*. Los primeros muestran alta selectividad, pero baja resolución temporal (periodos largos de tiempo entre muestreo, análisis y resultados), porque involucran la colecta, el tratamiento de la muestra, el análisis instrumental y el procesamiento de datos, lo que retrasa la obtención inmediata de resultados (Chow *et al.* 2002, Amador-Muñoz *et al.* 2011). Por otro lado, los métodos continuos ofrecen alta resolución temporal, pero suelen ser poco selectivos. Es decir, la información se obtiene de forma rápida, porque agrupan las primeras tres etapas de los métodos no continuos, pero pueden cometer errores en la identificación (falsos positivos) de las especies químicas. Sin embargo, actualmente existen instrumentos que combinan la alta selectividad con la alta resolución temporal (Williams *et al.* 2006).

En este estudio se determinaron dos familias de contaminantes orgánicos no regulados en las PM_{2.5}, durante el período de "confinamiento y restricciones en movilidad" después del brote de COVID-19 medidos cada hora y se evaluó el cambio de su concentración con respecto al mismo periodo del 2019 (No-COVID-19), utilizando una novedosa tecnología que combina la selectividad y la resolución temporal en las determinaciones, llamado Sistema termodesorbedor de aerosol - cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (TAG-GC-MS por sus siglas en inglés).

2 ANTECEDENTES

2.1 Contaminación atmosférica

La contaminación atmosférica es la presencia en el aire de materia o energía que implican riesgo, daño o molestia grave para los seres vivos (Martínez y Díaz de Mera 2004). Se le denomina aerosol atmosférico a una mezcla de partículas sólidas o líquidas suspendidas en un gas. El tamaño de las partículas oscila entre 0.002 μm y 100 μm . Desde el punto de vista regulatorio, se clasifican por su diámetro en finas ($\leq 2.5 \mu\text{m}$, $\text{PM}_{2.5}$) y gruesas ($\leq 10 \mu\text{m}$, PM_{10}) (EPA 1996).

En general, los contaminantes atmosféricos se dividen en primarios y secundarios, los primeros son aquellos que se emiten directamente de las fuentes de emisión, mientras que los secundarios, se forman en la atmósfera por medio de reacciones químicas de los contaminantes primarios con otros constituyentes presentes en la atmósfera de manera natural o antropogénica (Finlayson-Pitts y Pitts 1986). El material orgánico primario o aerosol orgánico primario (POA) es material orgánico en fase condensada emitido directamente de las fuentes. Por otra parte, el aerosol orgánico secundario (SOA) se define como partículas líquidas o sólidas creadas en la atmósfera por las transformaciones de gases orgánicos (Seinfeld y Pandis 2006). Las transformaciones pueden incluir oxidación en fase gas seguida de la condensación para formar nuevas partículas y reacciones en fase condensada o en la superficie de partículas preexistentes (aerosoles o gotas de nubes) (Hallquist *et al.* 2009).

2.2 Partículas suspendidas en el aire

Las partículas atmosféricas son una mezcla compleja de compuestos inorgánicos, biológicos y orgánicos. La parte inorgánica está compuesta principalmente por óxidos, sales, metales y carbono elemental (Madrigano *et al.* 2011, Eeftens *et al.* 2014). La parte biológica por fragmentos de plantas e insectos, polen, esporas, bacterias y virus (Rosas-Pérez *et al.* 2007, Calderón-Ezquerro *et al.* 2018). Mientras que la fracción orgánica está compuesta por cientos de compuestos, que representan del 10% al 90% de su masa total (Zhang *et al.* 2007), incluidos alcanos, ácidos grasos, hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), ácidos, quinonas, alcohol, fenol, éster, cetona, etc. (Rogge *et al.* 1993a,b, Schauer *et al.* 2002, Vega *et al.* 2010, Amador-Muñoz *et al.* 2011, 2020a). Comprender la composición química de las partículas en el aerosol es esencial para determinar la fuente de sus emisiones (Wilhelm *et al.* 2011) y conocer su impacto en el clima, la formación de nubes y la salud humana (Beelen *et al.* 2008). La fracción orgánica de las partículas contiene cientos de compuestos con diferentes propiedades fisicoquímicas (Howard y Meylan 1997), lo que representa retos analíticos difíciles para su determinación (Philip *et al.* 2014). En el Valle de México, su aporte representa hasta 60% de la masa (Amador-Muñoz *et al.* 2011, SEDEMA 2015, Salcedo *et al.* 2018, Velasco *et al.* 2020).

2.3 Hidrocarburos aromáticos policíclicos y quinonas

Este trabajo se enfocó a estudiar hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) y sus derivados oxigenados (oxi-HAP). Los HAP y sus derivados están asociados al aumento en la incidencia de diversos tipos de cáncer en el hombre (Mastandrea *et al.* 2005). Los HAP son compuestos orgánicos formados por dos o más anillos aromáticos condensados, ubicados en forma recta, angulada o en racimos, que difieren en el número y posición del anillo aromático (Furton y Pentzke 1998). Se forman por pirólisis o combustión incompleta de materia orgánica que contiene carbono e hidrógeno. A elevadas temperaturas, la pirólisis de compuestos orgánicos produce fragmentos de moléculas y radicales que se combinan para dar lugar a los HAP dependiendo del combustible, la temperatura y el tiempo de permanencia a altas temperaturas (Richter y Howard 2000). La mayoría de estos compuestos se someten a fotooxidación, reaccionan rápidamente con óxidos de nitrógeno o con el HNO_3 en la atmósfera. La reacción de fotooxidación más común es la formación de endoperóxidos, que pueden convertirse en quinonas (Stellman 1998). Son muy solubles en grasa, se distribuyen fácilmente en los tejidos biológicos y tienen clara tendencia a distribuirse en el tejido adiposo en los

seres vivos (Yu *et al.* 2002). Después de ingresar al cuerpo humano, los HAP se eliminan del organismo a los pocos días de su absorción, principalmente a través de la orina y las heces (Yu *et al.* 2002). Las regiones moleculares de algunos compuestos como el benzo[a]pireno, tienen la capacidad de capturar electrones, lo que les permite interactuar con moléculas complejas (como el ADN). En el proceso de eliminación de HAP, se forma un compuesto intermedio con grupos epoxi, que tiene la capacidad de unirse al ADN, formando un “aducto” (Samburova *et al.* 2017). Aunque hay 16 HAP prioritarios, se conocen más de 100 especies poliaromáticas, con diferentes propiedades tóxicas, abundancia, comportamiento y estabilidad en el ambiente (Perera *et al.* 2005).

Los oxi-HAP son compuestos oxoderivados de los HAP, también llamados quinonas. Tienen masa molecular más alta y presión de vapor más baja que sus homólogos no oxidados. Debido a esto, su distribución en la atmósfera tiende a la fase particulada del aerosol (Vione *et al.* 2004). Además, tienen mayor polaridad que sus precursores y por lo tanto, mayor solubilidad en disolventes polares. Pueden ser de origen primario emitidos por vehículos a diésel y gasolina (Jakober *et al.* 2007) y quema de biomasa (madera de pino) (Fine *et al.* 2002, Gullett *et al.* 2003); o bien, de formación secundaria, debido a la reacción de HAP en fase gaseosa con radicales libres OH· y NO₃· mediante la conversión de un número par de grupos –CH= en grupos –C(=O)- con cualquier reordenamiento necesario de dobles enlaces, formando una estructura de diona cíclica completamente conjugada. Pueden comportarse como aceptores de electrones en la cadena de transporte de electrones en la respiración celular. Actúan como mutágenos directos, mientras que los HAP requieren enzimas para activar su mecanismo toxicológico (mutágenos indirectos) (Xue y Warshawsky 2005). Los oxi-HAP muestran actividad antiestrogénica (Hayakawa *et al.* 2007), promueven la formación de especies reactivas de oxígeno, incluido el superóxido, el peróxido de hidrógeno y finalmente radicales OH·. La formación de especies reactivas de oxígeno origina un estrés oxidativo severo en las células, por medio de la formación de macromoléculas celulares oxidadas (lípidos, proteínas y ADN) (Bolton *et al.* 2000, Iwamoto *et al.* 2007).

2.4 Análisis de la composición química orgánica de las partículas atmosféricas

Como ya se mencionó, existen dos métodos para conocer la composición química de la fracción orgánica de las partículas atmosféricas. El método no continuo "off-line" y el método continuo "on-line". Los primeros se consideran de referencia y han sido ampliamente empleados para determinar su composición (Pratt *et al.* 2012). Sin embargo, debido a las desventajas mencionadas este estudio se centra en el empleo de tecnologías innovadoras *on line*. Con estos métodos se pueden estudiar las reacciones llevadas a cabo en la atmósfera (Arey *et al.* 2009, Paulot *et al.* 2009), así como su dinámica atmosférica (Pratt y Parther 2012). Actualmente existen instrumentos que combinan especificidad y alta resolución temporal. El termodesorbedor de aerosoles acoplado al cromatógrafo de gases – espectrómetro de masas (**figura 1**; TAG-CG-EM), es un equipo que integra ambas propiedades (Williams *et al.* 2006, 2014, Kreisberg *et al.* 2009). El TAG colecta las partículas de manera automática, termodesorbe la fracción orgánica y determina su composición química por su acoplamiento con otras técnicas como la cromatografía de gases acoplada a la espectrometría de masas (Goldstein *et al.* 2008, Worton *et al.* 2012, Williams *et al.* 2014, Bertrand *et al.* 2018). Williams *et al.* (2010) utilizaron este equipo para cuantificar alrededor de 300 compuestos orgánicos semivolátiles y no volátiles desde hidrocarburos no polares, hasta ácidos, aldehídos y cetonas.



Figura 1. TAG-CG-EM

2.5 Pandemia por COVID-19

El 31 de diciembre de 2019, China tenía un total de 26 casos y 1 muerte con diagnóstico de neumonía con etiología desconocida (Ren *et al.* 2020). Estos casos se originaron en el mercado mayorista de mariscos de Huanan de Wuhan (Lu *et al.* 2020). La Organización Mundial de la Salud denominó a esta enfermedad COVID-19. El 11 de marzo del 2020, el COVID-19 fue declarado pandemia (WHO 2020a). La expectativa de corto plazo para la economía mundial mostró efectos negativos (Baldwin y di Mauro 2020) El primer caso (o caso índice) de COVID-19 en México fue detectado el 27 de febrero de 2020 en la Ciudad de México, mientras que el 28 de febrero se confirmaron 2 casos más. El gobierno federal decretó el 24 de marzo el inicio de la fase 2 de la pandemia COVID-19 en el país, tras registrar las primeras infecciones locales. En esta fase se suspendieron principalmente ciertas actividades económicas, se restringieron las congregaciones masivas y se recomendó permanecer en el domicilio a la población en general (WHO 2020b). El 21 de abril del 2020 se dio por iniciada la fase 3 por COVID-19 en México ya que se tenía evidencia de brotes activos y propagación en el territorio nacional con más de mil casos (SSA 2020a). Las medidas tomadas en esta fase fueron la suspensión de actividades no esenciales del sector público, privado y social, así como la extensión de la Jornada Nacional de Sana Distancia hasta el 30 de mayo (SSA 2020b). Con todas las medidas de distanciamiento y aislamiento social, la circulación vehicular y las actividades industriales y comerciales se vieron forzadas a reducir sus movimientos, con lo que se redujeron algunos contaminantes atmosféricos regulados (Fenech *et al.* 2021). Lo que incrementó la calidad del aire. En México, meses antes de que se decretara la emergencia a finales de marzo del 2020, la calidad del aire reportada por el Sistema de Monitoreo Atmosférico estaba en el rango de “regular” a “mala” debido principalmente a la congestión vehicular. Los diversos cierres e implementaciones de distanciamiento social a nivel nacional, estatal y municipal para el control pandémico de COVID-19 ofrecieron un experimento del mundo real “extremo” en el que diversas emisiones de contaminantes atmosféricos específicos del sector antropogénico se redujeron repentinamente y significativamente (SSA 2020c). En particular, las emisiones del sector transporte disminuyeron como consecuencia de las restricciones, como lo revelan los conjuntos de datos de movilidad (Forster *et al.* 2020, Venter *et al.* 2020). Los informes iniciales de las disminuciones observadas en NO_x y partículas en diversas regiones del mundo ahora se complementan con conjuntos de datos que muestran diferencias en contaminantes secundarios como el ozono y las partículas debido a interacciones no lineales en la química atmosférica (Hernandez-Paniagua *et al.* 2020).

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo general

Identificar la composición química de contaminantes orgánicos específicos en las PM_{2.5} determinadas con resolución horaria durante una temporada en el periodo COVID-19 y compararla contra la observada en un periodo normal no-COVID-19.

3.2 Objetivos particulares

- I. Identificar y cuantificar hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) y oxi-HAP en PM_{2.5} en un mes durante la pandemia por COVID-19.
- II. Determinar la variación horaria de las especies orgánicas.
- III. Determinar las fuentes de emisión.
- IV. Evaluar el impacto de la calidad del aire por HAP y oxi-HAP debido a la restricción de la movilidad por la pandemia.

4 HIPÓTESIS

El confinamiento provocado por la pandemia de COVID-19 provocará un aumento en la calidad del aire relacionada con los compuestos orgánicos tóxicos no regulados en las PM_{2.5} en periodo COVID-19. Habrá diferencias tanto en su concentración como en su composición con respecto al mismo periodo en 2019 (No Covid) considerado como una temporada con movilidad “normal”.

5 MATERIALES Y MÉTODO

5.1 Preparación de disoluciones estándar y curvas de calibración

Se preparó una disolución estándar empleando 33 HAP y 9 oxi-HAP (**Tabla I**), 4 HAP fluorados (HAP-F, en rojo) como estándares internos (100 pg μL^{-1}) y 17 HAP y 1 oxi-HAP deuterados (en azul). Los HAP-F se utilizaron únicamente para evaluar el desempeño instrumental. Los estándares deuterados se emplearon para cuantificar a los analitos en el aire por el método de dilución isotópica.

Tabla I. HAP, oxi-HAP, HAP-d, oxi-HAP-d y HAP-F. Masa molecular (MM), iones cuantificador (subrayado) y confirmadores, tiempos de retención absolutos (t_R) y relativos (t_{Rr}) al estándar interno inmediato anterior, listados de acuerdo con su orden de elusión. También se describe la concentración de los analitos utilizados en la curva de calibración.

No	Compuesto	Abreviación	MM (g mol ⁻¹)	iones (m/z)	t _R (min)	t _{Rr}	pg μL^{-1}
d1	Naftaleno-d8	Naf-d8	136	<u>136</u> , 127, 68	10.879	0.569	40
1	Naftaleno	Naf	128	<u>128</u> , 129, 64	11.072	0.579	236
d2	Acenaftileno-d8	Actil-d8	160	<u>160</u> , 161, 80	15.126	0.791	40
2	Acenaftileno	Actil	152	<u>152</u> , 153, 76	15.169	0.794	236
d3	Acenafteno-d10	Acno-d10	164	<u>164</u> , 165, 82	15.415	0.807	40
3	Acenafteno	Acno	154	<u>154</u> , 155, 77	15.500	0.811	236
d4	Fluoreno-d10	Fno-d10	176	<u>176</u> , 177, 88	16.709	0.874	40
4	Fluoreno	Fno	166	<u>166</u> , 167, 83	16.806	0.879	236
5	Benzofenona	Bfnona	182	<u>105</u> , 182, 77	17.389	0.910	400
E-1	3-Fluorofenantreno	3-FIFen	196	<u>196</u> , 170, 98	19.111		100
6	9-Fluorenona	9-Fnona	180	<u>180</u> , 181, 152	19.154	1.002	400
d5	Fenantreno-d10	Fen-d10	188	<u>188</u> , 189, 94	19.464	1.018	71
7	Fenantreno	Fen	178	<u>178</u> , 179, 89	19.539	1.022	244
d6	Antraceno-d10	Ant-d10	188	<u>188</u> , 189, 94	19.582	1.025	40
8	Antraceno	Ant	178	<u>178</u> , 179, 89	19.635	1.027	236
8	2-metilantraceno	2-MeAnt	192	<u>192</u> , 193, 165	20.791	1.088	204
10	1-metilantraceno	1-MeAnt	192	<u>192</u> , 193, 165	20.935	1.095	204

11	4,5-Metilenfenantreno	4,5-MeFen	190	190,189,163	21.117	1.105	204
12	9-metilantraceno	9-MeAnt	192	192,193,165	21.363	1.118	204
13	3,6-Dimetilfenantreno	3,6-DiMeFen	206	206,191,189	21.545	1.127	204
14	1-Fenalenona	1-Fenona	180	152,180,76	21.598	1.130	400
Oxi-d1	Antraquinona-d8	AntQona-d8	216	188,216,160	21.962	1.149	31
15	Antraquinona	AntQona	208	180,208,152	22.031	1.153	408
d7	Fluoranteno-d10	Flt-d10	212	212,213,106	22.668	1.186	40
16	Fluoranteno	Flt	202	202,203,101	22.727	1.189	236
E-2	1-Fluoropireno	1-FIPir	220	220,110	23.042		100
17	9,10-Dimetilfenantreno	9,10-DiMeFen	206	206,191,189	23.321	1.012	204
18	Reteno	Ret	234	219,235,234	23.390	1.015	200
d8	Pireno-d10	Pir-d10	212	212,213,106	23.417	1.016	71
19	Pireno	Pir	202	202,203,101	23.476	1.019	244
20	Tripticeno	Trip	254	254,253,126	23.556	1.022	236
21	Benzo[a]fluoreno	BaFno	216	216,217,108	24.155	1.048	236
E-3	3-Fluorocriseno	3-FICris	246	246,123	26.444		100
d9	Benzo[a]antraceno-d12	BaA-d12	240	240,241,236	26.733	1.011	40
22	Benzo[a]antraceno	BaA	228	228,229,114	26.824	1.014	200
d10	Criseno-d12	Cris	240	240,241,236	26.974	1.020	165
23	Trifenileno	Trif	228	228,229,114	27.016	1.022	236
24	Criseno	Cris	228	228,229,114	27.081	1.024	231
25	Ciclopenta[cd]pireno	CPcdP	226	226,227,113	27.086	1.024	200
26	Benzantrona	Bzona	230	230,231,101	28.001	1.059	4
27	5-Metilcriseno	5-MeCris	242	242,243,215	28.621	1.082	200
28	5,12-Naftacenquinona	5,12-Nafona	258	258,230,202	28.947	1.095	400
29	1,2-Benzantroquinona	1,2-Bzona	258	258,230,202	30.413	1.150	400
E-4	9-Fluorobenzo[k]fluoranteno	9-FIBkF	270	270,135	30.761		50
30	7,12-Dimetilbenzo[a]antraceno	7,12-DiMeBaA	256	256,257,241	31.493	1.024	204
d11	Benzo[b]fluoranteno-d12	BbF-d12	264	264,265,132	31.349	1.019	40
31	Benzo[b]fluoranteno	BbF	252	252,253,126	31.488	1.024	200
d12	Benzo[k]fluoranteno-d12	BkF-d12	264	264,265,132	31.499	1.024	40
32	Benzo[k]fluoranteno	BkF	252	252,253,126	31.627	1.028	200
33	Benzo[j]fluoranteno	BjF	252	252,253,126	31.729	1.031	200
34	Benzo[e]pireno	BeP	252	252,253,126	33.520	1.090	236
d13	Benzo[a]pireno-d12	BaP-d12	264	264,265,132	33.702	1.096	40
35	Benzo[a]pireno	BaP	252	252,253,126	33.895	1.102	200
d14	Perileno-d12	Per-d12	264	264,265,132	34.387	1.118	125
36	Perileno	Per	252	252,253,126	34.606	1.125	31
d15	Dibenzo[a,h]antraceno-d14	DbahA-d14	292	292,293,146	41.923	1.363	165
37	Dibenzo[a,h]antraceno	DbahA	278	278,279,139	42.228	1.373	231
38	Dibenzo[a,c]antraceno	DbacA	278	278,279,139	42.287	1.375	200
d16	Indeno[1,2,3-cd]pireno-d12	I123cdP-d12	288	288,289,144	42.442	1.380	40
39	Indeno[1,2,3-cd]pireno	I123cdP	276	276,277,138	42.944	1.396	200
d17	Benzo[ghi]perileno-d12	BghiP-d12	288	288,289,144	44.892	1.459	40
40	Benzo[ghi]perileno	BghiP	276	276,277,138	46.165	1.501	200

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 la dilución indicada en la **tabla I** y 5 µL de la disolución de HAP-F. 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 PM_{2.5} en la Ciudad de México (Amador-Muñoz *et al.* 2011, 2020, Martínez-Domínguez 2020).

5.2 Sitio de muestreo

La Ciudad de México es una de las aglomeraciones urbanas más pobladas del mundo y la segunda más extensa de América Latina (7,954 kilómetros cuadrados). 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 contaminantes atmosféricos, algunos considerados nocivos para la salud. La colecta de PM_{2.5} se llevó a cabo a ~15 m de la superficie al suroeste de la Ciudad de México (19.3262 °N y 99.1761 °W) sobre el edificio del Instituto de Ciencias de la Atmósfera y Cambio Climático en Ciudad Universitaria. El sitio, se encuentra rodeado por zonas comerciales, residenciales y la reserva ecológica. Existen avenidas vehiculares al oeste, sur y este, por donde circulan vehículos a gasolina y a diesel. Al norte se encuentra el resto de la Ciudad de México.

5.3 TAG-CG-EM

Los detalles de operación del termodesorbedor de aerosoles (Aerodyne, TAG-S-005) acoplado al cromatógrafo de gases-espectrómetro de masas (CG-EM, Agilent Technologies, 7890B/5977B) (TAG-CG-EM) se pueden consultar en Martínez-Domínguez (2020). Brevemente, el TAG-CG-EM colecta las PM_{2.5}, las humidifica e impacta en una celda de colisión (CTD). Al terminar la colecta, los compuestos orgánicos en las partículas, se termodesorben y transfieren a una trampa de enfoque. Posteriormente, sucede una segunda termodesorción en la que las especies orgánicas se transfieren al CG-EM.

5.3.1 Colecta, termodesorción y análisis por CG-EM

El periodo de muestreo comprendió entre el 2 y el 23 de mayo del 2020. Para la colecta de las partículas se empleó un cabezal para PM_{2.5} (URG, Corp.). El flujo del aire se mantuvo a 10 L/min para asegurar que el punto de corte fuese $\leq 2.5 \mu\text{m}$. Sin embargo, el TAG sólo requirió 9 L/min, controlado por 7 “jets” críticos de 0.34 mm de diámetro cada uno. El flujo sobrante se ventó mediante un “by pass”. Las colectas fueron de 60 min, durante este tiempo, las PM_{2.5} se impactaron en la CTD a 30 °C. Terminado el muestreo, se adicionaron de manera automática 5 μL de los estándares deuterados (**Tabla I**) a la CTD. Posteriormente, el agua se purgó junto con los compuestos orgánicos volátiles durante ~3 minutos a 50 °C. Se utilizó helio grado ultrapuro (99.999% Praxair) como gas acarreador. Al finalizar la purga, comenzó la primera termodesorción de los compuestos orgánicos en las PM_{2.5} calentando la CTD a 300 °C entre 30 y 40 °C min⁻¹ (~12 min de termodesorción). En este proceso los compuestos se transfirieron a la trampa de enfoque a 30°C. Después de la inyección, las líneas se enjuagaron con cloroformo y purgaron con helio.

Una vez terminada la transferencia de la CTD a la trampa de enfoque empacada con una columna capilar de polidimetilsiloxano, 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), se llevó a cabo una segunda termodesorción y transferencia de los analitos a la columna cromatográfica a 5 mL min⁻¹ (Kreisberg *et al.* 2014).

Al terminar la transferencia de los analitos a la columna, la separación y detección se llevó a cabo en el cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas. Para ello, se utilizó una columna capilar DB-35MS (35% difenil-polidimetil-siloxano) de 60 m de longitud, 0.25 mm de diámetro interno, 0.25 μm de grosor de fase. El flujo de helio fue 1.2 mL min⁻¹. El tiempo para la separación cromatográfica y detección espectrométrica duró 50 min. Se utilizó una rampa de calentamiento con temperatura inicial a 40 °C durante un minuto, primer incremento a 100 °C (0 min) con tasa de 50 °C min⁻¹ y segundo incremento a 320 °C (20 min) con tasa de 10 °C min⁻¹. La temperatura de la fuente de iones en el espectrómetro de masas fue 230 °C, mientras que la del cuadrupolo de 150°C. La ionización de los compuestos fue electrónica a 70 eV.

La identificación de los HAP se determinó con los tiempos de retención relativos a los HAP fluorados como estándares internos, mientras que la cuantificación, se realizó con el método de dilución isotópica con respecto a 17 HAP deuterados y 1 oxi-HAP deuterado, integrados con el software Masshunter (Quantitative Analysis 10.1 de Agilent). Se realizó una curva de calibración instrumental de 21 a 107 pg para HAP y de 24 a 120 pg para oxi- HAP únicamente para observar el desempeño del TAG-CG-EM. El análisis estadístico de los datos se llevó a cabo con el paquete Statistica 13 (TIBCO Software Inc.).

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

5.4.1 Identificación de los compuestos

La identificación de los compuestos se realizó utilizando los tiempos de retención relativos (t_{RR}) a los estándares internos previamente eluidos a los analitos de interés. Para ello, se identificaron los iones

base y los iones secundarios utilizados como iones confirmadores (**Tabla I**). Los t_{Rr} se determinaron dividiendo los t_R absolutos de cada analito nativo, entre los t_R absolutos de los estándares internos.

5.4.2 Eliminación de falsos positivos

Para eliminar errores en la identificación, se desarrolló un gráfico control de identificación, utilizando los $t_{Rr} \pm$ tres veces la desviación estándar de los estándares leídos de la curva de calibración. Si el valor del analito en las muestras se encontraba dentro del intervalo, se confirmaba su presencia, de lo contrario se revisaba nuevamente para su confirmación o eliminación.

5.4.3 Análisis cuantitativo

La determinación de la concentración de las especies orgánicas se realizó por el método de disolución isotópica. El método de dilución isotópica utiliza estándares internos análogos al analito con átomos marcados isotópicamente (Deuterio). La masa del analito de interés se determinó por la relación entre las señales del analito/estándar, multiplicada por la masa del estándar deuterado añadido a la muestra (Wnoroski *et al.* 2008), la cual fue constante en cada muestra (**Tabla I**). Es importante mencionar que la concentración de los compuestos sin estándar deuterado, se calculó con el deuterado con similar factor de respuesta relativo ($p > 0.05$) (Martínez-Domínguez *en preparación*). La concentración en pg m^{-3} de los analitos en las $\text{PM}_{2.5}$ se calculó multiplicando la masa obtenida anteriormente, dividida por el volumen de aire muestreado (m^3) ajustado para cada muestra.

5.5 Contaminantes criterio y parámetros meteorológicos

Los valores horarios de los contaminantes criterio: CO, NO, NO₂, NO_x y $\text{PM}_{2.5}$ se obtuvieron de la Red Automática de Monitoreo Atmosférico (RAMA) (<http://www.aire.cdmx.gob.mx/default.php>). 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>). Ambas estaciones de colecta se encontraron en el mismo sitio de la toma de muestra de las $\text{PM}_{2.5}$. Se calculó mediana, cuartiles y los percentiles 5 y 95 de los datos horarios de los parámetros meteorológicos, en el intervalo de tiempo en que se colectaron las $\text{PM}_{2.5}$ con el TAG-CG-EM.

5.6 Análisis de datos

Se evaluó la distribución de los datos con la prueba de Shapiro-Wilks. Los resultados mostraron distribución no normal. Por ello, el análisis estadístico que se utilizó fue no paramétrico. Se aplicó la U de Mann-Whitney para comparar pares de medianas de las variables entre los dos años, mientras que la prueba Kruskal-Wallis se utilizó para comparar múltiples medianas. Se empleó la prueba de rangos ordenados de Spearman para obtener correlaciones entre las especies cuantificadas por el TAG-CG-EM, los contaminantes criterio y los parámetros meteorológicos. Para realizar las retrotrayectorias se utilizó 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 empleó para estimar la trayectoria regresiva de las masas de aire (<https://www.ready.noaa.gov/HYSPLIT.php>). Las retrotrayectorias se obtuvieron a 100, 200 y 500 m.s.n.m. con lapso de 6 h previas, 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. Por otra parte, con el programa WRPlot™ (versión 8.0.2) se generaron las rosas de vientos que ilustran tanto la dirección como la velocidad.

6 RESULTADOS

6.1 Parámetros analíticos de las curvas de calibración

Las curvas de calibración construidas con las áreas relativas a los HAP-F, mostraron correlaciones entre 0.937 (Indeno[1,2,3-*cd*]pireno) y 0.999 (Trifenileno). Excepto tres compuestos cuyos coeficientes de correlación fueron <0.900 (naftaleno, acenaftileno, acenafteno). 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. La correlación entre la respuesta y la concentración en las curvas de calibración instrumental fue lineal. Los límites de detección (LD) instrumentales (pg) oscilaron entre 1 (antraceno) y 13 (indeno[1,2,3-*cd*]pireno) en el caso de los HAP, mientras que para los oxi-HAP oscilaron entre 3 (antraquinona) y 20 (5,12-naftacenquinona). Así mismo, los límites de cuantificación (LC) se encontraron entre 2 y 45 pg para los mismos HAP, respectivamente y entre 10 y 66 pg para los mismos oxi-HAP, respectivamente. El benzo[*b*]fluoranteno mostró la mayor sensibilidad, mientras que el reno la menor.

6.2 HAP y quinonas en PM_{2.5} en mayo 2020, durante la pandemia por COVID-19

La **tabla II** presenta las concentraciones promedio, medianas y desviaciones estándar de los HAP y oxi-HAP en PM_{2.5} determinados del 2 al 23 de mayo 2020, así como las observadas en los periodos de acuerdo con las series de tiempo de las figuras 2 y 3, que sugirieron la presencia de no incendios (2-14) e incendios (15-23). El HAP más abundante fue fenantreno (356 pg m⁻³), mientras que el de menor concentración fue perileno (1 pg m⁻³). Concentraciones que fueron en promedio 62% menores a las reportadas por Martínez-Domínguez (2020), en noviembre del 2018. Aunque este mes pertenece a la época fría y no es directamente comparable, pertenece a la misma temporada de secas que mayo, ya que no se presentaron lluvias.

En el caso de las quinonas, la antraquinona (195 pg m⁻³) fue la de mayor concentración, mientras que 1-fenalenona (27 pg m⁻³) fue la de menor concentración. Concentraciones que fueron en promedio 30% menor a las reportadas por Martínez-Domínguez (2020).

Tabla II. Concentraciones de HAP y oxi-HAP mayo 2020. Se indican promedio, mediana y desviación estándar (DE) en pg m⁻³.

Compuesto	Periodo completo, 2 al 23			Periodo no incendios, 2 al 13			Periodo incendios 14 al 23		
	Promedio	Mediana	DE	Promedio	Mediana	DE	Promedio	Mediana	DE
Actil	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.
Acno	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.
Fno	116	95	93	100	93	62	156	102	139
Bfona	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.
9-Fnona	185	161	136	n.e.	n.e.	n.e.	185	161	136
Fen	439	356	351	116	103	91	521	445	345
Ant	65	60	22	53	54	12	76	70	24
2-MetAnt	210	132	194	90	81	69	357	304	198
1-MetAnt	139	71	151	49	34	50	186	123	165
4,5-MeFen	93	39	99	32	28	18	163	149	108

9-MetAnt	3	3	3	3	3	2	5	3	4
3,6-DiMeFen	18	18	8	21	20	7	12	13	7
1-Fenona	34	27	22	30	27	10	43	29	35
AntQona	227	195	138	170	165	88	277	234	154
Flt	116	76	122	61	56	45	160	97	145
9,10-DiMeFen	12	4	30	5	4	3	20	3	43
Ret	99	56	114	60	41	62	160	93	146
Pir	119	80	126	78	67	61	161	96	158
Trip	40	21	76	7	5	6	55	27	87
BaFno	4	4	3	4	4	3	5	4	3
BaA	27	22	22	24	21	18	30	22	26
Trif	16	12	16	14	12	9	21	14	24
Cris	34	27	27	27	22	19	43	30	31
CPcdP	14	10	14	16	13	12	10	3	16
Bzona	23	18	17	16	14	11	32	23	20
5-MeCris	2	2	2	1	1	1	3	2	2
7,12-DiMeBaA	4	4	2	3	3	2	5	5	2
BbF	44	32	38	49	31	45	39	34	30
BkF	37	27	31	26	21	24	41	33	33
BjF	42	36	30	37	32	25	46	40	32
BeP	66	55	50	63	56	46	69	54	57
BaP	76	47	64	50	38	44	101	105	70
Per	n.tds.	n.tds.	n.tds.	n.tds.	n.tds.	n.tds.	n.tds.	n.tds.	n.tds.
l123cdP	n.tds.	n.tds.	n.tds.	n.tds.	n.tds.	n.tds.	n.tds.	n.tds.	n.tds.
BghiP	n.tds.	n.tds.	n.tds.	n.tds.	n.tds.	n.tds.	n.tds.	n.tds.	n.tds.
Suma 4 HAP BMM*	739	572	621	157	113	129	733	666	496
Suma 5 HAP Canc.**	217	154	181	126	101	110	217	167	156
Suma 5 oxiHAP	469	402	314	143	139	111	423	360	230

n.e. – no encontrado; n.tds. - no termodesorbido; BMM – HAP de baja masa molecular (fenantreno, antraceno, fluoranteno y pireno), **Canc – HAP cancerígenos (benzo[a]antraceno, criseno, benzo[b]flouranteno, benzo[k]flouranteno y benzo[a]pireno).

6.2.1 Variación diaria

La **figura 2** muestra la serie de tiempo de los HAP y quinonas del 2 al 23 de mayo 2020. Se obtuvieron 284 observaciones válidas. A partir del 14 de mayo se observó un incremento en las concentraciones de HAP de baja masa molecular ($178\text{-}202\text{ g mol}^{-1}$) de hasta 1 orden de magnitud. En las **figuras 2 y 3** se aprecia el comportamiento del reteno, considerado un HAP marcador de la quema de biomasa suave (Ramdahl 1983). Las quinonas (**figura 3**) siguieron un patrón similar, no así los HAP cancerígenos (**figura 2**) de mayor masa molecular con similares concentraciones

durante toda la campaña de medición, sugiriendo que la quema de biomasa no fue su principal fuente de emisión.

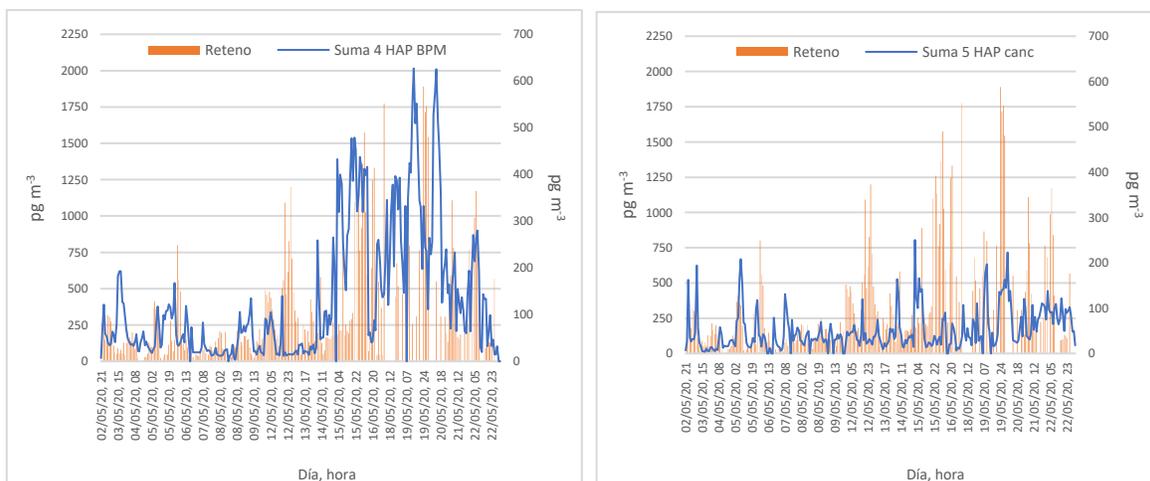


Figura 2. Serie de tiempo del 2 al 23 de mayo del 2020. **Izquierda** – suma de 4 HAP de baja masa molecular (azul) ($178-202 \text{ g mol}^{-1}$): (fenantreno, antraceno, fluoranteno y pireno) y reteno (naranja). **Derecha** – suma de 5 HAP cancerígenos (IARC 1989, 2010, 2012), de masa molecular $228-252 \text{ g mol}^{-1}$ (azul) (benzo[a]antraceno, criseno, benzo[b]flouranteno, benzo[k]flouranteno, benzo[a]pireno) y reteno (naranja).

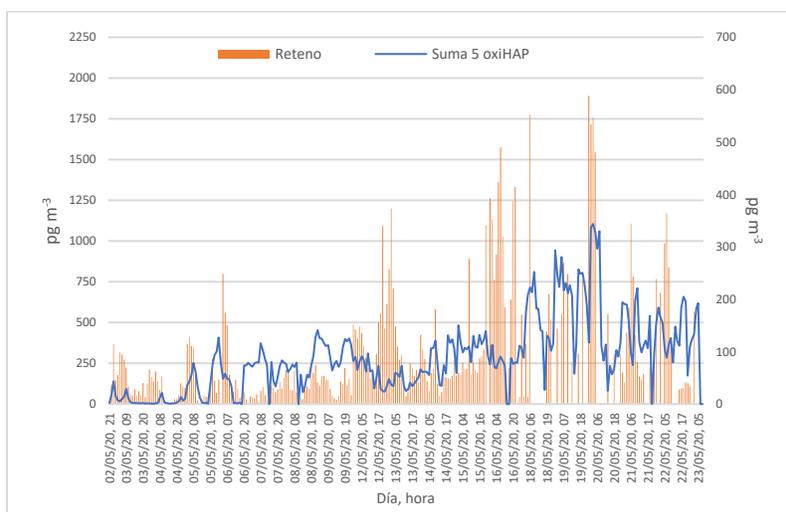


Figura 3. Serie de tiempo del 2 al 23 de mayo del 2020. Suma de 5 oxi-HAP (azul) ($180-258 \text{ g mol}^{-1}$): (benzofenona, 9-flourenona, 1- fenalenona, antraquinona, benzantrona) y reteno (naranja).

La **figura 4** ilustra la comparación de las concentraciones de HAP y oxi-HAP entre las temporadas de no incendios e incendios. La prueba de Kruskal-Wallis sugirió medianas diferentes para las sumas de los analitos ($p < 0.001$). Siendo las concentraciones en la temporada de incendios mayores entre 1.1 (Floureno) y 5.4 veces (Tripticeno) que en no incendios. Este mismo comportamiento se observó para la mayoría de los compuestos individuales ($p < 0.05$), excepto para 4,5-metilfenantreno, benzo[a]fluoreno, benzo[a]antraceno, 5-metilcriseno, trifenileno y perileno ($p > 0.05$). Caso opuesto se encontró para 9,10-dimetilfenantreno, 3,6-dimetilfenantreno y ciclopenta[ca]pireno siendo 1.3, 1.5 y

4.3 veces, respectivamente, más abundantes en temporada de no incendios que en incendios ($p < 0.05$).

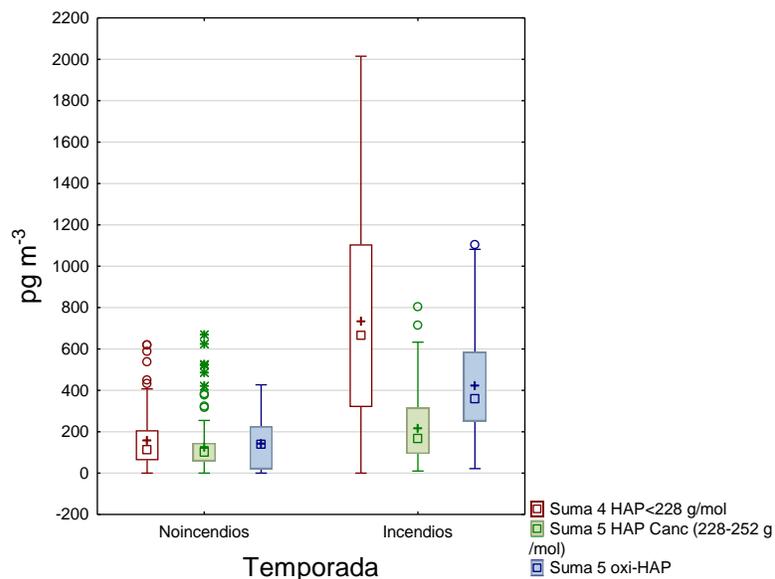


Figura 4. Concentraciones de la suma de 4 HAP de masa molecular 178-202 g mol⁻¹ (fenantreno, antraceno, fluoranteno y pireno), suma de 5 HAP cancerígenos (IARC 1989, 2010, 2012), de masa molecular 228-252 g mol⁻¹ (benzo[a]antraceno, criseno, benzo[b]flouranteno, benzo[k]flouranteno, benzo[a]pireno) y 5 oxi-HAP de masa molecular 180-258 g mol⁻¹ (benzofenona, 9-fluorenona, 1-fenalenona, antraquinona, benzantrona).

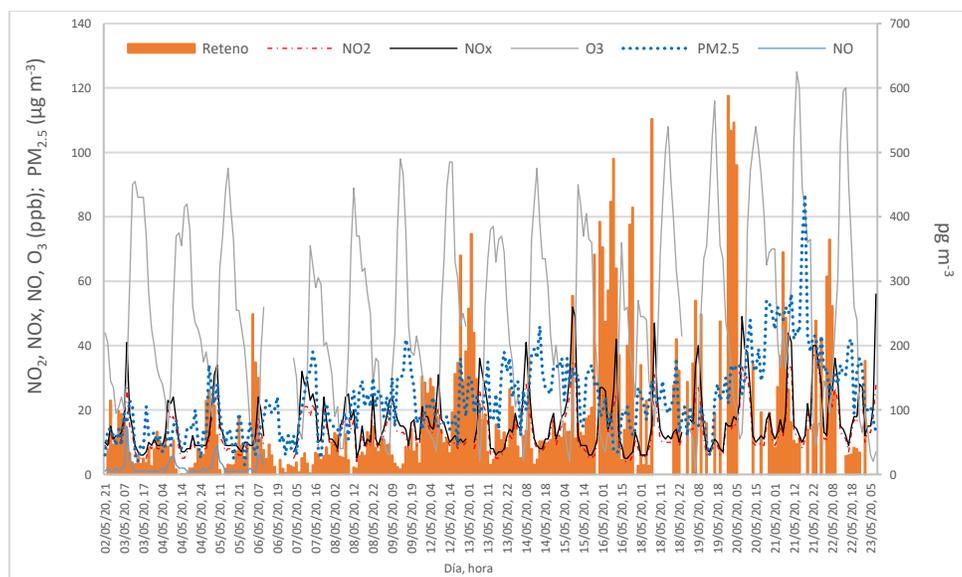


Figura 5. Serie de tiempo del 2 al 23 de mayo del 2020. Concentraciones de NO, NO₂ NO_x, O₃ en ppb. PM_{2.5} en µg m⁻³ y reteno en pg m⁻³.

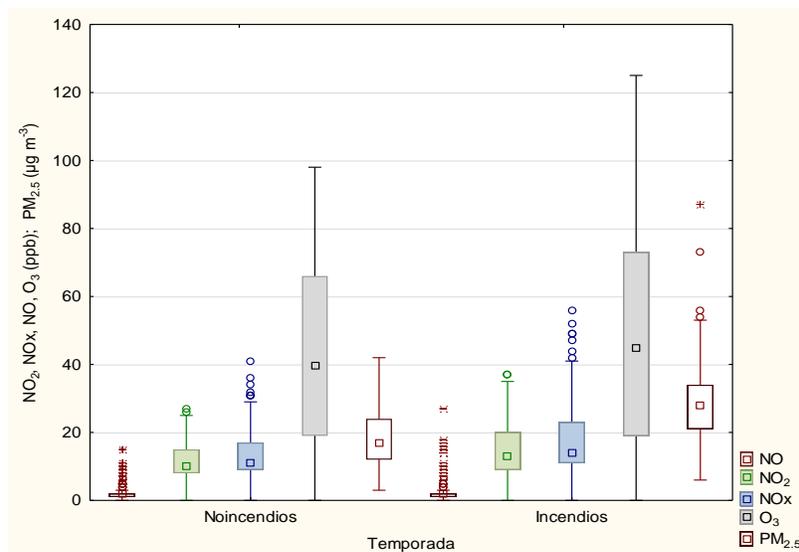


Figura 6. Comparación de NO, NO₂, NO_x y O₃ en ppb, y PM_{2.5} en µg m⁻³, entre las temporadas de no incendios (2 al 13 de mayo), vs. incendios (14 al 23 de mayo).

Las concentraciones de los contaminantes criterio entre las temporadas de incendios para NO₂, NO_x y PM_{2.5} fueron mayores que en no incendios ($p < 0.001$), mientras que para NO y O₃ fueron similares ($p > 0.05$).

6.2.2 Variación horaria

La **figura 7** muestra la distribución horaria de HAP, mientras que la **figura 8** de quinonas. Se detectaron sistemáticamente 27 de los 33 HAP analizados. La suma de los 4 HAP de baja masa molecular presentaron dos máximos en sus medianas, el primero alrededor de las 8:00 am y el segundo alrededor de las 17:00. Las medianas de la suma de HAP carcinógenos presentaron máximos entre 8:00 am y 10:00 am y entre 8:00 y 9:00 pm ($p < 0.001$). Este comportamiento corresponde a la circulación vehicular previamente observada por Amador-Muñoz *et al.* (2020a), pero con retardo de dos horas por la mañana con respecto a lo observado en 2018. Probablemente debido a la reducción de la movilidad asociada con el desarrollo de actividades de distinta índole a lo laboral.

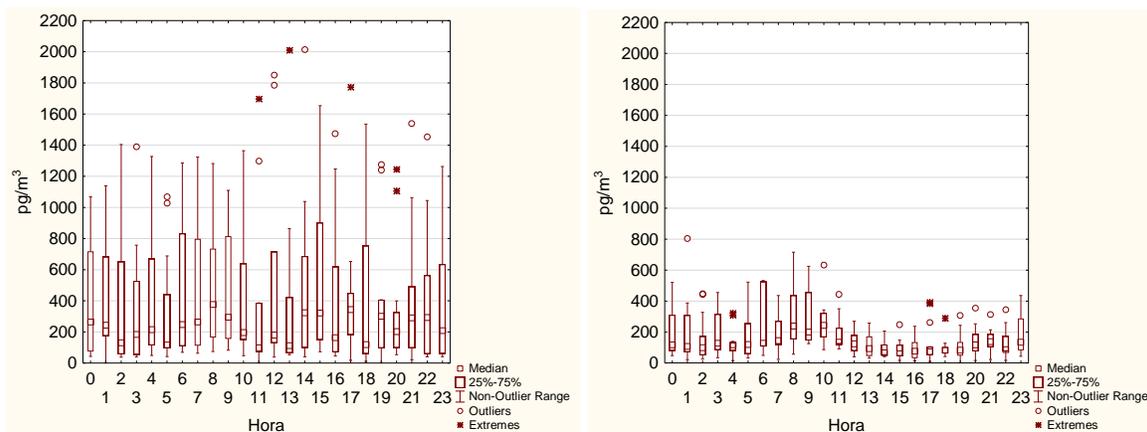


Figura 7. Distribución horaria de las medianas de: **izquierda** – suma de 4 HAP entre 178 y 202 g mol⁻¹ (fenantreno, antraceno, fluoranteno y pireno), KW, p no calculado y **derecha** – suma de 5 HAP cancerígenos entre 228 y 252 g mol⁻¹ (Benzo[a]antraceno, Criseno, Benzo[b]flouranteno, Benzo[k]flouranteno, Benzo[a]pireno) KW, $p < 0.001$.

Debido a que algunas quinonas son de origen primario y otras secundario (Fine *et al.* 2003, Jakober *et al.* 2007), se decidió mostrar su distribución horaria individualmente (**Figura 8**). Se detectaron sistemáticamente 5 de los 7 oxi-HAP analizados. Aunque se ha reportado que la 5,12-naftacenquinona y la 1,2-benzantroquinona tienden a absorberse en la fase particulada (Vione *et al.* 2004), no se encontraron en este estudio.

Mayor variabilidad diurna se observó de 0 h a 24 h para 9-fluorenona y antraquinona, lo que probablemente generó que sus medianas no mostraran diferencias significativas ($p > 0.05$). Por el contrario, menor variabilidad intra-horaria se observó para 1-fenalenona y benzantrona, mostrando máximos entre 6 h y 9 h (**Figura 8a**), para la primera y entre 8 h y 9 h para la segunda (**figura 8b**) ($p < 0.05$). Probablemente asociados con emisiones primarias de origen vehicular.

6.3 Fuentes de emisión

A diferencia de los HAP que se emiten directamente de los procesos de combustión, las fuentes de emisión de oxi-HAP en la atmósfera pueden ser tanto por emisión directa a través de procesos de combustión incompleta de una amplia variedad de materiales; así como por conversión atmosférica en la tropósfera de HAP (Albinet *et al.* 2007, Vu-Duc *et al.* 2007) u otras moléculas precursoras (Phouongphouang y Arey, 2003, Webb *et al.* 2006). Por ejemplo, algunas fuentes de emisión primaria son la combustión de residuos domésticos (Olson y Norris 2008, Sidhu *et al.* 2005) y de biomasa (Gullett *et al.* 2003) como la madera de pino (Fitzpatrick *et al.* 2007).

Se ha observado que la oxidación del antraceno y del fluoreno vía radical $\text{NO}_3\cdot$ durante la noche con el radical $\text{OH}\cdot$ durante el día (Vione *et al.* 2006) produce derivados secundarios como quinonas y nitroderivados. Las tasas entre oxi-HAP y su HAP precursor pueden proporcionar evidencia de las reacciones fotoquímicas sobre los HAP (Reisen y Arey 2005). Entre mayor sea la tasa, mayor es la degradación fotoquímica del HAP precursor. La relación antraquinona/antraceno fue ~ 3.5 veces mayor que el promedio de 2.7 reportado previamente en noviembre 2018 (Martínez-Domínguez 2020). Lo mismo ocurrió con la relación 9-fluorenona/fluoreno calculado en ~ 1.6 veces, donde previamente se reportó en 1.1. A pesar del decremento en las concentraciones de todos los analitos estudiados en mayo del 2020 (discutido más adelante), el incremento en la intensidad solar en la época seca caliente sugiere mayor fotooxidación de antraceno y fluoreno en mayo, que, en noviembre, con el consecuente incremento en la formación de antraquinona y 9-fluorenona, respectivamente. Se ha reportado que la 9,10 antraquinona se encuentra principalmente en la fase particulada del aerosol (Lee *et al.* 2015); mientras que los compuestos que tienen mayor presión de vapor ($< 202 \text{ g mol}^{-1}$) están principalmente distribuidos en la fase gaseosa. Las quinonas que contienen más de 4 anillos aromáticos tienen menor presión de vapor ($> 202 \text{ g mol}^{-1}$) como en el caso de la benzantrona.

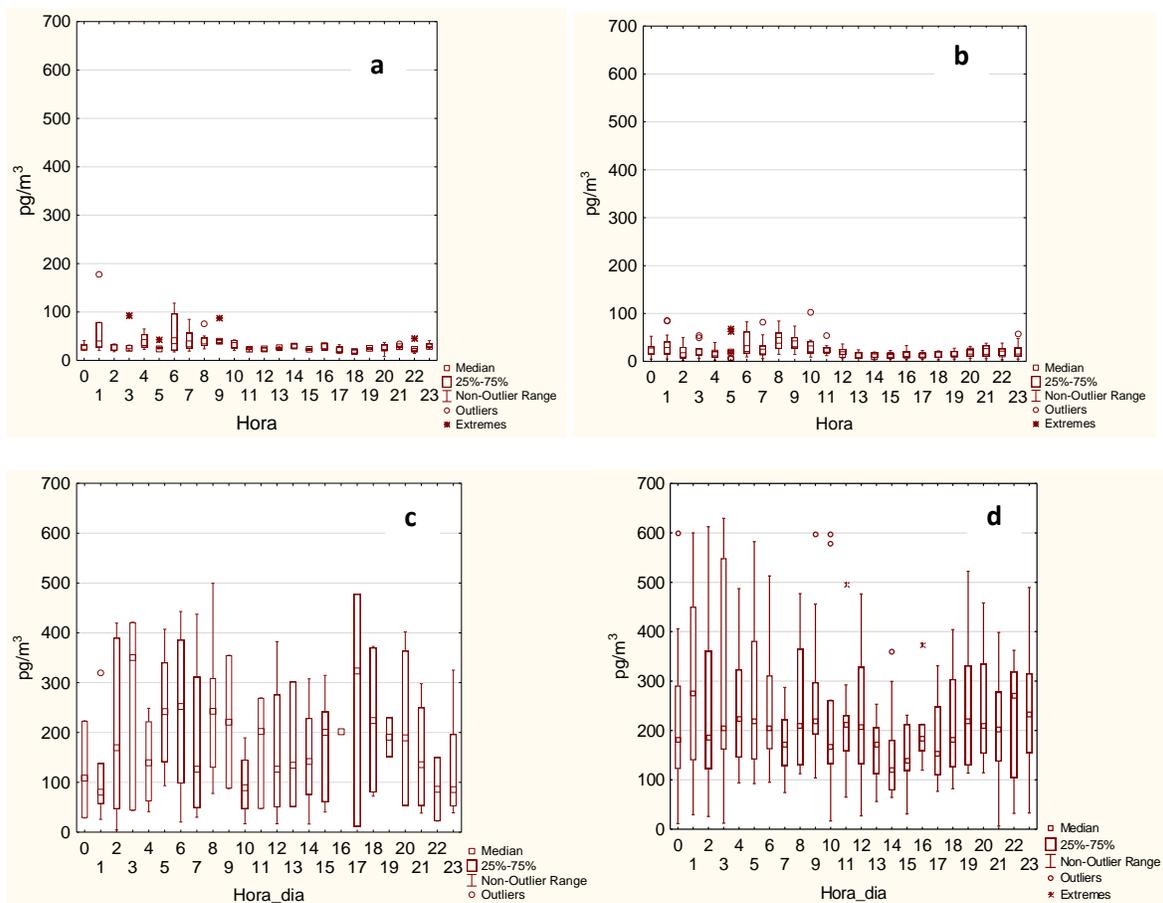
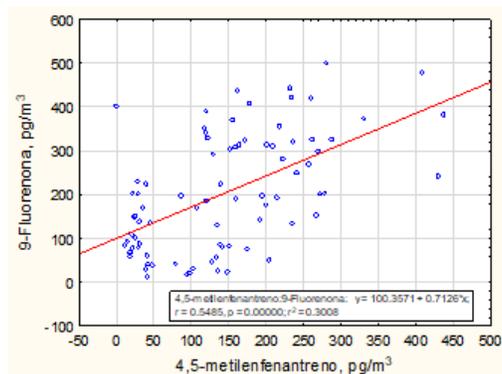


Figura 8. Distribución horaria de las medianas de quinonas: **(a)** 1-fenalenona (KW, $p < 0.05$), **(b)** – benzantrona (KW, $p < 0.001$), **(c)** – 9-fluorena (KW, $p = 0.98$); **(d)** – antraquinona (KW, $p = 0.87$).

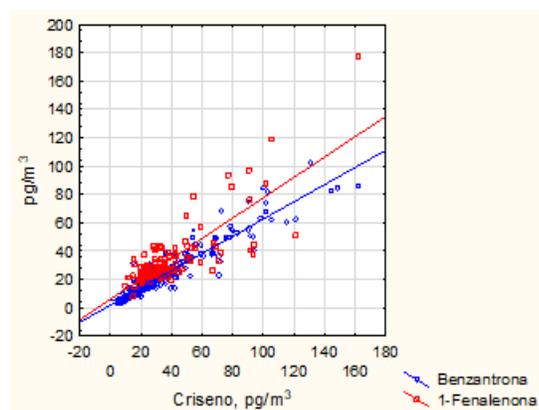
La **tabla III** muestra las correlaciones entre HAP, oxi-HAP y contaminantes criterio. La **figura 9** ilustra algunos ejemplos de asociaciones entre estos contaminantes. La 9-fluorena (180 g mol^{-1}) y la antraquinona (208 g mol^{-1}) mostraron correlaciones débiles ($R < 0.05$) con la mayoría de los HAP y contaminantes criterio. Por el contrario, la 1-fenalenona (180 g mol^{-1}) y la benzantrona (230 g mol^{-1}), mostraron fuertes correlaciones ($R > 0.5$), especialmente con los HAP cancerígenos producidos por combustión incompleta vehicular (Amador-Muñoz *et al.* 2020b) y por los NO_x , también relacionados con combustión de fuentes móviles. Lo que indica que éstas últimas probablemente provienen de la combustión incompleta de gasolina y diésel. Esto coincide con lo observado previamente por Martínez-Domínguez (2020). Por el contrario, las dos primeras quinonas no son contaminantes primarios emitidos por la combustión vehicular (Wang *et al.* 2011) sino que probablemente se forman en la atmósfera como productos de la oxidación, o bien, generados por otras fuentes distintas a los procesos de combustión vehiculares. La abundancia de 9-fluorena y antraquinona fue entre 6 y 7 veces mayor que 1-fenalenona y benzantrona, lo que sugiere que, si las quinonas son de origen secundario, entonces los procesos de formación tienen mayor impacto en la masa de las $\text{PM}_{2.5}$ que los compuestos de origen primario emitidos por procesos de combustión vehicular.

Tabla III. Correlaciones de Spearman entre oxi-HAP vs HAP y contaminantes criterio. En rojo se indican las correlaciones significativas ($p < 0.05$). Mientras que los valores remarcados indican las correlaciones ≥ 0.5 .

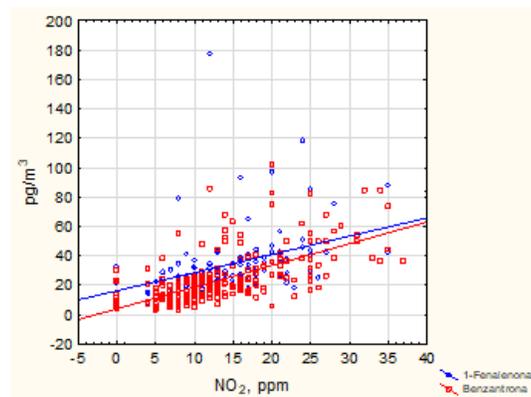
	9-Fnona	1-Fenona	AntQona	Bzona
Fno	0.054	0.201	0.139	0.348
9-Fnona	1.000	-0.287	0.339	0.072
Fen	0.118	0.108	-0.010	0.315
Ant	0.304	0.197	0.197	0.264
2-MeAnt	0.632	-0.225	0.434	0.101
1-MeAnt	0.469	-0.441	0.489	0.250
4,5-MeFen	0.522	0.040	0.505	0.525
9-MeAnt	0.055	0.115	0.072	0.191
3,6-DiMeFen	-0.426	-0.067	0.106	-0.247
1-Fenona	-0.287	1.000	0.197	0.651
AntQona	0.339	0.197	1.000	0.355
Flt	0.307	0.483	0.233	0.375
9,10-DiMeFen	-0.203	-0.206	-0.413	-0.086
Ret	0.329	0.184	0.049	0.446
Pir	0.365	0.616	0.312	0.356
Trip	0.440	0.324	0.577	0.376
Bafno	-0.216	0.487	0.086	0.593
BaA	-0.140	0.681	0.115	0.632
Trif	-0.508	0.686	-0.113	0.536
Cris	0.176	0.725	0.375	0.931
CPcdP	-0.623	0.593	-0.164	0.399
Bzona	0.072	0.651	0.355	1.000
5-MeCris	-0.218	0.174	0.199	0.465
7,12-DiMeBaA	0.164	-0.005	0.213	0.366
BbF	0.227	0.248	0.051	0.427
BkF	0.182	0.691	0.212	0.680
BjF	0.188	0.536	0.161	0.647
BeP	0.118	0.581	0.150	0.728
BaP	0.132	0.598	0.226	0.769
Per	-0.071	0.489	0.051	0.549
NO	0.057	0.342	0.046	0.455
NO ₂	-0.036	0.509	0.152	0.659
NO _x	-0.025	0.496	0.147	0.656
O ₃	-0.040	-0.377	-0.070	-0.238
PM2.5	-0.240	0.101	0.295	0.440
Suma 4 HAP < 228 g mol ⁻¹	0.134	0.382	0.330	0.387
Suma 5 HAP Canc (228-252 g mol ⁻¹)	0.159	0.665	0.220	0.806



4,5-MeFen vs 9-Fnona $y = 100.36 + 0.71x$; $r = 0.55$, $p = 0.00$; $r^2 = 0.30$



Cris vs Bzrona: $y = 1.9 + 0.61x$; $r = 0.95$, $p < 0.001$; $r^2 = 0.89$
Cris vs 1-Fenona: $y = 5.9 + 0.72x$; $r = 0.81$, $p < 0.001$; $r^2 = 0.65$



NO₂ vs 1-Fenona: $y = 16.2 + 1.2x$; $r = 0.37$, $p < 0.001$; $r^2 = 0.14$
NO₂ vs Bzona: $y = 4.1 + 1.5x$; $r = 0.63$, $p < 0.001$; $r^2 = 0.40$

Figura 9. Correlaciones de Spearman entre oxi-HAP, HAP y contaminantes criterio.

La **tabla IV** muestra las tasas de diagnóstico entre pares con similares propiedades fisicoquímicas empleadas para identificar fuentes de emisión (Ravindra *et al.* 2008). Amador-Muñoz *et al.* (2020a) 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. Los resultados sugieren que las principales fuentes de emisión de HAP a la atmósfera en el suroeste de la Ciudad de México durante mayo 2020 fueron las vehiculares principalmente por combustión de gasolina y la quema de biomasa.

Tabla IV. Tasas de diagnóstico entre marcadores de HAP para la identificación de fuentes. En rojo se muestran los valores que empatan con los valores de estudios previos

Relación de HAP	Mediana	Promedio ± DE	Tasa de referencia	Fuente de emisión sugerida	Referencia
$Ant/(Ant+Fen)$	0.17	0.23±0.21	<0.1	Fuentes de petróleo	Yunker <i>et al.</i> (2002)
$Fit/(Fit+Pir)$	0.42	0.39±0.17	>0.1 <0.5	Fuentes pirogénicas Emisiones de gasolina	Tobiszewski y Namieśnik (2012)
$BaA/(BaA+Cris)$	0.47	0.45±0.12	>0.5 <0.20	Emisiones de diesel Petrogénico	Tobiszewski y Namieśnik (2012)
$Ret/(Ret+Cris)$	0.69	0.65±0.21	0.20-0.35 >0.35 >0.45	Combustión gasolina Emisiones vehiculares Quema de biomasa	Amador-Muñoz <i>et al.</i> (2020a)
$Ret/(Ret+Trif)$	0.80	0.76±0.18	>0.65	Quema de biomasa	Amador-Muñoz <i>et al.</i> (2020a)

Las correlaciones para la mayoría de las asociaciones entre HAP y oxi-HAP con la temperatura, la humedad relativa y la velocidad del viento fueron, de no significativas a débiles ($R < 0.05$). En este sentido, las rosas de vientos y retro trayectorias se emplean ampliamente para ver el origen de los contaminantes, aunque estas últimas se emplean para identificar fuentes regionales (transporte a gran escala), dispersión y depósito de contaminantes.

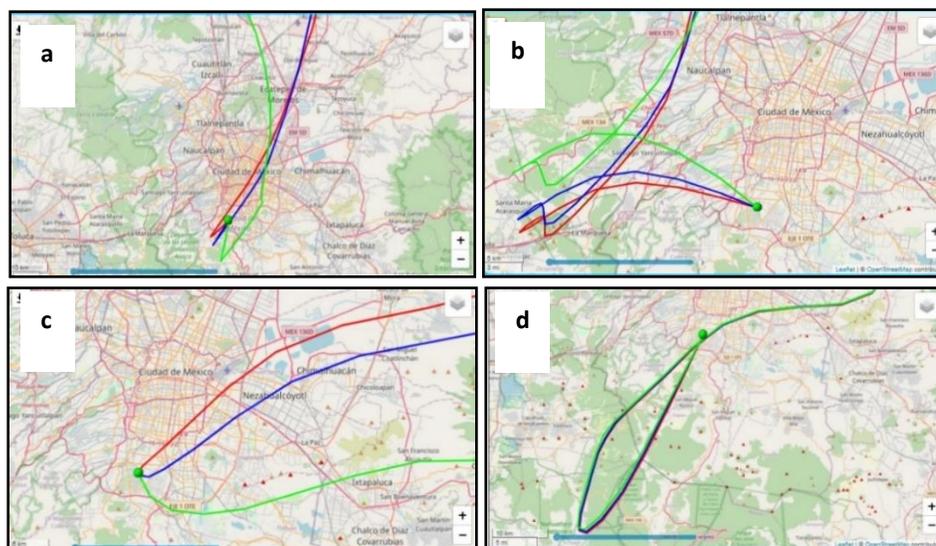


Figura 10. Retro trayectorias del 4 de mayo a las 8 h (a) y 20 h (b); y del 19 de mayo a las 8 h (c) y 20 h (d). A 100 m (línea verde), 200 m (línea azul) y 500 m (línea roja) con 6 h previas.

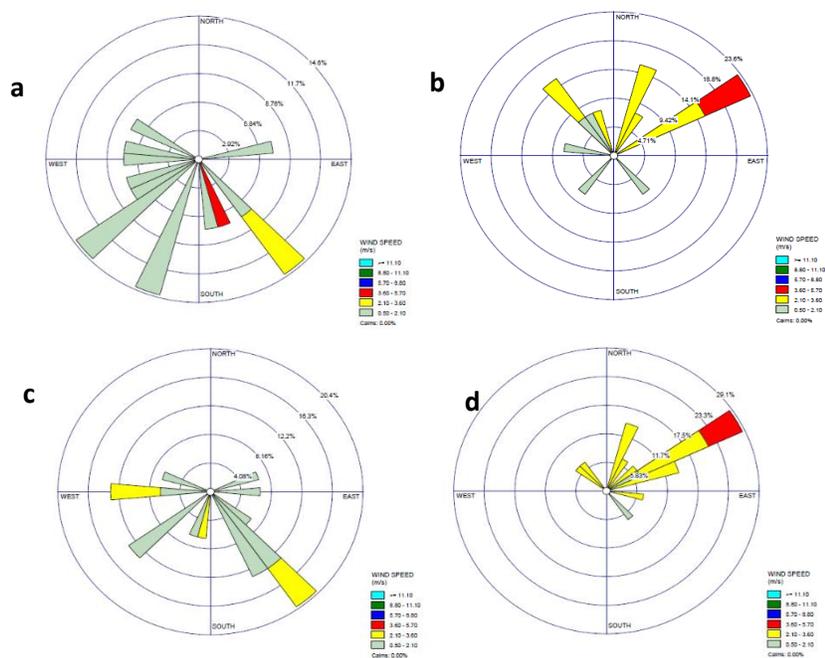


Figura 11. Rosas de vientos del 4 de mayo entre 2 h y 8 h (a) y entre 14 h y 20 h (b); y del 19 de mayo entre 2 h y 8 h (c) y entre 14 h y 20 h (d).

La **figura 10** muestra las retro trayectorias de los días 4 y 19 de mayo de 2020 a las 8:00 h y 20 h, seleccionadas por presentar altas concentraciones de HAP carcinógenos (**Figura 7**). Aunque las rosas del viento de la **figura 11** obtenidas con los datos de 6 h previas a las 8 h y 20 h, no coinciden con las rosas de viento durante la noche-mañana (2 am a 8 am) (a y c), sí coinciden con las rosas durante la tarde (2 a 8 pm) (b y d). En general, la principal aportación de contaminantes al sitio de muestreo proviene del norte-noreste de la Ciudad durante el día y del sur durante la noche

6.4 Evaluación del impacto de la calidad del aire por HAP y oxi-HAP debido a la restricción de la movilidad

En una campaña de muestreo previa llevada a cabo del 19 al 25 de mayo 2019 en el mismo sitio de medición que el presente trabajo, también se midieron HAP y oxi-HAP, entre otras especies orgánicas con el TAG-CG-EM. Aunque el análisis de datos aún está en proceso y no se han publicado, la información relacionada con HAP y oxi-HAP ya fue procesada para satisfacer los propósitos del presente estudio. Debido a que durante 2019 se presentó un evento inusual de alta contaminación por partículas y ozono provocado por incendios forestales provenientes del sur, Suroeste y Este del país (https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/541242/DOCUMENTO_14_MEDIDAS_NECESARIAS_vFINAL_2.pdf), sólo se consideraron los resultados de la primera semana (19-25 mayo 2019) sin influencia de los incendios y considerada periodo en condiciones “normales”. Con estos datos, se compararon las concentraciones de HAP y oxi-HAP determinados en 2020, únicamente considerando el periodo de no incendios (2-13 de mayo).

La **figura 12** compara las medianas de los HAP y oxi-HAP en $PM_{2.5}$ determinados en los periodos de no incendios de cada año. Del 19 al 25 de mayo 2019 y del 2 al 13 de mayo del 2020. La figura también ilustra el cambio porcentual de la concentración de 2019 a 2020. Todos los contaminantes

mostraron reducciones. Para los HAP oscilaron entre 44 y 93 %, con promedio en 68 ± 17 % mientras que para los oxi-HAP entre 52 y 99 %, con promedio en 77 ± 20 %.

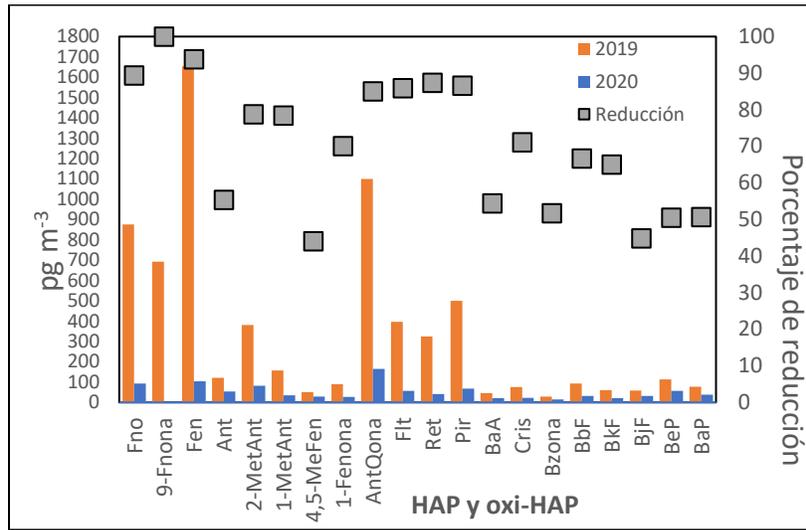


Figura 12. Medianas de las concentraciones de HAP y oxi-HAP en 2019 (2-13 de mayo, periodo normal) y 2020 (2-13 de mayo, periodo COVID-19) en los periodos de no incendios. Porcentajes de reducción en 2020 con respecto a 2019.

Las gráficas de la **figura 13** muestran la comparación de las concentraciones de las medianas de los HAP y oxi-HAP entre 2019 y 2020. En todas las variables, las concentraciones en 2020 fueron menores que en 2019 ($p < 0.002$) (1-fenalenona, $p < 0.03$).

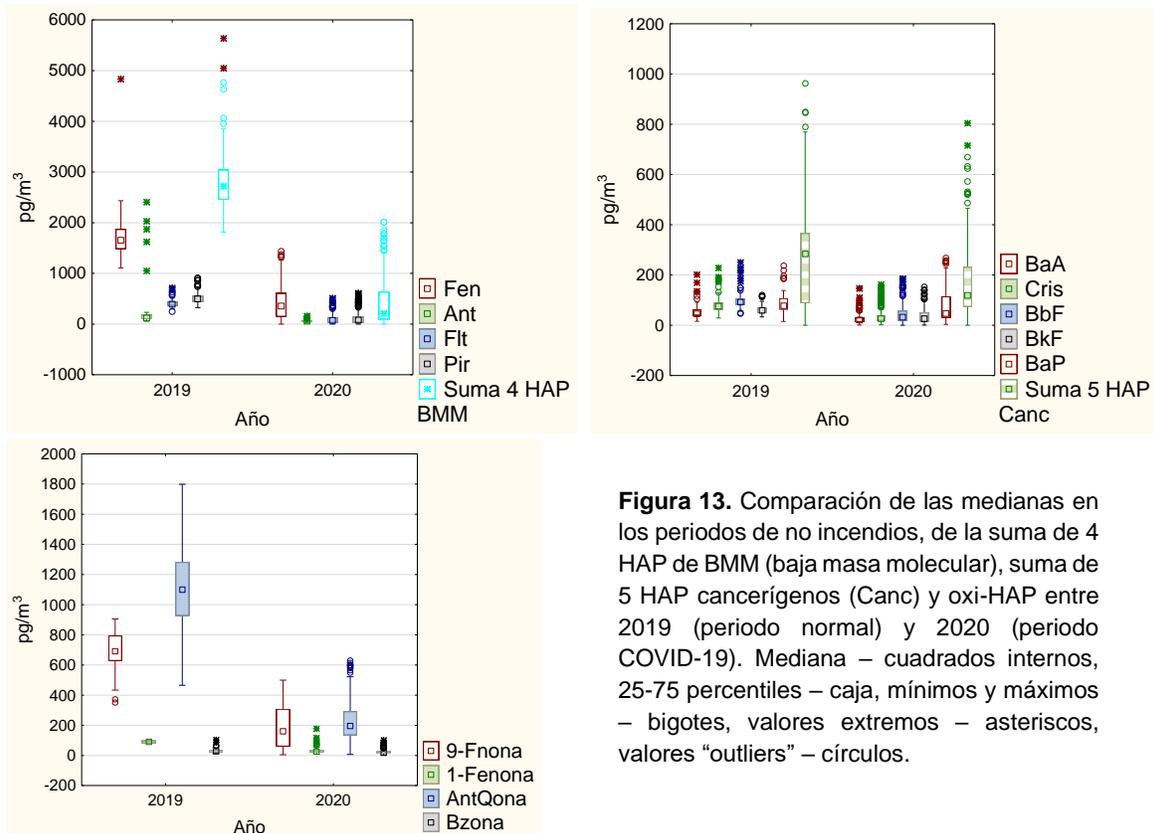


Figura 13. Comparación de las medianas en los periodos de no incendios, de la suma de 4 HAP de BMM (baja masa molecular), suma de 5 HAP cancerígenos (Canc) y oxi-HAP entre 2019 (periodo normal) y 2020 (periodo COVID-19). Mediana – cuadrados internos, 25-75 percentiles – caja, mínimos y máximos – bigotes, valores extremos – asteriscos, valores “outliers” – círculos.

Las medidas impuestas por los gobiernos para controlar y evitar la propagación del virus SARS COV-2 durante el periodo de distanciamiento y aislamiento incrementaron la calidad del aire, disminuyendo la concentración de HAP y quinonas considerados contaminantes orgánicos tóxicos no regulados. Estos resultados concuerdan con las reducciones reportadas de los contaminantes criterio, NO₂, SO₂, CO, PM_{2.5} y PM₁₀, no sólo en la ciudad de México (SEDEMA 2020a) sino para las 20 megaciudades del mundo (Fu *et al.* 2020). Reducciones directamente relacionadas con el decremento de las emisiones provocada por el confinamiento debido a la restricción de la movilidad ciudadana. Tanto en ciudades italianas (Coccia 2020) como en Wuhan (Liu *et al.* 2020) se observó que, a través del distanciamiento y aislamiento social, la contaminación del aire se vió impactada de manera positiva (Xiao *et al.* 2020). Por ejemplo, en Wuhan, los niveles de PM_{2.5} se redujeron en 44%, en Delhi 60% y en Mumbai en 34% (Sharma y Balyan, 2020) En la Ciudad de México el porcentaje de reducción del tráfico vehicular registrado fue 59%, 70% y 49%, en las fases de aislamiento y contingencia, por bloqueo de actividades no indispensables. (SEMOVI, 2020). La actividad y las emisiones reducidas de la industria y el sector de servicios también redujeron los niveles de contaminación del aire. Cada una de las ciudades incluidas tiene sistemas climáticos claramente diferentes que afectan la calidad del aire. La meteorología en la Ciudad de México está fuertemente influenciada por su gran altitud (SEDEMA 2020b). Las concentraciones promedio de PM_{2.5} fueron 20% más bajas. Las concentraciones promedio de NO₂ fueron 30% menores con respecto al 2019, mientras que las concentraciones promedio de CO fueron 39% más bajas en comparación con 2019 (Vega *et al.* 2021).

7 CONCLUSIONES

El desempeño instrumental mostró $r \geq 0.94$, con límites de detección entre 1 y 13 pg en scan completo. En mayo del 2020, durante en el periodo de la pandemia por COVID-19, se cuantificaron 27 HAP de 33 analizados, y 5 oxi-HAP de 7 analizados. La variación diaria de los HAP de bajo peso molecular (178-202 g mol⁻¹) y de los oxi-HAP siguieron el comportamiento del reteno, conocido marcador de quema de biomasa suave. La variación horaria de los HAP cancerígenos siguió el patrón de circulación vehicular, observado previamente durante noviembre 2018. La concentración de HAP (mediana) osciló entre 1 pg m⁻³ (perileno) y 356 pg m⁻³ (fenantreno). Las concentraciones más altas de HAP carcinogénicos se observaron durante dos periodos, diurno: 8:00-10:00 h y nocturno: 18:00-22:00 h.

Las principales fuentes de emisión de HAP a la atmósfera en el suroeste de la Ciudad de México durante mayo 2020 fueron fuentes vehiculares principalmente por combustión de gasolina y la quema de biomasa.

La concentración de oxi-HAP (mediana) varió entre 18 pg m⁻³ (benzantrona) y 195 pg m⁻³ (antraquinona). Los oxi-HAP más abundantes fueron antraquinona y 9 fluorenona. Los datos sugieren que la 1-fenalenona y la benzantrona se emitieron por la quema de combustible fósiles de origen vehicular. Por el contrario, la 9-fluorenona y la antraquinona además de ser emitidos por distinta fuente a la vehicular, probablemente se formaron en la atmósfera por oxidación vía radicales con NO₃[·] o bien vía con radicales OH[·]. Siendo sus concentraciones entre 6 y 7 veces más abundantes que las de 1-fenalenona y benzantrona.

La pandemia provocada por la COVID-19 provocó restricciones a la movilidad sin precedentes. Aunque el presente estudio no considera la influencia de la meteorología para saber con mayor precisión la contribución de la pandemia al decremento de los contaminantes analizados, se observó reducciones con respecto a mayo 2019 (en el mismo sitio y medidos con el mismo procedimiento). Los HAP redujeron entre 44 y 93 %, con promedio en 68±17% mientras que los oxi-HAP disminuyeron entre 52 y 99 %, con promedio en 77±20%. Este decremento también se observó para los contaminantes criterio primarios reportados para la Ciudad de México y las principales

megalópolis del mundo. El resultado fue tener mejor calidad del aire, a costa de la vida de millones de personas.

8 REFERENCIAS

- Albinet A., Leoz-Garziandia E., Budzinski H., Villenave E. (2007). Sampling precautions for the measurement of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air. *Atmospheric Environment* 41, 4988-4994.
- 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. y Guzmán-Rincón J. (2010). Solvent extracted organic matter and polycyclic aromatic hydrocarbons distributed in size-segregated airborne particles in a zone of México City: seasonal behavior and human exposure. *Atmospheric Environment* 44, 122–130.
- Amador-Muñoz O., Villalobos-Pietrini R., Miranda J., Vera 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., Martínez-Domínguez Y.M., Gómez-Arroyo S. Peralta O. (2020a). 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.
- Amador-Muñoz O., Martínez-Domínguez Y. M., Reyes-Gutiérrez J. A., Franco-Hernández A. I. (2020b). Caso de estudio: Análisis de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP) en PM_{2.5}. Resultados de la campaña EQAA1, 2018. Informe anual, Calidad del aire 2018, Ciudad de México. Dirección General de Calidad del Aire, Dirección de Monitoreo de Calidad del Aire. 118-126.
- Amador-Muñoz O.R, González-Ramírez A.E., Villalobos-Pietrini R. (2022). Polycyclic aromatic hydrocarbons in PM_{2.5} in the metropolitan zone of Mexico Valley: Impact of air quality management programmes. *Urban Climate* 42, 101096.
- Arey J., Obermeyer G., Aschmann S.M., Chattopadhyay S., Cusick R.D. Atkinson R. (2009). Dicarbonyl Products of the OH Radical-Initiated Reaction of a Series of Aromatic Hydrocarbons. *Environmental Science & Technology* 43 (3), 683-689.
- Astrup H. (2010). Ambient air pollution and adverse health effects. *Procedia Social Behavioral Sciences* 2, 7333-7338
- Baldwin R., Di Mauro B. (2020). Economics in the Time of COVID-19. *Centre for Economic Policy Research Press*, London
- Beirle S., Platt U., Wenig M., Wagner T. (2003). Weekly cycle of NO₂ by GOME measurements: A signature of anthropogenic sources. *Atmospheric Chemistry and Physics* 3(6), 2225–2232.
- Beelen R., Hoek G., Van der Brandt P.A., Goldbohm R.A., Fischer P., Schouten L.J., Armstrong B., Brunekreef B. (2008). Long term exposure to traffic-related air pollution and lung cancer risk. *Epidemiology* 19,702-10.
- 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
- 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.
- 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.
- Coccia M. (2020). Factors determining the diffusion of COVID-19 and suggested strategy to prevent future accelerated viral infectivity similar to COVID. *Science of the Total Environment* 138474. Online, ahead of print
- Crutzen P.J., Andreae M.O. (1990) Biomass burning in the tropics: impact on atmospheric chemistry and biogeochemical cycles. *Science* 250, 1669–1678.
- Díaz-Torres J.J., Hernández-Mena L., Murillo-Tovar M.A., León-Becerril E., López-López A., Suárez-Plascencia C., Aviña-Rodríguez E., Barradas-Gimate, A., Ojeda-Castillo V. (2017). Assessment of the modulation effect of rainfall on the solar radiation availability at the earth's surface. *Meteorological Applications* 24,180–190.
- Eeftens M., Hoek G., Gruzjeva O., Molter A., Agius R., Beelen R., Brunekreef, B., Custovic A., Cyrys J., Fuertes E., Heinrich J., Hoffmann B., Hoogh K., Jedynska A., Keuken M., Klümper C., Kooter I., Krämer U., Korek M.,

- Gehring U. (2014). Elemental composition of particulate matter and the association with lung function. *Epidemiology* 25,648- 57.
- Environmental Protection Agency (EPA). (1996). Sampling of ambient air for total suspended particulate matter (SPM). Compendium of methods for the determination of inorganic compounds in ambient air. EPA-454/R98-004.
- Fernández-Bremauntz A.A., Ashmore. (1995). M.R. Exposure of commuters to carbon monoxide in Mexico City—I. Measurement of in-vehicle concentrations. *Atmospheric Environment* 29, 525–532.
- 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.
- Fitzpatrick E.M., Ross A.B., Bates J., Andrews G., Jones J.M., Phylaktou H., Pourkashanian M., Williams A., (2007). Emission of oxygenated species from the combustion of pine wood and its relation to soot formation. *Process Safety and Environmental Protection* 85, 430-440.
- Forster P.M., Forster H.I., Evans MJ, Gidden M.J., Jones C.D., Keller C.A., Lamboll R.D., Quéré C.L., Rogelj, J, Rosen, D, Schleussner, C-F, Richardson, TB, Smith, CJ, Turnock, ST. 2020. Current and future global climate impacts resulting from COVID-19. *Nature Climate Change* 10: 913–919.
- Fu, F. Purvis-Roberts, K.L. y Williams B. (2020). Impact of the COVID-19 Pandemic Lockdown on Air Pollution in 20 Major Cities around the World. *Atmosphere* 11, 1189.
- Furton K.G.G., Pentzke (1998). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. In Chromatographic Analysis of Environmental and Food Toxicants, Editor Takayuki Shibamoto, Marcel Dekker Inc, Nueva York.
- Gullett B.K., Touati A. y 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.
- Hallquist M., Wenger J.C., Baltensperger U., Rudich Y., Simpson D., Clayes M., Dommen J., Donahue N.M., George C., Goldstein A.H., Hamilton J.F., Herrmann H., Hoffmann T., Inuma Y., Jang M., Jenkin M.E., Jimenez J.L., Kindel-Scharr A., Maenhaut W., McFiggans G., Mentel Th.F., Monod A., Prévôt A.S.H., Seinfeld J.H., Surratt J.D., 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.
- Hernández-Paniagua I.Y., Valdez S.I, Almanza V., Rivera-Cárdenas C., Grutter M.I, Stremme W., García-Reynoso A., Ruiz-Suárez L.G. (2021). Impact of the COVID-19 Lockdown on Air Quality and Resulting Public Health Benefits in the Mexico City Metropolitan Area. *Frontiers in Public Health* 9, 296-2565.
- Hayakawa K., Onoda Y., Tachikawa C., Hosoi S., Yoshita M., Chung S., Kizu R., Toriba A., Kameda T. y 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.
- Howard, P.H. y Meylan, W.M., (1997). Handbook of physical properties of organic chemicals. CRC/Lewis Publishers, Boca Raton, FL.
- Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI). (2020a). Estimación oportuna del producto interno bruto en México durante el primer trimestre de 2020 (cifras desestacionalizadas). Comunicado de prensa núm. 195/20 30 de abril de 2020. Recuperado en: https://www.inegi.org.mx/contenidos/saladeprensa/boletines/2020/pib_eo/pib_eo20_20_04.pdf
- Iwamoto N., Sumi D., Ishii T., Uchida K., Cho A., Froines J., Kumagai Y. (2007). Chemical knockdown of proteintyrosine phosphatase 1B by 1,2-Naphthoquinone through covalent modification causes persistent transactivation of epidermal growth factor receptor. *Journal of biological chemistry* 282, 33396-33404.
- 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.
- 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.
- 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 filterbased techniques. *Aerosol Science and Technology* 44, 141-151.
- 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.
- Liu Y., Ning Z., Chen Y., Guo M., Liu Y., Gali N.K. (2020). Aerodynamic characteristics and RNA concentration of SARS-CoV-2 aerosol in Wuhan Hospitals during COVID-19 outbreak. Pr. BioRxiv preprint.

- Lu H., Stratton C.W., Tang Y.W. (2020). Outbreak of pneumonia of unknown etiology in Wuhan China: the mystery and the miracle. *Journal of Medical Virology* 92,401-2.
- Madrigano J., Baccarelli A., Mittleman M., Wright R.O., Sparrow D., Vokonas S., Tarantini L., Schwartz J. (2011). Prolonged exposure to particulate pollution, genes associated with glutathione pathways, and DNA methylation in a cohort of older men. *Environmental Health Perspectives* 119, 977-82. doi:10.1289/ehp.100277.
- Martínez-Domínguez Y.M. (2020). Especiación química del aerosol orgánico con alta resolución temporal (TAG-CG-EM). Tesis de Maestría, Centro de Ciencias de la Atmósfera, UNAM. p. 77-110.
- Martínez E., Díaz de Mera Y. (2004). Contaminación atmosférica. Universidad de Castilla-La Mancha. 13.
- Mastandrea C, Chichizola C, Ludueña B, Sánchez H, Álvarez H y Gutiérrez A. (2005). Hidrocarburos aromáticos policíclicos. Riesgos para la salud y marcadores Biológicos. *Acta Bioquímica Clínica Latinoamericana* 39, 27-36.
- 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.
- 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.
- Olson, D.A., Norris, G.A. (2008). Chemical characterization of ambient particulate matter near the World Trade Center: source apportionment using organic and inorganic source markers. *Atmospheric Environment* 42, 7310-7315.
- 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.
- 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.
- Phousongphouang, P.T., Arey, J., 2003. Sources of the atmospheric contaminants, 2-nitrobenzanthrone and 3-nitrobenzanthrone. *Atmospheric Environment* 37, 3189-3199
- Pratt K.A., Prather K.A. (2012), Mass spectrometry of atmospheric aerosols—Recent developments and applications. Part I: Off-line mass spectrometry techniques. *Mass Spectrometry Reviews* 31: 1-16.
- Paulot F., Crouse J.D., Kjaergaard H.G., Kroll J.H., Seinfeld J.H. y Wennberg P.O. (2009). Isoprene photooxidation: new insights into the production of acids and organic nitrates, *Atmospheric Chemistry and Physics* 9, 1479–1501.
- Putaud, J.P., Van Dingenen R., Dell'Acqua A., Raes F., Matta E., Decesari S., Facchini M.C., Fuzzi S. (2014). Size-segregated aerosol mass closure and chemical composition in Monte Cimone (I) during MINATROC. *Atmospheric Chemistry and Physics* 4, 889–902.
- Ramdahl T. (1983). Retene – a molecular marker of wood combustion in ambient air. *Nature*. 306, 580-582.
- 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.
- Ren L., Wang Y., Wu Z., Xiang Z.C., Guo L., Xu T., Jiang Y., Xiong Y., Li Y.L, Li X.W., Li H., Fan G.H, Gu X.Y., Xiao Y., Gao H., Xu J.Y., Yang F., Wang X.M., Wu C., Chen L., Liu Y.W., Liu B., Yang J., Wang X.R, Dong J., Li L., Huang C.L., Zhao J.P., Hu, Y., Cheng Z.S., Liu L.L., Qian Z.H., Qin C., Jin Q., Cao B., Wang J.W. (2020). Identification of a novel coronavirus causing severe pneumonia in human: a descriptive study. *Chinese Medical Journal* 133, 015-1024.
- Richter H., 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.
- 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.
- 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.
- Secretaría de movilidad. Mexico. (SEMOVI) (2020). <https://www.semovi.cdmx.gob.mx/tramites-y-servicios/transparencia/preguntas-frecuentes/preguntas-frecuentes-covid-19/movilidad-durante-la-emergencia-sanitaria-covid-19>.
- Secretaría del Medio Ambiente de la Ciudad de México (SEDEMA). (2015). 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. 67-69
- Secretaría del Medio Ambiente de la Ciudad de México (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.
- Secretaría del Medio Ambiente de la Ciudad de México (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.
- Secretaría del Medio Ambiente de la Ciudad de México (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.
- Secretaría del Medio Ambiente de la Ciudad de México (SEDEMA). (2020a). Bases de datos - Red Automática de Monitoreo Atmosférico (RAMA). Año 2019. Dirección General de Calidad del Aire. <http://www.aire.cdmx.gob.mx/default.php?opc=%27aKBhnmM=%27pdf>
- Secretaría del Medio Ambiente de la Ciudad de México (SEDEMA). (2020b). Calidad del aire en la Ciudad de México, Informe 2018. Dirección General de Calidad del Aire, Dirección de Monitoreo de Calidad del Aire. P. 118-125. <http://www.aire.cdmx.gob.mx/descargas/publicaciones/informe-anual-calidad-del-aire-2018.pdf>
- Secretaría de Salud de México (SSA). (2020a). Aviso Epidemiológico - Casos de infección respiratoria asociados a Coronavirus (COVID19). <https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/544683/UIES-APV-Pandemia-COVID19-SARSCoV2-v-08-31Mar2020.pdf>; 2020 [consultada el 1 de mayo de 2020].
- Secretaría de Salud de México (SSA). (2020b), Técnico Diario Nuevo Coronavirus en el Comunicado Mundo (COVID-19). <https://www.gob.mx/salud/documentos/coronavirus-covid-19-comunicado-tecnico-diario-238449>; 2020 [consultada el 1 de mayo de 2020].
- Secretaría de Salud de México (SSA). (2020c), Casos Confirmados a enfermedad por COVID-19. <https://www.gob.mx/salud/documentos/coronavirus-covid-19-comunicado-tecnico-diario-238449>; 2020 [consultada el 1 de mayo de 2020]. 24 SSA, Comunicado inicia la fase 3 por Covid-19. <https://coronavirus.gob.mx/2020/04/21/inicia-lafase-3-por-covid-19/>; 2020 [consultada el 1 de mayo de 2020].
- Stellman J., McCan M. (1998). Hidrocarburos poliaromáticos. En: Enciclopedia de Salud y Seguridad en el Trabajo. 3ª edición. Madrid: Organización Internacional del Trabajo. Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales. *Subdirección General de Publicaciones*, 310-319.
- 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
- Seinfeld J.H., Pandis S.N. (2006). Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change, 2da ed. John Wiley & Sons, Inc. Nueva York.
- Seinfeld J.H., Pandis S.N. (2006). Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change. Second edition. Hoboken, NJ: Wiley-Interscience Publication.
- Sidhu S., Gullett B., Striebich R., Klosterman J., Contreras J., DeVito M. (2005). Endocrine disrupting chemical emissions from combustion sources: diesel particulate emissions and domestic waste open burn emissions. *Atmospheric Environment* 39, 801-811.
- 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.
- Tobiszewski M., Namiesnik J. (2012). PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environmental Pollution* 162, 110-119.
- Valle-Hernández B.L., Mugica-Álvarez V., Salinas-Talavera E., Amador-Muñoz O., Murillo-Tovar M.A., VillalobosPietrini R., De Vizcaya-Ruiz A. (2010). Temporal variation of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in PM10 and PM2.5 collected in Northern México City. *Science of the total Environment* 408, 5429-5438.

- Van Donkelaar A., Martin R., Brauer M., Boys B. (2000). Use of satellite observations for long-term exposure assessment of global concentrations of fine particulate matter. *Environmental Health Perspectives* 123,135-143.
- 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. *Journal Air and Waste Management Association* 17, 1-9.
- 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.
- Vega E., Namdeo A., Bramwell L., Miquelajauregui Y., Resendiz-Martinez C.G., Jaimes-Palomerad M., Luna-Falfan F., Terrazas-Ahumada A., Maji K.J., Entwistle J., NúñezEnríquez J.C., Mejia J.M., Portas A., Hayes L., McNally R. (2021). Changes in air quality in Mexico City, London and Delhi in response to various stages and levels of lockdowns and easing of restrictions during COVID-19 pandemic. *Environmental Pollution* 285, 117664
- Venter Z.S., Aunan K., Chowdhury S., Lelieveld, J. (2020). COVID-19 lockdowns cause global air pollution declines. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 117(32), 18984–18990.
- 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.
- Vu-Duc, T., Huynh, C.K., Binet, S., (2007). Laboratory generated bitumen fumes under standardized conditions. Clean-up scheme and ion trap GCeMS analysis of VOC, semi-volatile and particulate PAH and PASH. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene* 4, 245-248.
- Wang W., Jariyasopit N., Schrlau J.S., Jia Y., Tao S., Yu T.W., Dashwood R.H., Zhang W., Wang X., Massey-Simonich S. (2011). Concentration and Photochemistry of PAHs, NPAHs and OPAHs and Toxicity of PM2.5 during the Beijing Olympic Games. *Environmental Science & Technology* 45, 6887–6895.
- Webb, P.J., Hamilton, J.F., Lewis, A.C., Wirtz, K. (2006). Formation of oxygenated polycyclic aromatic compounds in aerosol from the photo-oxidation of o-tolualdehyde. *Polycyclic Aromatic Compounds* 26, 237-252.
- Wilhelm M., Ghosh J.K., Su J., Cockburn M., Jerrett M., Ritz B. (2011). Traffic-based air toxics and preterm birth: a population-based case-control study in Los Angeles County, California. *Environmental Health* 10, 89.
- 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.
- World Health Organization (WHO). (2020a). Statement on the second meeting of the International Health Regulations (2005) Emergency Committee regarding the outbreak of novel coronavirus (2019-nCoV). [https://www.who.int/news/item/30-01-2020-statement-on-the-second-meeting-of-the-international-health-regulations-\(2005\)-emergency-committee-regarding-the-outbreak-of-novel-coronavirus-\(2019-ncov\)](https://www.who.int/news/item/30-01-2020-statement-on-the-second-meeting-of-the-international-health-regulations-(2005)-emergency-committee-regarding-the-outbreak-of-novel-coronavirus-(2019-ncov)). [consultada el 8 de mayo de 2020].
- World Health Organization (WHO). (2020b). Protocolo de investigación de los primeros casos y sus contactos directos (FFX) de la enfermedad por Coronavirus 2019 (COVID-19), https://www.who.int/docs/default-source/coronaviruse/covid-19-master-ffx-protocol-v2-spweb.pdf?sfvrsn=7ad940f_8; 2020 [consultada el 8 de mayo de 2020].
- Xiao W., Nethery R.C., Sabath M.B., Braun D. y Dominici F. (2020). Exposure to air pollution and COVID-19 mortality in the United States: A nationwide cross-sectional study. *medRxiv* preprint.
- Xue W. y Warshawsky D. (2005). Metabolic activation of polycyclic and heterocyclic aromatic hydrocarbons and DNA damage: A review. *Toxicology and Applied Pharmacology* 206, 73–93.
- Yang F., Tan J., Zhao Q., Du Z., He K., Ma Y., Duan F., Chen G., Zhao Q. (2011). Characteristics of PM2.5 speciation in representative megacities and across China. *Atmospheric Chemistry and Physics* 11, 5207–5219.
- Yu, J., Garfinkel, A.B., Wolfner, M.F. (2002). Interaction of the essential Drosophila nuclear protein YA with P0/AP3 in the cytoplasm and in vitro: implications for developmental regulation of YA's subcellular location. *Developmental Biology* 244, 429-431.
- Yue Z., Matthew P. (2004). Fraser, Polar organic compounds measured in fine particulate matter during TexAQS 2000. *Atmospheric Environment* 38, 3253-3261.

Yunker M.B., Macdonald R.W, Vingarzan R., Mitchell R.H., Goyette D., Sylvestre S. (2002). PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry* 33, 489-515,

Zhang 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., Shiono A., 138 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.