



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA

ESPECIACIÓN QUÍMICA DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES EN AIRE AMBIENTE EN UN SITIO RECEPTOR DE CONTAMINANTES DE LA CIUDAD DE MÉXICO

TESIS

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS DE LA TIERRA**

PRESENTA:

ING. JORGE LUIS PALMA JAIMES

TUTOR PRINCIPAL

DR. OMAR AMADOR MUÑOZ

INSTITUTO DE CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA Y CAMBIO CLIMÁTICO, UNAM

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX., ENERO 2024



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

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

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'J. Palma Jaimes', written in a cursive style.

Ing. Jorge Luis Palma Jaimes

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Dr. Ricardo Torres Jardón

VOCAL: Dra. Rocío García Martínez

SECRETARIO: Dr. Omar Amador Muñoz

1° SUPLENTE: Dr. Wolfgang Stremme

2° SUPLENTE: Dra. Violeta Mugica Álvarez

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 Universidad Nacional Autónoma de México

TUTOR DEL PROYECTO DE INVESTIGACIÓN:



Dr. Omar Amador Muñoz

SUSTENTANTE:



Ing. Jorge Luis Palma Jaimes

AGRADECIMIENTOS

Académicos

- Al Dr. Omar Amador Muñoz por permitirme ser parte de su equipo de trabajo y dirigir mi tesis, por compartir sus conocimientos constantemente y permitir el desarrollo del trabajo en el Laboratorio de Especiación Química de Aerosoles Orgánicos Atmosféricos del Instituto de Ciencias de la Atmósfera y Cambio Climático de la UNAM.
- A Abraham Josele Lara Vázquez por su apoyo técnico en el mantenimiento e instalación de la instrumentación analítica requerida para llevar a cabo este trabajo.
- Al M. en B. Saúl Armendáriz Sánchez por las facilidades otorgadas para la consulta del material bibliográfico utilizado en este trabajo.
- Al Lic. Higicel Domínguez Vargas por el apoyo técnico en el mantenimiento y actualización de la infraestructura de cómputo y de la red utilizada en este trabajo.
- A mi comité de evaluación integrado por la Dra. Violeta Mugica Álvarez y Dr. Ricardo Torres Jardón, por sus comentarios para enriquecer el estudio.
- Al jurado asignado: Dr. Ricardo Torres Jardón, Dra. Rocío García Martínez, Dr. Omar Amador Muñoz, Dr. Wolfgang Stremme y Dra. Violeta Mugica Álvarez, por la revisión y comentarios que contribuyeron notablemente a mejorar la presentación de la tesis.
- A la M. en C. Maribel Hernández Camarillo, Dra. Margarita Isabel Palacios Arreola, Dr. Pawel K. Misztal y Dra. Abigail R. Koss por compartir sus conocimientos y el asesoramiento en el uso del PTR-ToF-MS.
- A la M. en C. Maribel Hernández Camarillo, Dr. Pawel K. Misztal y Dr. Alfonso Enrique Hernández López por su apoyo en la verificación y análisis estadístico de los datos obtenidos en el proyecto.

Institucionales

- Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías por la beca otorgada No. 1143260, para llevar a cabo mis estudios de Maestría en Ciencias de la Tierra.
- Al proyecto CONAHCyT – Infraestructura, No. 300618, por el financiamiento para fortalecer la infraestructura del Laboratorio utilizada en este estudio.
- A la Red Automática de Monitoreo Atmosférico (RAMA) y a la Red Universitaria de Observatorios Atmosféricos (RUOA) por la información aportada de datos meteorológicos y contaminantes criterio.

Personales

- A Mitzi Jessica Valencia Hernández, por su amor y apoyo incondicional, por motivarme e impulsarme siempre a alcanzar mis metas, y por estar a mi lado en cada paso, sin importar las dificultades que en ocasiones se presentan.
- A Jorge Palma Hernández y Verónica Jaimes Sánchez, por apoyarme en todo este camino. Por haberme brindado las herramientas necesarias para poder cumplir mis objetivos.
- A Ernesto Emanuel Jaimes Castillo, por su tiempo, consejos y apoyo a lo largo de esta travesía.
- A mi hermana, mis abuelitos y el resto de mi familia, por estar siempre al pendiente de mis avances.
- A Carlos Alberto Palacio Acuña y Claudia Flores Osorio, por acompañarme en los momentos difíciles, por sus consejos y apoyo a lo largo de mi formación académica y profesional.
- A mis compañeros y excompañeros del LEQAOA, por apoyarme cada vez que lo requerí, por su amabilidad, su tiempo y su amistad.

GRACIAS A TODOS.

Resumen

Uno de los principales problemas de las grandes urbes como la Ciudad de México es la contaminación atmosférica. Para su estudio, los esfuerzos generalmente se enfocan en cuantificar a los contaminantes criterio. Sin embargo, poco se sabe acerca de otros contaminantes atmosféricos que pueden ser más dañinos para la salud humana, o bien, tener diferentes efectos sobre la calidad del aire y el clima. Un ejemplo, son los compuestos orgánicos volátiles (COVs), que pueden ser tóxicos y precursores tanto de la formación del ozono, como del aerosol orgánico secundario. Si bien, se han realizado algunas campañas de medición de COVs en la ciudad, poco se conoce su dinámica atmosférica, debido principalmente a las limitaciones de los métodos manuales o no continuos que se han empleado. El presente estudio determinó COVs de forma continua (automática) por PTR-ToF-MS (Proton Transfer Reaction – Time of Flight – Mass Spectrometer), en un sitio receptor de contaminantes al suroeste de la Ciudad de México, en dos épocas del año (seca fría del 2021 y caliente del 2022). Se analizaron COVs con mayor afinidad protónica que el agua, por lo que el proyecto no contempló alcanos. El estudio logró cuantificar la concentración de 12 COVs, con base en un gas de calibración. Asimismo, se estimó la concentración de 54 COVs, utilizando una constante de protonación. El primer método se limitó a cuantificar los compuestos presentes en el gas de calibración, mientras que el segundo método, estimó la concentración de un mayor número de COV cuya afinidad protónica fue mayor a la del agua.

De los COVs cuantificados, la acetona/propanal fue la más abundante en ambas temporadas, seguida del tolueno, isopreno y benceno. Se observaron concentraciones de COVs de al menos el doble en diciembre (seca fría), que en abril (seca caliente), lo que probablemente esté asociado con la menor altura de la capa de mezcla en seca fría.

Los 54 COVs estimados fueron seleccionados de ~284 COVs (promedio) detectados en diciembre y de ~336 COVs (promedio) detectados en abril. Los más abundantes fueron acetona/propanal (C_3H_6O) y tolueno (C_7H_8); seguido de ácido acético ($C_2H_4O_2$), ácido fórmico (CH_2O_2), 1,3-butadieno (o fragmento de alquilo, C_4H_6), buteno (o fragmento de butanol, C_4H_8), carbonilos saturados de cuatro carbonos (p.ej. butanal, C_4H_8O), benceno (C_6H_6), fenol (C_6H_6O), y compuestos aromáticos de 8 carbonos (C_8H_{10}). Del total de COVs detectados, más del 75 % fueron COVs oxigenados. El resto, fueron especies con estados de oxidación menores que sólo contienen C, H y N. En abril, se observó mayor número de COVs con mayores concentraciones en el día, que en la noche. En diciembre, el número de COVs fue similar.

Las principales fuentes de emisión se clasificaron por periodo y temporada. En el periodo diurno de ambas temporadas fueron, combustión de gasolina por vehículos y emisiones biogénicas,

emitidos localmente, con influencia del este (dic) y noroeste (abr). Formación secundaria proveniente del norte-este y noroeste; productos de cuidado personal originados del noreste-este. Fuentes industriales del norte-noroeste; fermentación o descomposición de materia orgánica, emitida localmente y del sur-suroeste y quema de biomasa emitida localmente, así como del noreste (diciembre) y del noroeste (abril).

En el periodo nocturno, se observaron distintos orígenes. En diciembre, los resultados sugirieron que el sitio de colecta actúo como un reservorio de contaminantes transportados y emitidos por diferentes fuentes de emisión y/o procesos, como, por ejemplo, productos remanentes de oxidación, de cuidado personal, fuentes industriales, quema de combustibles fósiles, así como de biomasa, sobre todo originados del noroeste y oeste. Las emisiones biogénicas fueron emitidas localmente. En abril, la quema de combustibles fósiles, biogénicos y productos de cuidado personal fueron emitidos localmente, los de quema de biomasa del norte-este y sur, los de formación secundaria residual del sur-suroeste y los de fermentación/descomposición de materia orgánica y fuentes industriales del norte-noreste y este.

Se observó el papel que la química diurna tiene en la formación de ozono y de especies altamente oxidadas como el $C_2H_4O_3H^+$ (fragmento de PAN). Mientras ambos incrementaron la concentración con el aumento de la radiación y la temperatura; la del estireno, de los C_9 y C_{10} aromáticos y de los monoterpenos, disminuyeron. El isopreno y tolueno fueron los COVs cuantificados con el potencial de formación de ozono más alto.

El análisis continuo de COVs permitió incrementar el conocimiento de las fuentes de emisión y la química atmosférica en un sitio receptor de contaminantes de la Ciudad de México. Este estudio representa el primer esfuerzo por medir COVs en México, de forma continua, utilizando tecnología ultrasensible, rápida y selectiva.

Índice

| | |
|--|----|
| Resumen..... | 6 |
| 1. Introducción..... | 19 |
| 2. Planteamiento del problema..... | 20 |
| 3. Justificación..... | 20 |
| 3.1 Antecedentes..... | 21 |
| 4. Marco teórico..... | 23 |
| 4.1 Compuestos Orgánicos Volátiles..... | 23 |
| 4.2 Fuentes de emisión..... | 23 |
| 4.3 COVs como precursores de ozono..... | 27 |
| 4.4 Potencial de formación de ozono (PFO)..... | 30 |
| 4.5 Normatividad de COVs..... | 31 |
| 4.6 Efectos en salud..... | 34 |
| 4.7 Determinación de COVs en el aire ambiente..... | 34 |
| 5. Hipótesis..... | 36 |
| 6. Objetivos..... | 36 |
| 6.1 Objetivo general..... | 36 |
| 6.2 Objetivos específicos..... | 36 |
| 7. Método..... | 36 |
| 7.1 Sitio de muestreo..... | 36 |
| 7.2 Contaminantes criterio y parámetros meteorológicos..... | 38 |
| 7.3 Toma de muestra y análisis instrumental de COVs..... | 38 |
| 7.4 Calibración del equipo..... | 40 |
| 7.5 Adquisición de datos..... | 42 |
| 7.6 Análisis cualitativo: Identificación de compuestos..... | 42 |
| 7.7 Análisis cuantitativo: Cuantificación/Estimación de la concentración de los compuestos comúnmente reportados en aire ambiente..... | 43 |

| | | |
|--------|---|----|
| 7.8 | Análisis de datos..... | 48 |
| 7.8.1 | Distribución de las variables | 48 |
| 7.8.2 | Comparación de medianas..... | 49 |
| 7.8.3 | Análisis de correlación..... | 49 |
| 7.8.4 | Análisis multivariado..... | 49 |
| 7.8.5 | Test de esfericidad de Bartlett | 49 |
| 7.8.6 | Medidas de adecuación de la muestra KMO | 49 |
| 7.8.7 | Análisis de cúmulos (clustering) | 50 |
| 7.8.8 | Análisis de Factores por Componentes Principales (AFCP) | 50 |
| 7.8.9 | Tasas de diagnóstico para identificación de fuentes de emisión..... | 50 |
| 7.8.10 | Potencial de formación de ozono..... | 51 |
| 8. | Resultados | 51 |
| 8.1 | Suficiencia de datos..... | 51 |
| 8.2 | Cuantificación de la concentración de COVs en aire ambiente. Calculados con el gas de calibración | 52 |
| 8.2.1 | Series de tiempo | 52 |
| 8.2.2 | Variación horaria | 54 |
| 8.2.3 | Comparación de COVs entre temporadas y periodos..... | 57 |
| 8.2.4 | Comparación con otros estudios | 64 |
| 8.3 | Estimación de la concentración de COVs en el aire con la constante de protonación (peak list)..... | 64 |
| 8.3.1 | Estimación de la concentración de COVs | 67 |
| 8.3.2 | Series de tiempo | 70 |
| 8.3.3 | Variación horaria de los COVs estimados más abundantes | 71 |
| 8.4 | Estimación de fuentes de emisión y/o procesos de formación secundaria | 74 |
| 8.4.1 | Análisis de correlación de Spearman..... | 75 |
| 8.4.2 | Prueba de esfericidad de Bartlett y medidas de adecuación de la muestra KMO para COVs estimados | 82 |

| | |
|--|-----|
| 8.4.3 Análisis de cúmulos (clustering) | 83 |
| 8.4.4 Análisis de Factores por Componentes Principales (AFCP) y distribución espacial.. | 86 |
| 8.5 Relación de concentración entre tolueno y benceno | 104 |
| 8.6 Comparación entre los métodos de cuantificación y estimación de COVs en el aire..... | 105 |
| 8.7 Potencial de formación de ozono | 107 |
| 9. Conclusiones..... | 108 |
| 10. Recomendaciones..... | 109 |
| 11. Referencias | 110 |
| Anexo A | 124 |
| Anexo B | 133 |
| Anexo C | 140 |

Índice de figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1. Estimación de la distribución de emisiones de COVs (toneladas al año) en la Zona Metropolitana del Valle de México (SEDEMA 2021)..... | 24 |
| Figura 2. Composición de las emisiones evaporativas y de escape de COVs medidos en gasolinas mexicanas (Mugica-Álvarez et al. 2020b)..... | 25 |
| Figura 3. Composición y emisión de COVs provenientes de la gasolina y diésel en el periodo de 1970-2012 en Reino Unido (Huang et al. 2017)..... | 26 |
| Figura 4. Constantes de velocidad de reacción del radical OH (eje izquierdo) y tiempos de vida troposféricos aproximados (eje derecho) para algunos hidrocarburos no metánicos. Para estimar los tiempos de vida, se consideró una concentración de OH de 10^6 molec cm^{-3} , a una temperatura de 298 K. (Parrish et al. 1998)..... | 29 |
| Figura 5. Ubicación del sitio de muestreo (Instituto de Ciencias de la Atmósfera y Cambio Climático (ICAYCC), Ciudad de México (INEGI 2023). | 37 |
| Figura 6. Izquierda, punto de entrada de la muestra. Centro, continuación del tubo de teflón dirigiéndose al PTR y derecha, conexión del tubo de teflón al PTR-ToF-MS..... | 40 |
| Figura 7. Gráfica de dispersión de resolución vs sensibilidad del tolueno..... | 41 |
| Figura 8. Determinación de la concentración por “cuantificación”, p.ej. benceno..... | 44 |
| Figura 9. Relación de la constante de protonación con la sensibilidad (izquierda) y la relación de la masa del ion con la eficiencia de transmisión (derecha) para la calibración realizada el 11 de noviembre, 2021..... | 48 |
| Figura 10. Relación de la constante de protonación con la sensibilidad (izquierda) y la relación de la masa del ion con la eficiencia de transmisión (derecha) para la calibración realizada el 8 de abril, 2022. | 48 |
| Figura 11. Serie de tiempo de los COVs medidos en la temporada seca fría. | 53 |
| Figura 12. Serie de tiempo de los COVs medidos en la temporada seca cálida. | 54 |
| Figura 13. Perfil diario construido con las medianas horarias calculadas, en temporada seca fría (izquierda) y seca cálida (derecha)..... | 57 |
| Figura 14. Contribución porcentual COVs en el periodo diurno de diciembre 2021. | 58 |
| Figura 15. Contribución porcentual COVs en el periodo nocturno de diciembre 2021. | 58 |
| Figura 16. Contribución porcentual COVs en el periodo diurno de abril 2022. | 58 |
| Figura 17. Contribución porcentual COVs en el periodo nocturno de abril 2022. | 58 |
| Figura 18. Comparación de las medianas de los COVs entre los periodos diurnos y nocturnos de diciembre 2021..... | 60 |

| | |
|--|----|
| Figura 19. Comparación de las medianas de los COVs entre los periodos diurnos y nocturnos de abril 2022. | 61 |
| Figura 20. Correlación entre la temperatura con algunos COVs. a. Diciembre 2021, b. Abril 2022. | 62 |
| Figura 21. Comparación de las medianas de los COVs entre los periodos diurnos de ambas temporadas. | 63 |
| Figura 22. Comparación de las medianas de los COVs entre los periodos nocturnos de ambas temporadas. | 63 |
| Figura 23. Contribución del número de especies identificadas con base en su composición elemental. Diciembre 2021; periodo diurno. | 65 |
| Figura 24. Contribución del número de especies identificadas con base en su composición elemental. Diciembre 2021; periodo nocturno. | 66 |
| Figura 25. Contribución del número de especies identificadas con base en su composición elemental. Abril 2022; periodo diurno. | 66 |
| Figura 26. Contribución del número de especies identificadas con base en su composición elemental. Abril 2022; periodo nocturno. | 66 |
| Figura 27. Contribución de COVs estimados en el periodo diurno de diciembre 2021. | 68 |
| Figura 28. Contribución de COVs estimados en el periodo nocturno de diciembre 2021. | 68 |
| Figura 29. Contribución de COVs estimados en el periodo diurno de abril 2022. | 68 |
| Figura 30. Contribución de COVs estimados en el periodo nocturno de abril 2022. | 68 |
| Figura 31. Comparación de las concentraciones estimadas de los COVs más abundantes entre ambas temporadas. | 69 |
| Figura 32. Serie de tiempo de los COVs estimados más abundantes en la temporada seca fría. | 70 |
| Figura 33. Serie de tiempo de los COVs estimados más abundantes en la temporada seca cálida. | 71 |
| Figura 34. Perfil horario construido con las medianas horarias estimadas, en temporada seca fría (izquierda) y seca cálida (derecha). | 74 |
| Figura 35. Correlación entre 54 COVs estimados y 4 contaminantes criterio, en el periodo diurno de diciembre. | 76 |
| Figura 36. Correlación entre 54 COVs estimados y 4 contaminantes criterio, en el periodo nocturno de diciembre. | 77 |
| Figura 37. Serie de tiempo de los monoterpenos, nopinona, ozono y radiación solar en la temporada seca fría. Valores normalizados por el método “min-max” (Pandey y Jain 2017). ... | 78 |

| | |
|--|-----|
| Figura 38. Variación horaria de parámetros meteorológicos y radiación (líneas finas continuas), contaminantes criterio (líneas no continuas) y algunos COVs (líneas gruesas continuas), medidos en diciembre. Valores normalizados por el método “min-max” (Pandey y Jain 2017). 79 | |
| Figura 39. Correlación entre 54 COVs estimados y 4 contaminantes criterio, en el periodo diurno de abril. | 80 |
| Figura 40. Correlación entre 54 COVs estimados y 4 contaminantes criterio, en el periodo nocturno de abril..... | 81 |
| Figura 41. Variación horaria de parámetros meteorológicos y radiación (líneas finas continuas), contaminantes criterio (líneas no continuas) y algunos COVs (líneas gruesas continuas), medidos en abril. Valores normalizados por el método “min-max” (Pandey y Jain 2017). | 82 |
| Figura 42. Análisis de cúmulos (clustering), periodo diurno, diciembre 2021..... | 83 |
| Figura 43. Análisis de cúmulos (clustering), periodo nocturno, diciembre 2021. | 84 |
| Figura 44. Análisis de cúmulos (clustering), periodo diurno, abril 2022..... | 85 |
| Figura 45. Análisis de cúmulos (clustering), periodo nocturno, abril 2022..... | 85 |
| Figura 46. Rosas de viento diurna (izquierda) y nocturna (derecha) de la temporada seca fría. | 86 |
| Figura 47. Gráficas polares bivariadas de los 5 factores obtenidos por AFCP, con sus respectivos marcadores, en el periodo diurno de diciembre, 2021. | 91 |
| Figura 48. Gráficas polares bivariadas de los 4 factores obtenidos por AFCP, con sus respectivos marcadores, en el periodo nocturno de diciembre, 2021. | 95 |
| Figura 49. Rosas de viento diurna (izquierda) y nocturna (derecha) de la temporada seca cálida..... | 95 |
| Figura 50. Gráficas polares bivariadas de los 4 factores obtenidos por AFCP, con sus respectivos marcadores, en el periodo diurno de abril, 2022..... | 99 |
| Figura 51. Gráficas polares bivariadas de los 4 factores obtenidos por AFCP, con sus respectivos marcadores, en el periodo nocturno de abril, 2022. | 103 |
| Figura 52. Relación tolueno/benceno para la temporada seca fría. | 104 |
| Figura 53. Relación tolueno/benceno para la temporada seca cálida. | 104 |
| Figura 54. Comparación de la concentración en el aire de 2 COVs (tomados como ejemplo) estimados ($k=2.5$) y cuantificados (gas de calibración) por ambos métodos. Se indica la significancia de la comparación con Mann Whitney. a. Diciembre, 2021, b. Abril, 2022. | 106 |
| Figura 55 Variación horaria de los COVs estimados para la temporada seca fría (izquierda) y seca cálida (derecha). | 132 |

| | |
|--|-----|
| Figura 56 Distribución horaria de los COVs estimados, parámetros meteorológicos y contaminantes criterio, de cada temporada, por posible fuente de emisión. | 139 |
| Figura 57 Gráficas polares bivariadas de los factores que dominan el comportamiento de los COVs estimados en la temporada seca fría. Factor 1: Formación secundaria; Factor 2: Combustión y evaporación de combustibles fósiles; Factor 3: Uso de productos de cuidado personal; Factor 4: Emisiones industriales; Factor 5: Quema de biomasa. | 140 |
| Figura 58 Gráficas polares bivariadas de los factores que dominan el comportamiento de los COVs estimados en la temporada seca cálida. Factor 1: Combustión y evaporación de combustibles fósiles, emisiones biogénicas y uso de productos de cuidado personal; Factor 2: Formación secundaria; Factor 3: Quema de biomasa; Factor 4: Descomposición o fermentación de materia orgánica; Factor 5: Emisiones industriales. | 141 |

Índice de tablas

| | |
|--|----|
| Tabla I. Normas aplicables y Límites Máximos Permisibles (LMP) de contaminantes criterio. . | 19 |
| Tabla II. Principales COVs emitidos por diferentes actividades en la ZMVM (SEDEMA 2021). | 27 |
| Tabla III. Termodinámica en los procesos de formación y destrucción de ozono (Solaz 2001). | 29 |
| Tabla IV. Normatividad nacional e internacional con respecto a la emisión de COVs. | 31 |
| Tabla V. Cuadro comparativo de técnicas para la medición de COVs..... | 35 |
| Tabla VI. Afinidad protónica de algunos COVs, mayor que la del agua (691 ± 3 kJ/mol). Datos tomados de www.tinyurl.com/ PTRLibrary (Pagonis et al. 2019). | 39 |
| Tabla VII. Estándares de COVs en el gas de calibración. | 44 |
| Tabla VIII. Constantes de protonación para algunos COVs frecuentemente observados en aire ambiente (Pagonis et al. 2019)..... | 45 |
| Tabla IX. Parámetros de calibración en cada temporada. | 47 |
| Tabla X. Relación entre tolueno y benceno y origen de la emisión..... | 51 |
| Tabla XI. Valores MIR de los compuestos en el gas de calibración (Carter 2010)..... | 51 |
| Tabla XII. <i>Número de observaciones por periodo y temporada.</i> | 52 |
| Tabla XIII. Medianas y percentiles 5 (P_{05}) y 95 (P_{95}) de las concentraciones de COVs en las temporadas de seca fría (diciembre 2021) y seca caliente (abril 2022). Valores ordenados de mayor a menor en función de las medianas observadas para diciembre..... | 53 |
| Tabla XIV. Comparación entre medianas diurna y nocturna, por temporada y tasas de incremento/decremento de los COVs cuantificados. | 59 |
| Tabla XV. Comparación entre medianas diurna y nocturna, entre temporadas..... | 62 |
| Tabla XVI. Comparación entre las concentraciones de COVs de este estudio con otros sitios.64 | |
| Tabla XVII. Fórmula y nombre propuesto (Liu et al. 2019) de las especies encontradas en el aire ambiente. Análisis dirigido. | 75 |
| Tabla XVIII. Prueba de esfericidad de Bartlett y medidas de adecuación (KMO) para COVs... 82 | |
| Tabla XIX. AFCP de los COVs estimados en el periodo diurno de diciembre 2021..... | 87 |
| Tabla XX. Eigenvalores, porcentaje de la varianza explicada y posibles fuentes de los COVs estimados en el periodo diurno de diciembre, 2021..... | 89 |
| Tabla XXI. AFCP de los COVs estimados en el periodo nocturno de diciembre, 2021..... | 92 |
| Tabla XXII. Eigenvalores, porcentaje de la varianza explicada y posibles fuentes de los COVs estimados en el periodo nocturno de diciembre, 2021..... | 93 |
| Tabla XXIII. AFCP de los COVs estimados en el periodo diurno de abril, 2022. | 96 |
| Tabla XXIV. Eigenvalores, porcentaje de la varianza explicada y posibles fuentes de los COVs estimados en el periodo diurno de abril, 2022. | 98 |

| | |
|--|-----|
| Tabla XXV. AFCP de los COVs estimados en el periodo nocturno de abril, 2022. | 100 |
| Tabla XXVI. Eigenvalores, porcentaje de la varianza explicada y posibles fuentes de los COVs estimados en el periodo nocturno de abril, 2022. | 102 |
| Tabla XXVII. Comparación de las medianas de la concentración de COVs entre diciembre 2021 y abril 2022. Se muestran los valores de significancia..... | 105 |
| Tabla XXVIII. Potencial de formación de ozono de los compuestos del gas de calibración en la temporada seca fría. | 107 |
| Tabla XXIX. Potencial de formación de ozono de los compuestos del gas de calibración en la temporada seca cálida. | 107 |

Listado de abreviaturas

| | | |
|----------------|---|--|
| ρ | - | Coeficiente de correlación de Spearman |
| AFCP | - | Análisis de factores por componentes principales |
| BTEX | - | Benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos. |
| C8 aromáticos | - | Compuestos aromáticos de 8 carbonos |
| C9 aromáticos | - | Compuestos aromáticos de 9 carbonos |
| C10 aromáticos | - | Compuestos aromáticos de 10 carbonos |
| CG | - | Cromatografía de gases |
| CO | - | Monóxido de carbono |
| COV | - | Compuesto orgánico volátil |
| cps | - | Cuentas por segundo |
| $C_wH_xN_yO_z$ | - | Compuestos orgánicos con carbono, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno |
| C_xH_y | - | Compuestos orgánicos con carbono e hidrógeno |
| $C_xH_yN_z$ | - | Compuestos orgánicos con carbono, hidrógeno y nitrógeno |
| $C_xH_yO_z$ | - | Compuestos orgánicos con carbono, hidrógeno y oxígeno |
| D/N | - | Tasa de concentración diurna entre nocturna |
| DIF | - | Detector de ionización de llama |
| DMS | - | Dimetil sulfuro |
| EM | - | Espectrometría de masas |
| EMI | - | Espectrometría de movilidad iónica |
| EPA | - | Agencia de Protección Ambiental |
| FP | - | Técnica de flujo posterior |
| H.R. | - | Humedad relativa |
| H^+ | - | Protón |
| H_3O^+ | - | Ion hidronio |
| HCNM | - | Hidrocarburos no metánicos |
| i.d. | - | Insuficiencia de datos |
| IARC | - | Centro Internacional de Investigaciones sobre el Cáncer |
| ICAYCC | - | Instituto de Ciencias de la Atmósfera y Cambio Climático |
| IDL | - | Interactive Data Language |
| INEGI | - | Instituto Nacional de Estadística y Geografía |
| IR | - | Reactividad incremental |
| KMO | - | Kaiser-Meyer-Olkin |

| | | |
|-------------------|---|---|
| KW | - | Prueba de Kruskal-Wallis |
| LMP | - | Límite máximo permisible |
| mDa | - | miliDalton |
| MIR | - | Máxima reactividad incremental |
| MVK | - | Metil vinil cetona |
| NO | - | Monóxido de nitrógeno |
| NO ₂ | - | Dióxido de nitrógeno |
| NOM | - | Norma Oficial Mexicana |
| O ₃ | - | Ozono |
| OH ⁻ | - | Ion hidroxilo |
| OVOC | - | Compuesto orgánico volátil oxigenado |
| PAN | - | Peroxiacetilnitrato o nitrato de peroxiacilo |
| PFO | - | Potencial de formación de ozono |
| PM ₁₀ | - | Material particulado con diámetro < 10 µm |
| PM _{2.5} | - | Material particulado con diámetro < 2.5 µm |
| ppb | - | Partes por billón |
| ppt | - | Partes por trillón |
| PTR-ToF-MS | - | Proton Transfer Reaction – Time of Flight – Mass Spectrometer |
| Rad | - | Radiación |
| RAMA | - | Red Automática de Monitoreo Atmosférico |
| sccm | - | Centímetros cúbicos estándar por minuto |
| SEDEMA | - | Secretaría de Medio Ambiente |
| SIMAT | - | Sistema de Monitoreo Atmosférico |
| SNC | - | Sistema nervioso central |
| SO ₂ | - | Dióxido de nitrógeno |
| SOA | - | Aerosol orgánico secundario |
| T | - | Temperatura |
| T/B | - | Relación tolueno/benceno |
| Td | - | Townsend, unidad de campo eléctrico reducido |
| TFIS | - | Tubo de flujo iónico seleccionado |
| UNAM | - | Universidad Nacional Autónoma de México |
| V.V. | - | Velocidad del viento |
| ZMVM | - | Zona Metropolitana del Valle de México |

1. Introducción

Uno de los principales problemas de las grandes ciudades es la contaminación atmosférica que afecta la salud humana. Los contaminantes regulados, llamados contaminantes criterio (CO, NO₂, SO₂, O₃, Pb, partículas <10 µm – PM₁₀ – y partículas <2.5 µm – PM_{2.5} –), han sido históricamente estudiados y su asociación con la mortalidad y morbilidad humanas, ha sido ampliamente documentada (Bonyadi *et al.* 2020, Miller 2020). Su medición es relativamente sencilla, económicamente viable y su operación no requiere personal altamente capacitado. La **tabla I** muestra los contaminantes criterio y los límites máximos permitidos, establecidos en las normas oficiales mexicanas. Sin embargo, existe otro tipo de contaminantes que no están regulados, porque en parte no cumplen con lo requerido para los criterios. Un ejemplo de contaminantes no regulados, son los compuestos orgánicos volátiles (COVs), que se caracterizan por ser especies con alta presión de vapor en condiciones de presión y temperatura ambiente (Koppmann 2007). Pueden ser biogénicos y antropogénicos, aunque también se forman en el aire (contaminantes secundarios) (Fehsenfeld *et al.* 1992, Reimann y Lewis 2007, Borbon *et al.* 2013). Algunos son tóxicos y/o precursores de la formación de ozono, quien es el principal causante de las contingencias ambientales en la Ciudad de México (SEDEMA 2023). Los COVs también pueden reaccionar con oxidantes atmosféricos, formando especies con mayor estado de oxidación y menor presión de vapor, lo que favorece la condensación a la fase particulada del aerosol e incrementa la masa de las partículas orgánicas secundarias que forman parte de las partículas finas (Mellouki *et al.* 2003, Brook *et al.* 2004, Hallquist *et al.* 2009, Soni *et al.* 2018); sin dejar de considerar que algunos productos también podrían ser potencialmente tóxicos.

Tabla I. Normas aplicables y Límites Máximos Permisibles (LMP) de contaminantes criterio.

| Contaminante | NOM | Límite Máximo Permisible |
|---|-------------------|--|
| Dióxido de azufre (SO ₂) | NOM-022-SSA1-2019 | 0.075 ppm, promedio aritmético de 3 años consecutivos de los percentiles 99 anuales como promedio horario 0.040 ppm, máximo promedio de 24 horas |
| Monóxido de carbono (CO) | NOM-021-SSA1-2021 | 26 ppm, promedio horario 9 ppm, promedio móvil de 8 horas |
| Dióxido de nitrógeno (NO ₂) | NOM-023-SSA1-2021 | 0.106 ppm, promedio horario 0.021 ppm, promedio anual |
| Ozono (O ₃) | NOM-020-SSA1-2021 | Años 2022-2023: 0.090 ppm, promedio horario 0.065 ppm, promedio móvil de 8 horas Años 2024-2025: 0.090 ppm, promedio horario 0.060 ppm, promedio móvil de 8 horas A partir de 2026: 0.090 ppm, promedio horario 0.051 ppm, promedio móvil de 8 horas |

| Contaminante | NOM | Límite Máximo Permisible |
|---|-------------------|--|
| Partículas menores a 10 micrómetros (PM ₁₀) | NOM-025-SSA1-2021 | Años 2022-2023: 70 µg/m ³ , promedio de 24 horas y 36 µg/m ³ , promedio anual Años 2024-2025: 60 µg/m ³ , promedio de 24 horas y 28 µg/m ³ , promedio anual A partir de 2026: 50 µg/m ³ , promedio de 24 horas y 20 µg/m ³ , promedio anual |
| Partículas menores a 2.5 micrómetros (PM _{2.5}) | NOM-025-SSA1-2021 | Años 2022-2023: 41 µg/m ³ , promedio de 24 horas y 10 µg/m ³ , promedio anual Años 2024-2025: 33 µg/m ³ , promedio de 24 horas y 10 µg/m ³ , promedio anual A partir de 2026: 25 µg/m ³ , promedio de 24 horas y 10 µg/m ³ , promedio anual |
| Plomo (Pb) | NOM-026-SSA1-2021 | 0.5 µg/m ³ , promedio anual obtenido mediante muestreos manuales de PM ₁₀ |

2. Planteamiento del problema

En México existen pocos estudios que describen el tipo de COVs presentes en la fase gaseosa del aerosol atmosférico del aire ambiente. Estos han empleado métodos que se desarrollan en cinco etapas: preparación del sustrato de colecta, muestreo, traslados de la muestra, tratamiento de la muestra, análisis instrumental y análisis de datos, llamados métodos manuales, no continuos u “off-line”. Lo que limita estudiar la dinámica atmosférica, precisar las fuentes de emisión y conocer con mayor detalle los procesos de formación en el aire.

El presente estudio pretende unificar las primeras cinco etapas en una sola, llevando a cabo el muestreo y análisis en continuo u “on-line”, mediante el análisis por PTR-ToF-MS (Proton Transfer Reaction – Time of Flight – Mass Spectrometer), así como su distribución temporal en dos épocas del año (seca y caliente). Esta información incrementará el conocimiento sobre la dinámica atmosférica de los COVs, las fuentes de emisión y los procesos de formación. Debido al modo de ionización utilizado en el presente trabajo, el estudio sólo determinó COVs con afinidades protónicas mayores que la del agua, lo que descarta la detección principalmente de alcanos.

3. Justificación

Los COVs son igual o más relevantes que los contaminantes criterio por sus efectos asociados a enfermedades no transmisibles (Ruiz-Hernández *et al.* 2015, Yadav y Pandey 2018), así como su impacto en la formación de especies que alteran la calidad del aire o sus impactos en el cambio climático (Murrells y Derwent 2007, Stanton y Tandon 2023).

En la Ciudad de México, la medición de COVs se ha realizado de forma manual en diversas campañas de medición (Arriaga-Colina *et al.* 2004, Molina *et al.* 2007, Molina *et al.* 2010, Garzón *et al.* 2015, Mugica-Álvarez *et al.* 2020a). En este estudio se utilizó una metodología para su determinación en forma continua con la que se podrán conocer especies no descritas previamente, sobre todo COVs oxigenados (“OVOCs”). Esto permitirá estudiar la dinámica en la atmósfera, precisar fuentes de emisión e incrementar el conocimiento de la química atmosférica.

3.1 Antecedentes

En México diversos estudios se han llevado a cabo sobre COVs en aire ambiente. Algunos ejemplos, son el de Arriaga-Colina *et al.* (2004), que midieron COVs al noreste (Xalostoc), centro (Merced) y suroeste (Pedregal) de la Ciudad de México de 1992 a 2001. Las concentraciones en orden decreciente fueron noreste, centro y suroeste. A pesar del aumento en el parque vehicular en el periodo de estudio, las concentraciones de COVs disminuyeron significativamente en Xalostoc y se mantuvieron en Merced y Pedregal. Lo que sugiere que las medidas gubernamentales para controlar las emisiones de COVs fueron eficaces.

Velasco *et al.* (2008), midieron la concentración de 13 COVs (alcanos y alquenos de cadena corta, benceno, tolueno y xilenos) en la Ciudad de México del 2000 al 2004. La concentración de COVs fue mayor durante las mañanas, y dependía de las actividades antropogénicas, la fotoquímica y la meteorología. La concentración disminuía cuando la capa de mezcla aumentaba. Los COVs con mayor concentración fueron propano y butano, emitidos principalmente por fugas de gas LP.

Molina *et al.* (2007), determinaron en la Ciudad de México la concentración de COVs en más de 180 muestras colectadas en 2003. Las mayores concentraciones fueron alcanos no metánicos (propano y butano), seguido de aromáticos (tolueno, *m,o,p*-xilenos y benceno); alquenos (etileno, propileno y buteno); compuestos orgánicos volátiles oxigenados (OVOCs), alquinos, compuestos halogenados y COVs sin identificar. Otro icónico estudio conducido por Molina *et al.* (2010) en el 2006, llamado campaña MILAGRO; fue desarrollado en el Valle de México. Se observó que el formaldehído, acetaldehído y etileno fueron los compuestos que reaccionan más rápido con el radical OH. Además, las especies con mayor concentración fueron metanol y propano. De hecho, 8 de los 20 compuestos con mayor concentración fueron OVOCs, y el resto fueron hidrocarburos no metánicos “HCNM”.

Magaña-Reyes *et al.* (2015) determinaron 95 COVs en tres sitios (Merced, San Agustín y Pedregal) de la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM) en una temporada seca cálida (marzo-abril, 2012). Se observó que los compuestos más abundantes fueron propano, acetona,

etanol, tolueno, n-butano, isopentano, n-hexano, etileno, n-pentano, 2-propanol, isobutano, acetileno, 1,2,4-triclorobenceno, *o*-xileno y etano, es decir, siete alcanos, tres oxigenados, dos aromáticos, un alqueno, un alquino y un compuesto organoclorado. Las concentraciones de estos compuestos representaron más del 65 % de la concentración total de los COVs estudiados. Se mostró mayor abundancia en Merced (centro) y San Agustín (noreste), mientras que el Pedregal (suroeste) mostró la menor concentración.

Garzón *et al.* (2015) determinaron 64 COVs en las temporadas seca fría (noviembre, 2011) y seca caliente (marzo, 2012), en cuatro sitios de la Ciudad de México (centro – la Merced, noreste – San Agustín, sureste – Iztapalapa y suroeste – Pedregal). Los autores encontraron predominio de propano, acetona/propanal, etanol y butano. El origen del propano se asoció con la quema y fuga de gas LP. El sitio con mayor concentración de COVs fue Iztapalapa, seguido de Merced y San Agustín, mientras que Pedregal fue el de menor concentración. Menchaca-Torres *et al.* (2015) determinaron COVs en la ciudad de Monterrey y, en general, observaron mayores concentraciones durante el otoño (2012) que en primavera (2011, 2012), debido a la compresión de la capa de mezcla, menor actividad fotoquímica y menor concentración de ozono. En las tres temporadas de estudio se observó mayor concentración de etano, propano, butano, isopentano, eteno y tolueno.

Jaimes-López *et al.* (2015) determinaron COVs en diferentes sitios de la Ciudad de México (Merced, Xalostoc, Pedregal, Instituto Mexicano del Petróleo, Tlalnepantla y Cerro de la Estrella), en una temporada seca cálida (abril-mayo, 2002). Predominaron alcanos (propano y butano, principalmente), aromáticos (tolueno y *m/p*-xilenos), acetileno y alquenos. La mayor concentración de COVs se observó en Tlalnepantla, Xalostoc y Merced, mientras que Pedregal fue la zona con menor concentración.

En 2018, Mugica-Álvarez *et al.* (2020a), determinaron 54 COVs en dos túneles de la CDMX, así como en zonas cercanas a ellos (centro – Chapultepec y suroeste – Mixcoac). Encontraron en aire ambiente predominio de alcanos y aromáticos, siendo los más abundantes propano, butano, tolueno y pentano. Los resultados se compararon con un estudio previo realizado aproximadamente dos décadas atrás en 1996 (Mugica *et al.* 1998), con la misma tendencia, predominio de alcanos y aromáticos, siendo los más abundantes propano, butano, acetileno, pentano y tolueno. No obstante, las concentraciones en 2018 fueron menores con respecto a 1996.

Zavala *et al.* (2020), determinaron algunos COVs en tres sitios de la ZMVM (Acolman, Gustavo A. Madero y UAM-Xochimilco), del 2014 al 2018, encontrando mayor abundancia de alcanos y alquenos, seguidos de compuestos aromáticos en los tres sitios de muestreo. Los sitios con

mayor concentración de COVs fueron Gustavo A. Madero y UAM-Xochimilco, mientras que Acolman fue el de menor concentración.

4. Marco teórico

4.1 Compuestos Orgánicos Volátiles

El aerosol atmosférico es una mezcla de partículas sólidas y líquidas suspendidas en un gas. La fase gaseosa contiene, entre otras especies, compuestos orgánicos volátiles. Los COVs son hidrocarburos con presión de vapor igual o superior a 10 Pa a 25°C, o bien, puntos de ebullición entre 50 °C y 250 °C (U.S. EPA 1999). Estos compuestos se pueden clasificar en antropogénicos (emisiones derivadas de actividades humanas) y biogénicos (emisiones naturales), aunque también pueden clasificarse por el tipo de fuente en fijas, de área, móviles y naturales (SEDEMA 2021).

4.2 Fuentes de emisión

De acuerdo con el inventario de emisiones de la Zona Metropolitana del Valle de México del 2020, la emisión estimada de COVs en la Ciudad de México fue superior a 434 mil toneladas (SEDEMA 2023). Las principales fuentes de emisión fueron las de área (~278 mil toneladas, 64 %); es decir, numerosos, pequeños y diversos establecimientos, microempresas, hogares y espacios públicos; que se encuentran dispersos en la ciudad, donde se realizan actividades que emiten menos de 10 toneladas al año de algún tóxico atmosférico, o menos de 25 toneladas al año de una combinación de tóxicos atmosféricos. Algunos ejemplos son las emisiones provenientes del uso comercial y doméstico de disolventes, distribución, fugas y almacenamiento de combustibles, y desechos urbanos, entre otras. En segundo lugar, se encuentran las fuentes móviles (~113 mil toneladas, 26 %), siendo los autos particulares los mayores emisores, seguido de motocicletas, y transporte público de mediana y baja capacidad. También tienen influencia importante las fuentes naturales donde la vegetación es la única que entra en este apartado emitiendo ~30 mil toneladas, equivalente a 7 %. Por último, se encuentran las fuentes fijas (~13 mil toneladas, 3 %), es decir, aquellas grandes empresas que en sus operaciones o actividades emiten más de 10 toneladas al año de un único tóxico atmosférico, o más de 25 toneladas al año de una combinación de tóxicos atmosféricos, tal es el caso de las industrias, comercios y servicios (U.S. EPA 2020, SEDEMA 2023).

La **figura 1** muestra la distribución de la emisión de COVs en la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM), de acuerdo con el inventario de emisiones del 2018 (SEDEMA 2021). En ella

se puede observar que las principales emisiones se realizan en la zona norte de la Ciudad de México y parte del Estado de México.

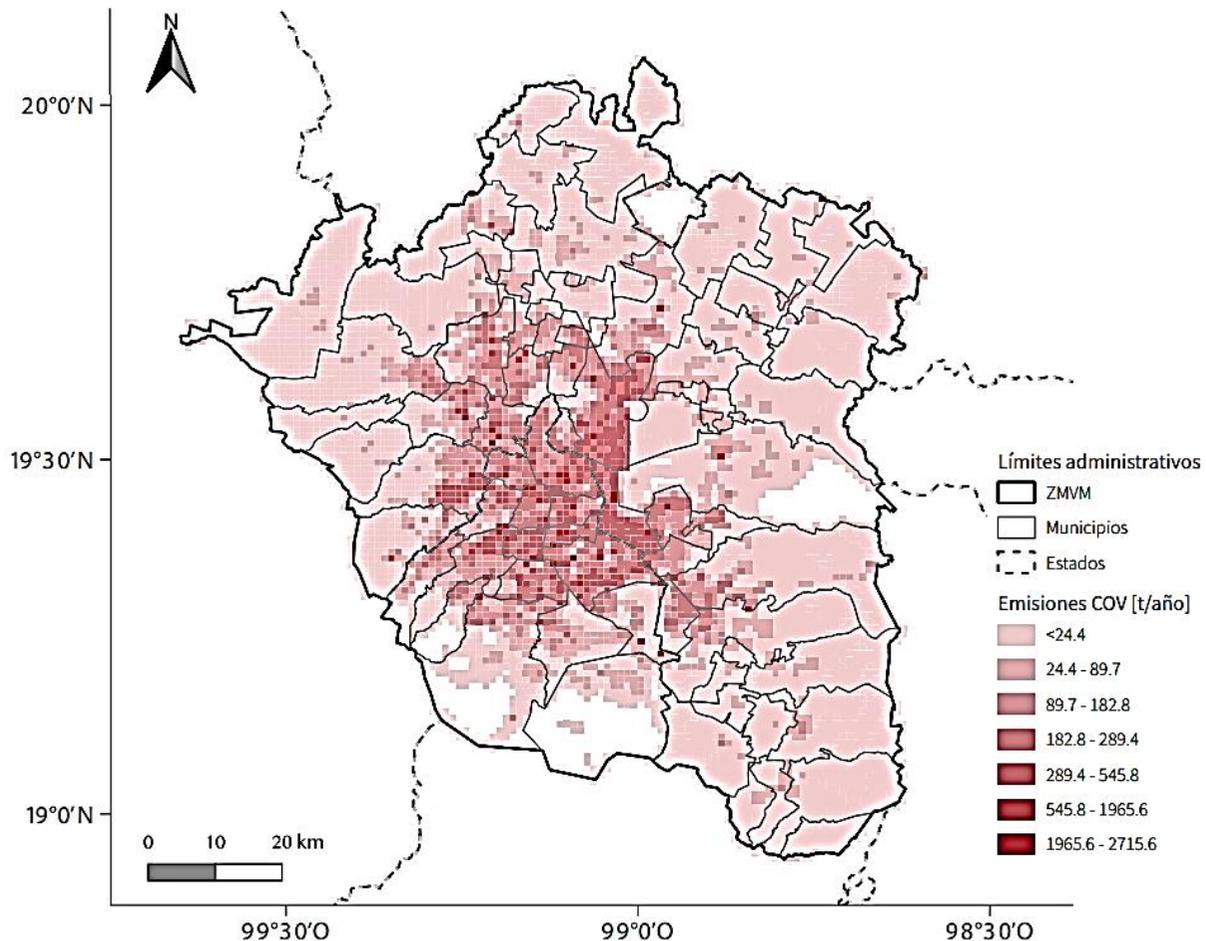


Figura 1. Estimación de la distribución de emisiones de COVs (toneladas al año) en la Zona Metropolitana del Valle de México (SEDEMA 2021).

Las fuentes fijas, de área y móviles son antropogénicas. Sus emisiones junto con la quema de biomasa contribuyen a la formación de ozono y aerosoles orgánicos secundarios (SOA), que afectan la salud de los seres humanos (Li *et al.* 2022). En cuanto al sector transporte, las emisiones dependerán del tipo de combustible, el tipo de vehículo, su mantenimiento, la presencia o ausencia de convertidores catalíticos, la velocidad a la que circula, la temperatura del motor y del ambiente (U.S. EPA 2022). Además, se consideran no solo las emisiones por quema de combustibles fósiles, sino también las emisiones evaporativas de dichos combustibles. La quema de combustibles fósiles es una de las principales fuentes de compuestos aromáticos como benceno y tolueno, además de la alta emisión de acetileno, razón por la cual estos tres compuestos suelen ser trazadores de este tipo de fuente, además de CO y CO₂ (Nguyen *et al.*

2009). De acuerdo con Mugica-Álvarez *et al.* (2020a), en dos túneles de tráfico vehicular de la ciudad de México (túnel de Chapultepec y túnel de Mixcoac) se encontró predominio de alcanos, seguido de compuestos aromáticos, alquenos y acetileno, en una campaña de medición realizada en 2018. En cuanto a las especies, las más abundantes fueron propano, n-butano, i-pentano, tolueno y etileno. Asimismo, Mugica-Álvarez *et al.* (2020b) determinaron que las principales emisiones evaporativas de COVs en las gasolinas mexicanas son isoalcanos, alcanos, alquenos y aromáticos, mientras que las mayores emisiones de escape son isoalcanos, alcanos, alquenos y aromáticos (**Figura 2**).

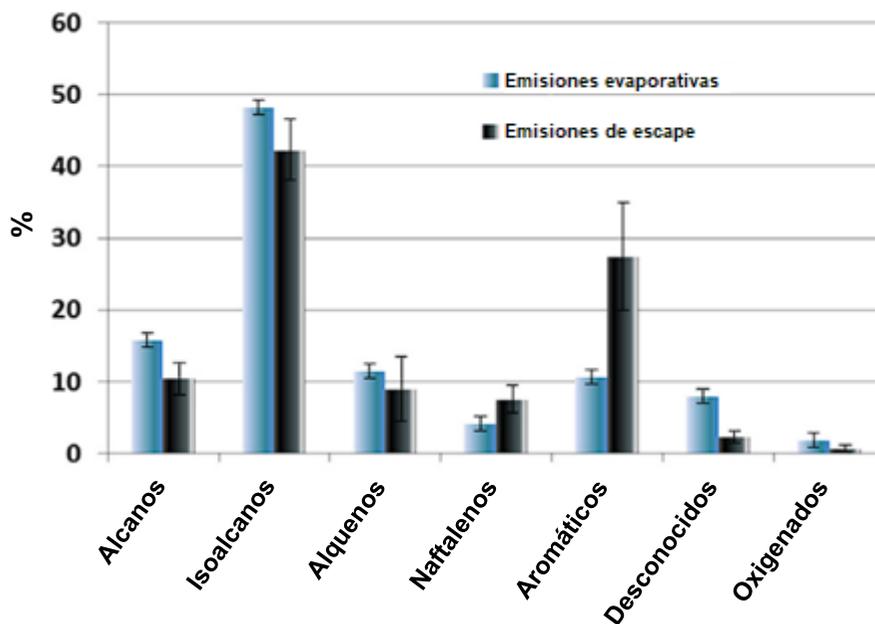


Figura 2. Composición de las emisiones evaporativas y de escape de COVs medidos en gasolinas mexicanas (Mugica-Álvarez *et al.* 2020b).

Otro ejemplo de emisiones vehiculares se observa en las gráficas de la **figura 3**, donde se muestra la composición de las emisiones provenientes de la quema de gasolina y diésel en el Reino Unido analizadas entre 1970 y 2012 (Huang *et al.* 2017).

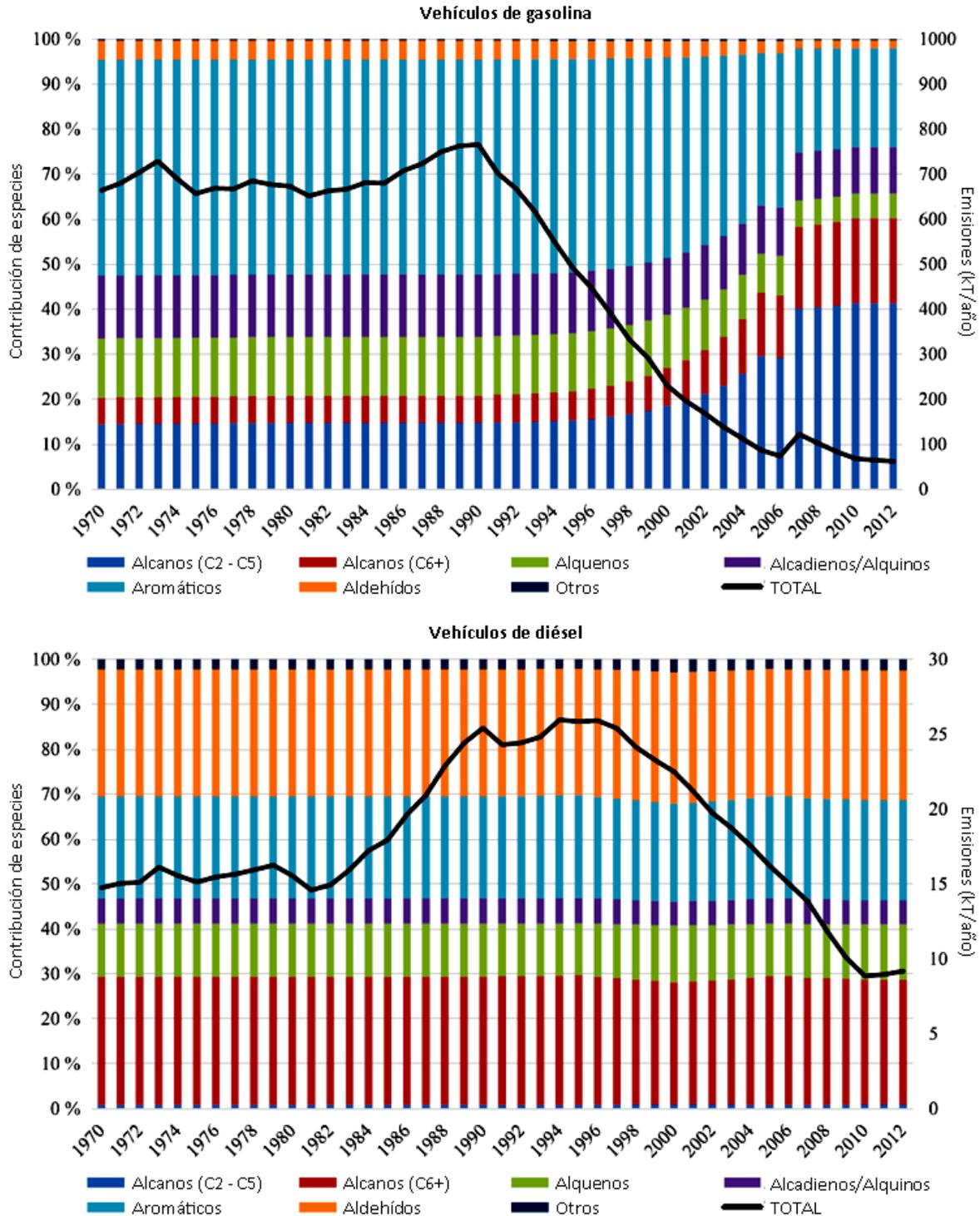


Figura 3. Composición y emisión de COVs provenientes de la gasolina y diésel en el periodo de 1970-2012 en Reino Unido (Huang et al. 2017).

La mayor parte de las emisiones de gasolina fueron alcanos con 2 a 5 carbonos, seguido de aromáticos y alcanos con más de 6 carbonos. Por otra parte, en las emisiones de la quema de diésel, las principales emisiones fueron alcanos con más de 6 carbonos, seguida de aldehídos y

aromáticos. Con respecto a las fuentes biogénicas (naturales), los principales COVs emitidos por la vegetación son isopreno y terpenos (Passant 2002, Temkin *et al.* 2023).

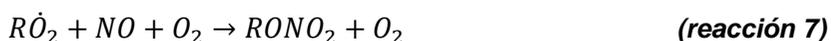
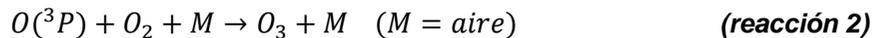
Los COVs pueden ser emitidos por diversas fuentes. La **tabla II** (SEDEMA 2021) muestra los compuestos mayormente emitidos en la ZMVM, siendo las fuentes de área, los principales emisores.

Tabla II. Principales COVs emitidos por diferentes actividades en la ZMVM (SEDEMA 2021).

| Contaminante | Emisiones totales en la ZMVM, 2018 (T/año) | | | | |
|-----------------------------|--|-----------------|-----------------|-------------------|-----------|
| | Fuentes fijas | Fuentes de área | Fuentes móviles | Fuentes naturales | Total |
| Tolueno | 1,238.80 | 12,554.41 | 6,842.02 | 38.65 | 20,673.88 |
| Isómeros de xileno | 2,604.34 | 7,165.13 | 5,369.09 | 79.48 | 15,218.04 |
| Metanol | 544.44 | 7,331.56 | N/A | 2,546.52 | 10,422.52 |
| 1,1,1-tricloroetano | 6.23 | 9,075.27 | N/A | N/A | 9,081.50 |
| Metil ter-butil éter (MTBE) | 28.55 | 880.28 | 5,158.46 | N/A | 6,067.29 |
| Alcohol isopropílico | 628.22 | 5,091.31 | N/A | N/A | 5,719.53 |
| Tricloroetileno | 2.18 | 4,084.16 | N/A | N/A | 4,086.34 |
| Triclorotrifluoroetano | 3.47 | 3,642.74 | N/A | N/A | 3,646.21 |
| Benceno | 99.66 | 1,810.60 | 1,647.43 | N/A | 3,557.69 |
| Diclorometano | 44.42 | 3,451.00 | N/A | N/A | 3,495.42 |
| Hexano | 149.91 | 1,919.30 | 1,370.98 | N/A | 3,440.19 |
| Percloroetileno | 264.94 | 3,098.52 | N/A | N/A | 3,363.46 |
| Bromuro de metilo | 0.00 | 3,294.82 | N/A | N/A | 3,294.82 |
| Dimetilamina | 2.59 | 3,233.12 | N/A | N/A | 3,235.71 |
| 2,2,4-trimetilpentano | 49.53 | 1,289.86 | 1,665.65 | N/A | 3,005.04 |
| Total | 5,667.28 | 67,922.08 | 22,053.63 | 2,664.65 | 98,307.64 |

4.3 COVs como precursores de ozono

El ozono troposférico (principal causa de contingencias ambientales en la Ciudad de México) se forma naturalmente mediante la fotólisis del NO₂ (con radiación de longitud de onda entre 290 y 391 nm) (**reacciones 1 y 2**). Una vez formado, reacciona rápidamente con NO, originando nuevamente NO₂ (**reacción 3**), por lo que el ozono en la tropósfera es eliminado. Sin embargo, se ha demostrado que los COVs son precursores de ozono, ya que intervienen en el proceso de formación/destrucción de este gas en la tropósfera (Levy 1971, Atkinson 2000, Finlayson-Pitts y Pitts 2000). Inicialmente, los COVs reaccionan con el radical OH, dando origen a radicales alquilo (**reacción 4**). Los COVs también reaccionan con el O₂ del aire, produciendo radicales peroxialquilo (R \dot{O}_2) (**reacción 5**), que también reaccionan con el NO para generar radical oxialquilo (R \dot{O}) y NO₂ (**reacción 6**), o bien, nitrato de alquilo (RONO₂) (**reacción 7**). Todo ello, en condiciones normales de presión y temperatura. Los radicales peroxialquilo compiten con el ozono para reaccionar con el NO, por lo que parte del ozono formado no logra destruirse, provocando su acumulación en la tropósfera (Atkinson 2000).

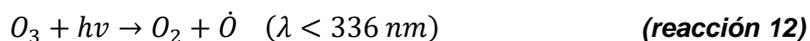
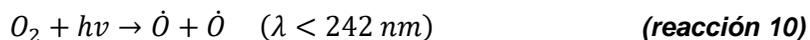


Aunque los COVs pueden contribuir en la acumulación de ozono, es importante considerar que no todos reaccionan igual con el NO; los compuestos más reactivos contienen el grupo funcional alqueno, seguido de aquellos con grupos funcionales aromáticos y alcanos (Solaz 2001). Además, debido a que los NO_x se remueven más rápidamente de la atmósfera que los COVs, se les considera el reactivo limitante; por lo que la sola presencia de los COVs no garantiza la formación de ozono (Carter 1994).

Por otra parte, en ausencia de NO, o bien, en concentraciones lo suficientemente pequeñas, el ozono troposférico puede reaccionar con el radical OH, siendo este un proceso adicional de pérdida de ozono.



Estos procesos regulan la concentración de ozono en la tropósfera, mientras que en la estratósfera se lleva a cabo el mecanismo de Chapman, como se muestra en las **reacciones 10-14** (Finlayson-Pitts y Pitts 2000):



Si bien, el mecanismo de Chapman es común en la estratósfera, también actúa, en menor medida, en la tropósfera. Para estos procesos de formación y destrucción de ozono, la termodinámica es importante porque indica la viabilidad de dichas reacciones (**Tabla III**).

Tabla III. Termodinámica en los procesos de formación y destrucción de ozono (Solaz 2001).

| Proceso | Termodinámica |
|----------------------|---|
| Formación de ozono | NO ₂ : Radiación UV-A λ ~ 391 nm (común en la tropósfera) O ₂ : Radiación UV λ < 242 nm (Mecanismo de Chapman) H° = 142.5 kJ/mol; G° = 163 kJ/mol Reacción no espontánea bajo condiciones normales de presión y temperatura. |
| Destrucción de ozono | O ₃ : Radiación UV λ = 200 – 310 nm (Mecanismo de Chapman) H° = -142.5 kJ/mol; G° = -163 kJ/mol Reacción espontánea bajo condiciones normales de presión y temperatura. |

H° – Entalpía de formación, G° – Energía libre de Gibbs

El tiempo de vida media del ozono en la tropósfera es de pocas semanas. Su concentración promedio global es de 40 ppb. Sin embargo, en muchos lugares, como las grandes ciudades, esta concentración puede superar las 100 ppb alrededor de las 2 de la tarde, hora en que la radiación solar y la concentración de ozono son mayores (Solaz 2001).

Por otra parte, los tiempos de vida de los COVs varían de una especie a otra. La figura 4 muestra los tiempos de vida de algunos COVs y CO. Se observa que los compuestos con menor tiempo de vida son los alquenos seguidos de los aromáticos, siendo los alcanos los que mayor tiempo persisten en la atmósfera (Parrish *et al.* 1998).

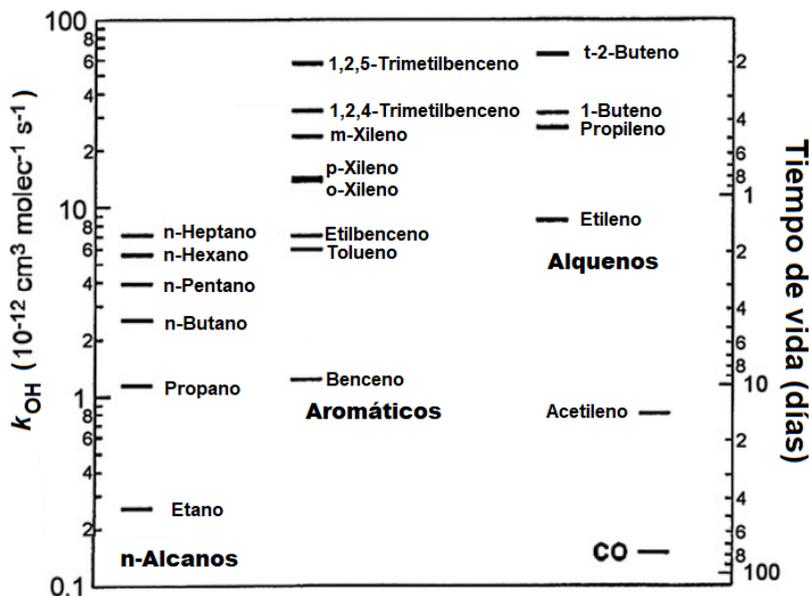


Figura 4. Constantes de velocidad de reacción del radical OH (eje izquierdo) y tiempos de vida troposféricos aproximados (eje derecho) para algunos hidrocarburos no metánicos. Para estimar los tiempos de vida, se consideró una concentración de OH de $10^6 \text{ molec cm}^{-3}$, a una temperatura de 298 K. (Parrish *et al.* 1998).

4.4 Potencial de formación de ozono (PFO)

Cada compuesto orgánico volátil interviene de diferente manera en la formación de ozono, lo que se conoce como reactividad incremental (IR) al ozono. Se refiere al cambio en la concentración de ozono provocado por el cambio en la concentración del COV de acuerdo con la **ecuación 1**.

$$IR = \frac{\Delta[O_3]}{\Delta[COV]} \quad (\text{ecuación 1})$$

La reactividad incremental ofrece una buena aproximación del efecto de los COVs sobre el ozono, sin embargo, esta estimación se realiza considerando la máxima reactividad incremental (MIR), por lo que los resultados se utilizan para identificar cuáles son las especies que más contribuyen a la formación de ozono, sin arrojar un valor preciso sobre su contribución real.

La escala MIR se define ajustando las emisiones de NO_x de forma que la mezcla de COVs base tenga la reactividad incremental más alta. Las emisiones de NO_x en el punto MIR se determinaron utilizando los programas computacionales desarrollados para el escenario MIR de 1988, específicamente el modelo EKMA, el cual genera simulaciones de cómo varía la formación de ozono ante diferentes concentraciones iniciales de COVs y NO_x. Para ello, se consideran diversos factores que pueden influir en la formación de ozono, tales como la variación de la concentración de los COVs durante el día, cambios en las alturas de inversión y arrastre de contaminantes a medida que cambia la altura (la altura de inversión aumenta durante el día), y variaciones horarias de la velocidad de fotólisis, humedad y temperatura. El valor del MIR es adimensional $\left(\frac{ppb_{O_3}}{ppb_{COV}}\right)$, y varía entre compuestos, por ejemplo, para los siguientes COVs, el MIR se encuentra entre paréntesis; *m*-xileno (10.61), *o*-xileno (7.49), acetaldehído (6.84), *p*-xileno (4.25), tolueno (3.97), etilbenceno (2.79), acetileno (1.25), benceno (0.81), etc. (Carter 1994). Conociendo el MIR del compuesto de interés, se calcula el potencial de formación de ozono mediante la **ecuación 2**.

$$[O_3] = [COV_i] \times MIR_i \quad (\text{ecuación 2})$$

Donde [COV_{*i*}] es la concentración del COV de interés (ppb) y MIR_{*i*} es la máxima reactividad incremental de dicho compuesto. De esta forma, se obtiene la cantidad máxima de ozono que puede generar el compuesto *i* (ppb). De la misma manera, se calcula el potencial de formación de ozono de cada compuesto y se pondera cuáles son los que más influyen en la generación de este contaminante (Huang *et al.* 2022).

4.5 Normatividad de COVs

Algunos compuestos se encuentran normados para el sector industrial, pero no para aire ambiente. Es difícil establecer normas ambientales para los COVs, en parte, debido a la gran cantidad de compuestos que integran este rubro, así como, a la diferencia en sus toxicidades (Tabla IV).

Tabla IV. Normatividad nacional e internacional con respecto a la emisión de COVs.

| Norma | Aplicación | Compuesto | Límite máximo permisible |
|------------------------|--|---|---|
| *NOM-041-SEMARNAT-2015 | Emisión de gases provenientes del escape de vehículos automotores en circulación que usan gasolina como combustible. | Hidrocarburos | Modelos 1993 y anteriores: 400 ppm Modelos 1994 y posteriores: 100 ppm $\text{ppm} = \frac{\mu\text{mol}_{\text{HC}}}{\text{mol}_{\text{hexano}}}$ |
| *NOM-042-SEMARNAT-2003 | Emisión de gases provenientes del escape de vehículos automotores nuevos cuyo peso bruto vehicular no exceda los 3,857 kilogramos, que usan gasolina, gas licuado de petróleo, gas natural y diésel. | Hidrocarburos no metánicos | Vehículos de pasajeros, modelos 2004-2009 (0.156 g/km). Camiones ligeros con peso de 1,701 – 2,608 kg y vehículos utilitarios, modelo 2004-2009 (0.200 g/km). Camiones ligeros con peso de 2,608 – 3,857 kg y vehículos utilitarios, modelos 2004-2009 (0.240 g/km). Vehículos de pasajeros, modelos 2010 en adelante (0.047 g/km). Camiones ligeros con peso hasta 2,608 kg y vehículos utilitarios, modelo 2010 en adelante (0.087 g/km). |
| *NOM-050-SEMARNAT-2018 | Emisión de gases provenientes del escape de vehículos automotores en circulación que usan gas licuado de petróleo, gas natural u otros combustibles alternos. | Hidrocarburos | Modelos 1993 y anteriores: 200 ppm para vehículos con peso bruto vehicular menor a 3857 kg, de lo contrario 220 ppm Modelos 1994 y posteriores: 100 ppm para vehículos con peso bruto vehicular menor a 3857 kg, de lo contrario 150 ppm |
| *NOM-121-SEMARNAT-1997 | Emisiones en operaciones de recubrimiento de carrocerías nuevas en planta de automóviles, unidades de uso múltiple, de pasajeros y utilitarios; carga y camiones ligeros | Cualquier COV, excepto: metano, etano, cloroformo de metilo, diclorometano, CFCs, FCs, HFCs, HCFCs. | Automóviles: 55 g/m ² Unidades de uso múltiple para pasajeros y utilitarios: 60 g/m ² Unidades de uso múltiple para carga y camiones ligeros: 75 g/m ² |

| Norma | Aplicación | Compuesto | Límite máximo permisible |
|--|--|---|--|
| *NOM-123-SEMARNAT-1998 | Emisión en la fabricación de pinturas de secado al aire base disolvente para uso doméstico | Acetona/propanal, Metil Cloroformo y cloruro de metileno | 450 g/l |
| **ANTEPROY-NOM-XXX-SE-2020 (Martínez 2022) | Emisión de COVs por productos de limpieza de uso doméstico y cosméticos que se fabriquen, comercialicen o importen a territorio nacional | Cualquier COV excepto etano, propano, diclorometano, 1,1-difluoroetano, PCBTF, siloxanos completamente metilados, cíclicos, ramificados o lineales, acetona/propanal, percloroetileno, etilfluoruro. Además, quedan exentos aromatizantes cuyos COVs sean 100% fragancia, asimismo, COVs cuya presión de vapor sea menor a 0.1 mmHg a 20°C. En caso de desconocerse la presión de vapor, se descartan aquellos que tengan más de 12°C o si tienen un punto de fusión superior a 20°C y no sublimen. | <p>Aromatizantes:</p> <p>Fase única: 70%^p/_p de COV</p> <p>Fase doble: 30%^p/_p de COV</p> <p>Líquidos/rociadores: 55%^p/_p de COV</p> <p>Sólidos/geles: 3%^p/_p de COV</p> <p>Limpiadores de azulejos y baños</p> <p>Aerosoles: 35%^p/_p de COV</p> <p>Todas las demás formas: 7%^p/_p de COV</p> <p>Ceras para pisos</p> <p>Productos para piso flexible: 3%^p/_p de COV</p> <p>Cera para pisos de madera: 90%^p/_p de COV</p> <p>Productos de mantenimiento de muebles: 25%^p/_p de COV</p> <p>Limpiadores para uso general: 30%^p/_p de COV</p> <p>Limpiadores para vidrios</p> <p>Aerosoles: 12%^p/_p de COV</p> <p>Todas las demás formas: 8%^p/_p de COV</p> <p>Spray para el cabello: 80%^p/_p de COV</p> <p>Mousses para el cabello: 16%^p/_p de COV</p> <p>Geles para el cabello: 6%^p/_p de COV</p> <p>Prelavado de ropa</p> <p>Aerosoles/sólidos: 22%^p/_p de COV</p> <p>Todas las demás formas: 5%^p/_p de COV</p> <p>Productos de almidón para ropa: 5%^p/_p de COV</p> <p>Removedores de esmalte de uñas: 85%^p/_p de COV</p> <p>Espuma de afeitar: 5%^p/_p de COV</p> |

| Norma | Aplicación | Compuesto | Límite máximo permisible |
|--|---|---|---|
| ***EPA – 40 CFR Part 59 (1998) | Emisión por productos de consumo y comerciales | Cualquier compuesto orgánico volátil | <p>Productos de limpieza de baños: 7 %^p/_p en aerosoles, y 5 %^p/_p en otro tipo de productos.</p> <p>Desengrasantes para motores: 75 %^p/_p</p> <p>Abrillantadores y ceras para suelo: 7 %^p/_p productos para una amplia gama de materiales, 10 %^p/_p productos para suelos no resistentes y 90 %^p/_p ceras para pisos de madera.</p> <p>Limpiadores de vidrios: 12 %^p/_p en aerosoles y 8 %^p/_p para otro tipo de productos.</p> <p>Spray para cabello: 80 %^p/_p</p> <p>Mousse para el cabello: 16 %^p/_p</p> <p>Gel para cabello: 6 %^p/_p</p> <p>Insecticidas: 40 %^p/_p para bichos rastreros, 25 %^p/_p para pulgas y garrapatas, 35 %^p/_p para insectos voladores, entre otros.</p> <p>Removedor de esmalte de uñas: 85 %^p/_p</p> <p>Recubrimientos de diversos materiales: 350 – 870 g/L</p> |
| * <i>NOM-010-STPS-2014</i> | Centros de trabajo donde se produzcan, almacenen o manejen sustancias químicas capaces de generar contaminación en el ambiente laboral. | Más de 500 compuestos, de los cuales algunos son COVs | El valor límite de exposición promedio ponderado en el tiempo (VLE-PPT) varía por tipo de exposición (crónica o aguda) y del compuesto, por ejemplo, el benceno tiene como VLE 0.5 ppm en exposición crónica, y 2.5 ppm en exposición aguda. |
| *** <i>Health and Safety Laboratory – MDHS – 96 Volatile organic compounds in air (2000)</i> | Exposición en aire ambiente | Cualquier compuesto orgánico volátil | El valor límite de exposición varía por el tipo de exposición (crónica o aguda) y del compuesto, por ejemplo, el tolueno tiene como LMP 50 ppm en exposición crónica, y 150 ppm en exposición aguda. |

* Normas Oficiales Mexicanas

** Proyecto de Norma Oficial Mexicana

*** Normas internacionales

Nota: Las normas en cursiva son aquellas en que se analiza el valor límite de exposición y no el de emisión.

4.6 Efectos en salud

Los efectos de los COVs pueden ir desde irritación en los ojos y vías respiratorias, daños en el sistema nervioso central (SNC) e incluso cáncer (Soni *et al.* 2018). Por ejemplo, existe un subgrupo llamado BTEX (benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos) que, de acuerdo con la Organización Mundial de la Salud (OMS), tienen efectos neurotóxicos y mutagénicos en la salud. La exposición aguda ante estos compuestos suele provocar dolor de cabeza, somnolencia, mareos, temblores, irritación en ojos, sequedad y descamación de la piel, disfunción del sistema nervioso central, fatiga, arritmia cardiaca, daño en pulmones y riñones (U.S. EPA 2000a, 2000b, U.S. EPA 2012).

Los aldehídos tienen efectos irritantes agudos en humanos, siendo el formaldehído uno de los compuestos más abundantes, al mismo tiempo que es uno de los más dañinos, pues ha sido reportado como un agente carcinógeno en humanos (grupo 1) de acuerdo con el Centro Internacional de Investigaciones sobre el Cáncer (IARC por sus siglas en inglés). Asimismo, el segundo aldehído más abundante es el acetaldehído, que es catalogado como posible carcinógeno para los humanos (grupo 2B) por la IARC. Si la concentración de aldehídos es de 10 a 20 veces mayor que los niveles ambientales, se produce irritación ocular y olfativa, mientras que a dosis 100 veces mayor que el nivel ambiental se produce irritación extrema de las membranas mucosas y la alteración de la respiración, además de un probable daño epitelial irreversible en la exposición crónica (Watson *et al.* 1988).

Los alcoholes son rápidamente absorbidos después de la exposición oral, cutánea o respiratoria y se somete a una distribución general al agua corporal. Una de las enfermedades más comúnmente desarrolladas ante la exposición a alcoholes es acidosis metabólica, la cual ocurre seguida de efectos visuales que pueden conducir a la ceguera. La toxicidad ocular es ocasionalmente seguida por coma, otros efectos del sistema nervioso central y la muerte (Watson *et al.* 1988).

La exposición aguda a cetonas suele producir irritación en ojos, nariz y garganta. Ante algunos compuestos se puede presentar un sabor desagradable que puede perdurar por horas. Por otro lado, la exposición crónica a estos compuestos puede producir dolor de cabeza, somnolencia, mareos, náuseas, además de irritación en ojos, nariz y garganta (NIOSH 1978).

4.7 Determinación de COVs en el aire ambiente

Para la determinación de COVs en el aire ambiente, existen los métodos de medición con baja resolución temporal manuales, no continuos u “off-line” y los métodos de medición con alta resolución temporal, automáticos, continuos u “on-line”. Los primeros involucran la preparación

del sustrato de colecta, muestreo, traslados de la muestra, tratamiento de la muestra, análisis instrumental y análisis de datos. Los métodos “online” agrupan los cinco primeros procedimientos de las mediciones “off-line”, más el análisis de datos, llevando a cabo mediciones en continuo. La **tabla V** ilustra la comparación de diversas técnicas empleadas para el análisis de COVs.

Tabla V. Cuadro comparativo de técnicas para la medición de COVs.

| | Técnica | Ventaja | Desventaja |
|--------------------------------|--|---|--|
| No continuo “ Off-line” | Cromatografía de gases con detector de ionización de llama (CG-DIF) | Alta sensibilidad. Selectiva | Resultados para largos intervalos de tiempo de muestreo integrado. La información se limita a la medición puntual. Pérdida de información sobre la dinámica de la especie en la atmósfera. Pérdidas por tratamiento de muestra. Baja especificidad |
| | Cromatografía de gases con espectrometría de masas (CG-EM) | Alta selectividad. Dependiendo del detector espectrométrico puede ser específico. Alta sensibilidad. | Resultados para largos intervalos de tiempo de muestreo integrado. La información se limita a la medición puntual. Pérdida de información sobre la dinámica de la especie en la atmósfera. Pérdidas por tratamiento de muestra. |
| Continuo “ Online” | Espectrometría de movilidad iónica (EMI) | Alta sensibilidad. Simple, robusto y compacto. | Baja selectividad. Algunos compuestos no se pueden separar, lo que dificulta su identificación. |
| | Técnica de Flujo Posterior (FP) | Útil para cuantificación | Pueden interferir iones no deseados en las reacciones. Mientras más átomos tenga el gas, más iones se generan. |
| | Tubo de Flujo Iónico Seleccionado (TFIS) | Permite el acceso de un grupo selecto de iones | Diferentes requerimientos de presión en el equipo. Tiene menor sensibilidad. |
| | Transferencia de protón acoplada a espectrometría de masas (PTR-MS) | Análisis en tiempo real. Sin tratamiento de muestra. No hay pérdida por manipulación de la muestra. Composición inalterada. Permite conocer la dinámica atmosférica de los COVs estudiados Sensible. Selectivo. | Iones diferentes pueden tener la misma masa molecular, lo que dificulta la identificación. La presencia de “clusters” puede ser tanto ventaja como desventaja, porque puede afectar la identificación, o bien mejorarla. Tiene limitaciones en el análisis cuantitativo, a menos que se cuente con estándares. |
| | Transferencia de protón acoplada a la espectrometría de masas con detector de tiempo de vuelo (PTR-ToF-MS) | Además de las ventajas del PTR-MS: Aumenta la especificidad y la sensibilidad. | Iones diferentes con la misma masa molecular, pueden ser separados por la alta resolución espectrométrica, no aplica para masas idénticas. Es más selectivo que el PTR-MS. |

5. Hipótesis

La medición continua de COVs permitirá mejorar la comprensión de la influencia que ejercen las fuentes de emisión, los procesos secundarios y los parámetros físicos atmosféricos sobre su distribución temporal. Se podrá discernir con mayor precisión el tipo de fuentes de emisión y procesos de formación secundaria. Debido a que la atmósfera de la Ciudad de México es oxidante, el número de COVs oxigenados dominará sobre los reducidos (compuestos con puros enlaces carbono-hidrógeno, como los alquenos y los aromáticos); así como el número de especies formadas en la atmósfera será más abundante en temporada de seca cálida que en seca fría porque la radiación será mayor en la primera.

6. Objetivos

6.1 Objetivo general

Determinar la especiación química de COVs en el aire ambiente de un sitio receptor de contaminantes en la Ciudad de México, en dos temporadas, aplicando una técnica de medición continua.

6.2 Objetivos específicos

1. Cuantificar y estimar las concentraciones de COVs seleccionados en el aire ambiente, en dos temporadas del año.
2. Comparar la concentración de COVs entre las dos temporadas.
3. Identificar los COVs en el aire ambiente.
4. Determinar la distribución temporal de los COVs.
5. Determinar la variabilidad horaria de los COVs.
6. Identificar fuentes de emisión.
7. Determinar el potencial de formación de ozono por COVs.

7. Método

7.1 Sitio de muestreo

El sitio de muestreo se localizó al suroeste del Área Metropolitana de la Ciudad de México, en el Instituto de Ciencias de la Atmósfera y Cambio Climático, ICAyCC (**Figura 5**), a 19.326109° Norte y 99.175747° Oeste. Se encuentra a una altitud de 2,268 m.s.n.m. Se considera un lugar receptor

de contaminantes atmosféricos, en particular, de smog fotoquímico. La toma de muestra se hizo en la azotea del instituto, ubicada a 12 metros de altura, aproximadamente.



Figura 5. Ubicación del sitio de muestreo (Instituto de Ciencias de la Atmósfera y Cambio Climático (ICAYCC), Ciudad de México (INEGI 2023).

El sitio de muestreo se encuentra en la alcaldía Coyoacán, la cual se caracteriza por tener un clima templado sub-húmedo, que presenta lluvias en verano, principalmente. Tiene una temperatura media anual entre 12 °C y 18 °C, y precipitación anual de 1,129 mm. La humedad relativa (H.R.) promedio es de 33 %, mientras que los vientos dominantes en el año son del noreste con velocidad de 20 m s⁻¹. De acuerdo con datos del Instituto de Geofísica de la UNAM

(<https://areas.geofisica.unam.mx/>), la irradiación diaria promedio durante diciembre es de 6.75 – 7.68 kWh m⁻², mientras que en abril es de 10.52 – 11.45 kWh m⁻² (Rentería 2009, SEDATU 2015). La campaña de medición se realizó en dos temporadas:

- Temporada seca fría (TSF): 12 – 18 de diciembre, 2021.
- Temporada seca cálida (TSC): 6 – 15 de abril, 2022.

7.2 Contaminantes criterio y parámetros meteorológicos

Los contaminantes criterio analizados en este trabajo fueron monóxido de carbono (CO), dióxido de nitrógeno (NO₂), ozono (O₃) y dióxido de azufre (SO₂). Estos se tomaron de la Red Automática de Monitoreo Atmosférico (RAMA) del Sistema de Monitoreo Atmosférico (SIMAT), de la Secretaría de Medio Ambiente (SEDEMA), del Gobierno de la Ciudad de México. Estos contaminantes se utilizaron para reforzar/descartar la identificación de fuentes de emisión. Por ejemplo, el CO que suele asociarse con la quema de combustibles fósiles. Si bien el NO₂ está relacionado a un proceso de formación secundaria, se suele asociar con las emisiones vehiculares (primarias), ya que estas contienen óxido nítrico (NO), el cual rápidamente se oxida para formar NO₂, principalmente en presencia de radiación solar (Katsouyanni *et al.* 2011).

Los parámetros meteorológicos de temperatura, humedad relativa, velocidad y dirección del viento, y radiación, se tomaron de la Red Universitaria de Observatorios Atmosféricos (RUOA) (<https://www.ruoa.unam.mx/>). Los equipos de ambas redes se ubicaron a ~10 metros de la toma de muestra para COVs, en el Instituto de Ciencias de la Atmósfera y Cambio Climático (ICAYCC), ubicado al suroeste del Área Metropolitana de la Ciudad de México.

7.3 Toma de muestra y análisis instrumental de COVs

Para la toma de la muestra y la medición de COVs se empleó una técnica conocida como transferencia de protón acoplada a espectrometría de masas con tiempo de vuelo (PTR-ToF-MS, Vocus-2R). Actualmente, existen tecnologías de vanguardia que determinan a los COVs en continuo y en tiempo real. Una de ellas es la transferencia de protón acoplada a la espectrometría de masas (PTR-MS). Esta técnica inicia con la transferencia de un protón a una molécula de agua, generando un ion hidronio (H₃O⁺). Esto se logra mediante una descarga eléctrica al agua que ingresa al equipo, en un sistema de cátodo hueco, a 100 °C, produciendo un protón (H⁺) y un ion hidroxilo (OH⁻) (**reacciones 15** y **16**). El protón reacciona con el agua, la cual tiene una afinidad protónica de 691 ± 3 kJ/mol.



El ion hidroxilo (OH⁻) generado se lleva a un reactor ion-molécula o cámara de reacción (drift tube), donde reacciona con la muestra (**reacción 17**). Para que el ion hidronio (H₃O⁺) pueda ceder su protón, necesita reaccionar con una molécula con afinidad protónica mayor que la del agua, generando una reacción exotérmica. La mayoría de los COVs tienen dicha característica (**Tabla VI**), excepto los gases inertes, formaldehído, los alcanos y algunos compuestos alifáticos de cadena corta (Krechmer *et al.* 2018).

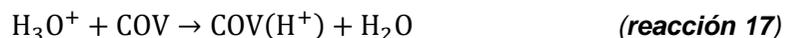


Tabla VI. Afinidad protónica de algunos COVs, mayor que la del agua (691± 3 kJ/mol). Datos tomados de www.tinyurl.com/PTRLibrary (Pagonis *et al.* 2019).

| Masa (g/mol) | Composición elemental | Nombre | Afinidad protónica (kJ/mol) | Masa (g/mol) | Composición elemental | Nombre | Afinidad protónica (kJ/mol) |
|--------------|---------------------------------|----------------------|-----------------------------|--------------|--|----------------------|-----------------------------|
| 28.018 | HCN | Ácido cianhídrico | 712.9 | 55.054 | C ₄ H ₆ | 1,2-butadieno | 778.9 |
| 33.033 | CH ₃ OH | Metanol | 754.3 | 55.054 | C ₄ H ₆ | 1,3-butadieno | 783.4 |
| 34.995 | H ₂ S | Sulfuro de hidrógeno | 705.0 | 56.049 | C ₃ H ₅ N | Propanonitrilo | 794.1 |
| 41.039 | C ₃ H ₄ | 1,2-propadieno | 775.3 | 57.033 | C ₃ H ₄ O | Acroleína | 797 |
| 42.034 | C ₂ H ₃ N | Acetonitrilo | 779.2 | 57.070 | C ₄ H ₈ | Trans-2-buteno | 747 |
| 43.054 | C ₃ H ₆ | Propeno | 751.6 | 58.029 | C ₂ H ₃ NO | Isocianato de metilo | 764.4 |
| 43.054 | C ₃ H ₆ | Ciclopropano | 750.3 | 58.065 | C ₃ H ₇ N | Propenammina | 909.5 |
| 44.013 | CNHO | Ácido isociánico | 753.0 | 59.049 | C ₃ H ₆ O | Acetona/propanal | 812 |
| 45.033 | C ₂ H ₄ O | Acetaldehído | 768.5 | 59.049 | C ₃ H ₆ O | Propanal | 786 |
| 46.029 | CH ₃ NO | Formamida | 822.2 | 60.044 | C ₂ H ₅ NO | Acetamida | 863.6 |
| 46.065 | C ₂ H ₇ N | Dimetilamina | 929.5 | 60.081 | C ₃ H ₉ N | Trimetilamina | 948.9 |
| 46.065 | C ₂ H ₇ N | Etilamina | 912.0 | 60.081 | C ₃ H ₉ N | 1-propilamina | 917.8 |
| 47.013 | CH ₂ O ₂ | Ácido fórmico | 742.0 | 60.081 | C ₃ H ₉ N | Isopropilamina | 923.8 |
| 47.049 | C ₂ H ₆ O | Etanol | 776.4 | 60.081 | C ₃ H ₉ N | Metiletilamina | 942.2 |
| 54.034 | C ₃ H ₃ N | Acrlonitrilo | 784.7 | 61.028 | C ₂ H ₄ O ₂ | Ácido acético | 783.7 |

El COV protonado se desplaza hacia el espectrómetro de masas gracias a la presencia de un cuadrupolo. Éste produce un campo de radiofrecuencia en el reactor para agrupar los iones en el eje central y mejorar la eficiencia de transmisión, al tiempo que desplaza los COV protonados hacia el “Time-of-Flight” (ToF). El campo eléctrico axial se utiliza para mejorar las energías de colisión de los iones y limitar la formación de “clusters”. Los iones llegan al espectrómetro de masas “ToF”, donde son reflejados y posteriormente detectados. El “ToF” tiene la ventaja de separar moléculas con resolución de masa de <1 mDa. Cuando los iones entran en la cámara

del “ToF” se impulsan por un alto voltaje generados por el pulsador, con la misma energía cinética. Los compuestos más ligeros tendrán mayor velocidad, a diferencia de los más pesados, cuya velocidad será relativamente menor (Cotter 1989, Ellis y Mayhew 2013, Krechmer *et al.* 2018). Debido a que la toma de la muestra se puede hacer *in situ*, los resultados se obtienen típicamente cada segundo, e incluso puede ser en menor tiempo.

Para la toma de la muestra, se utilizó un tubo de teflón de aproximadamente 9.1 m de largo y 3/8 de pulgada de diámetro interno, conectado a una bomba Rocker® (modelo Rocker 300), con flujo máximo de 23 litros/minuto (RSU Labsupply 2017), teniendo un tiempo de residencia aproximado de 1.7 segundos durante el trayecto (**Figura 6**). De la línea principal, se derivó una línea de colecta hacia el PTR. El flujo de colecta entró por un capilar de 0.18 mm de diámetro que lo restringe a 100 sccm. La variación en el flujo de entrada no afecta la sensibilidad del equipo, ya que el tiempo de reacción está dado por el campo eléctrico y la presión. Durante el muestreo, el capilar se comenzó a tapar por la presencia de sólidos en la línea, por lo que se tuvo que reemplazar por uno nuevo.



Figura 6. Izquierda, punto de entrada de la muestra. Centro, continuación del tubo de teflón dirigiéndose al PTR y derecha, conexión del tubo de teflón al PTR-ToF-MS.

7.4 Calibración del equipo

El equipo lleva a cabo tres calibraciones de forma automática, en las que emplea un gas de calibración. En este estudio se empleó una mezcla estándar con 17 COVs a 500 ppb cada uno (metanol, acetonitrilo, etanol, acetona, dimetil sulfuro, isopreno, metacroleína, MVK, benceno, tolueno, furfural, linalool, α -cedreno, D3-siloxano, D4-siloxano, D5-siloxano y D6-siloxano). Los COVs fueron diluidos con aire cero (generado al hacer pasar aire ambiente a través de una trampa de hidrocarburos) para obtener una concentración final de 10 ppb (para la mayoría de COVs). La primera calibración es un autoajuste (autotune, en inglés) que genera gráficas de

dispersión “resolución en masa vs. sensibilidad” para cada compuesto, en numerosas condiciones específicas de voltaje (**Figura 7**). Cada punto es una condición de voltaje, y se selecciona aquel que ofrezca la mayor resolución y sensibilidad para todos los COVs presentes en el gas (voltaje de la fuente de iones: ~437 V; voltaje del detector: ~2,500 V). En este caso, el compuesto cuya gráfica ofreció las condiciones óptimas de voltaje fue el tolueno, por lo que se utilizó como compuesto de referencia y calibración.

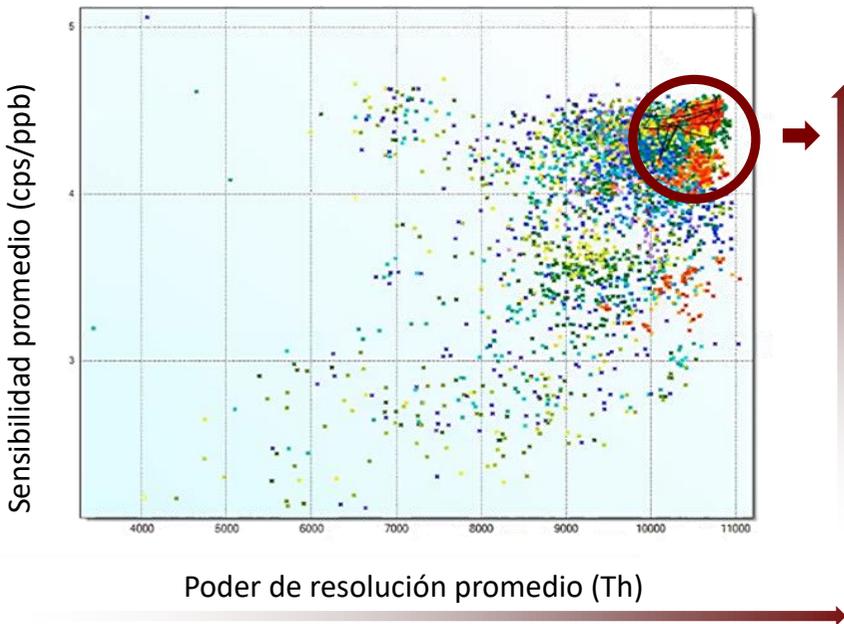


Figura 7. Gráfica de dispersión de resolución vs sensibilidad del tolueno.

La sensibilidad se considera constante e independiente de la concentración, ya que los factores que influyen en ella están asociados a un valor de voltaje, el cual se mantiene constante:

- Voltaje de la fuente de iones (~437 V)
- Voltaje del detector (~2,500 V)
- $E/N=153 \text{ Td}$

Donde

E: campo eléctrico del “drift tube”

N: densidad de número del gas, es decir, el número de moléculas de gas entre unidad de volumen.

El segundo tipo de calibración se conoce como “calibración interna”, y se emplea para asegurar la calidad de la información obtenida en las mediciones. Se recomienda hacerse cada que inicia una campaña de medición, o bien, cuando se vea un cambio considerable en las señales de los compuestos del gas de calibración durante los periodos de calibración.

El tercer tipo son los “periodos de calibración”, los cuales se realizan durante la campaña de muestreo. Para ello, durante el muestreo, se detiene el flujo de entrada de muestra y se deja entrar gas de calibración, así como aire cero, para evaluar la respuesta del equipo y asegurar que las mediciones sean consistentes.

7.5 Adquisición de datos

Las mediciones se llevaron a cabo cada 10 s. Se realizó la identificación y cuantificación de los COVs. El análisis cuantitativo consideró la concentración de una lista específica de COVs, elaborada a partir de los compuestos comúnmente reportados en la literatura (Molina *et al.* 2007, Jordan *et al.* 2009, Dolgorouky *et al.* 2012, Brillì *et al.* 2014, Garzón *et al.* 2015 Gilman *et al.* 2015, Jaimes-López *et al.* 2015, Magaña-Reyes *et al.* 2015, Sahu y Saxena 2015, Sahu *et al.* 2016, Sarkar *et al.* 2016, Sahu *et al.* 2017, Sheng *et al.* 2018, Han *et al.* 2019, Li *et al.* 2019, Liang *et al.* 2020, Maji *et al.* 2020, Mugica-Álvarez *et al.* 2020a, Wang *et al.* 2020, Wu *et al.* 2020, Zavala *et al.* 2020, Gkatzelis *et al.* 2021, Molinier *et al.* 2022, Zhang *et al.* 2022, Li *et al.* 2023).

7.6 Análisis cualitativo: Identificación de compuestos

Se utilizó el programa Interactive Data Language (IDL) para ejecutar el programa llamado “PTR-wid”, e identificar a los COVs medidos por el PTR-ToF-MS. Este programa analiza todos los espectros de masas generados cada 10 segundos y, con el promedio de las masas atómicas presentes en, al menos, el 5% de los espectros de cada archivo, genera una lista unificada de masas. Cada archivo contiene mediciones de 30 min. Es decir, cada archivo contiene alrededor de 180 espectros. A partir de esta lista de masas, el software propone fórmulas condensadas y desviaciones estándar asociadas a la masa de cada fórmula. A menor desviación estándar, mayor es la probabilidad de que la fórmula sugerida corresponda a la masa detectada. Se emplearon tres criterios para la asignación de la fórmula:

- Ser fórmulas químicamente viables.
- La presencia de isótopos asociada a la masa principal.
- Mínima diferencia de masa en mDa.

Si bien, el equipo tiene una resolución hasta 0.0001 g/mol, este programa logra diferenciar masas con una resolución de 0.001 g/mol.

7.7 Análisis cuantitativo: Cuantificación/Estimación de la concentración de los compuestos comúnmente reportados en aire ambiente

Para cuantificar y/o estimar los COVs identificados, se utilizó el programa “Tofwerk” versión “3_2_2_1”. Para considerar aquellas mediciones válidas se tomaron en cuenta los siguientes criterios de calidad:

- Mínima variación del voltaje de la fuente de iones del equipo en el periodo de medición.
- Masas superiores a 500 g/mol no se consideraron volátiles. Las masas individuales de COVs detectados en aire ambiente, comúnmente abarcan de 18 a 371 g/mol (Yuan *et al.* 2017).
- El espectro promedio de referencia, donde el ion más abundante fue el primer “cluster” de agua ($H_2O \cdot H_3O^+$) con una relación masa/carga (m/z) de 37.
- La forma y el ancho del pico para la identificación de las masas, buscando la mayor resolución entre ellas.

Se realizaron calibraciones de los archivos arrojados por el PTR, para convertir esa información en concentración (ppb) o cuentas por segundo (cps). En estas calibraciones se consideró

- a. El espectro promedio de referencia, donde el ion más abundante fue el primer “cluster” del agua ($H_2O \cdot H_3O^+$) con m/z 37.
- b. La forma y el ancho de pico para la identificación de las masas, buscando la mayor resolución entre ellas.
- c. La calibración de masas con algunos compuestos estándares, cuyas características fueron:
 - Tener la certeza de que se encuentran siempre presentes en las muestras.
 - Estar distribuidos en todo el intervalo de masas.

Una vez hecha la calibración, la determinación de la concentración se hizo por dos métodos:

1. Cuantificación: en este método, se utilizaron las respuestas de los 17 estándares presentes en el gas de calibración (**Tabla VII**). Se analizaron los archivos de adquisición de la muestra, que indican las señales de los iones en cuentas por segundo (cps). Se identificaron los periodos de calibración del equipo, con base en la señal del tolueno, y se obtuvo un comportamiento como el de la **figura 8**, donde la cresta fue la señal del estándar de calibración a 10 ppb.

Durante la entrada de aire cero, las válvulas de entrada de muestra y del gas de calibración se cerraron. Mientras que, durante la entrada de gas de calibración, se introdujo aire cero para diluir la concentración 50:1 (**Tabla VII**).

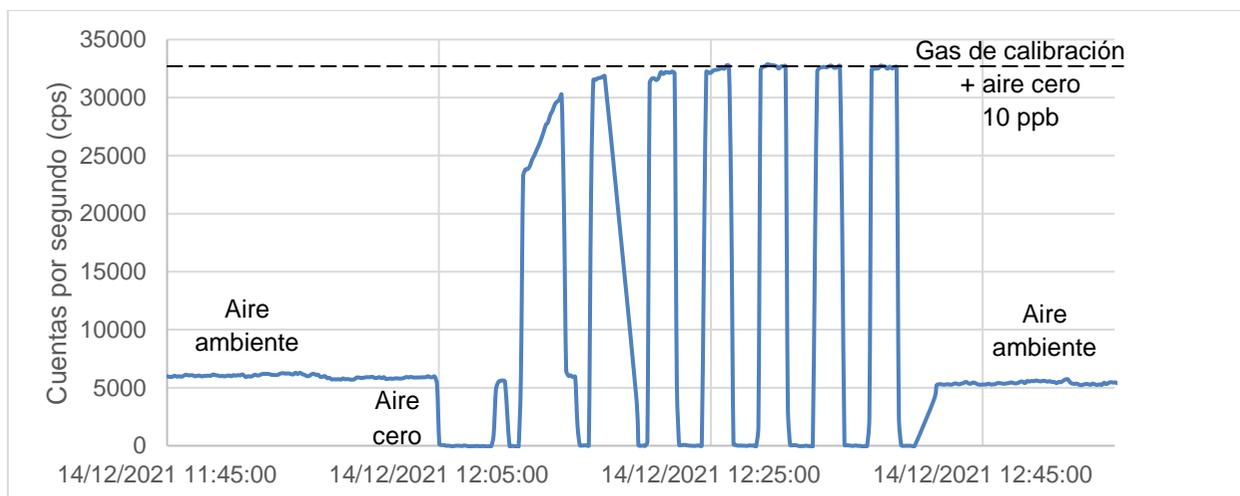


Figura 8. Determinación de la concentración por “cuantificación”, p.ej. benceno.

La concentración de la muestra se calculó relacionando la señal en la muestra con la señal del estándar y su concentración del estándar (**Tabla VII**). Se obtuvieron medianas horarias.

- Ventaja: La concentración es más certera.
- Desventaja: Sólo se pueden cuantificar los compuestos que contiene el gas de calibración.

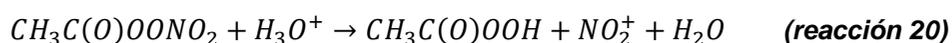
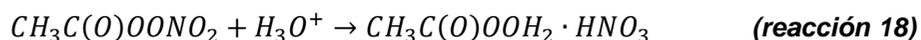
Tabla VII. Estándares de COVs en el gas de calibración.

| Compuesto | Fórmula | CAS# | Concentración (ppb) | Concentración en el detector del PTR (ppb) |
|-----------------------------------|--|----------|---------------------|--|
| Metanol | CH ₃ OH | 67-56-1 | 500.00 | 10.02 |
| Acetonitrilo | C ₂ H ₃ N | 75-05-8 | 500.00 | 10.24 |
| Etanol | C ₂ H ₆ O | 64-17-5 | 500.00 | 10.08 |
| Acetona | C ₃ H ₆ O | 67-64-1 | 500.00 | 9.59 |
| Dimetil sulfuro (DMS) | C ₂ H ₆ S | 75-18-3 | 500.00 | 10.90 |
| Isopreno | C ₅ H ₈ | 78-79-5 | 500.00 | 9.39 |
| Metacroleína | C ₄ H ₆ O | 78-85-3 | 250.00 | 4.88 |
| Metil-vinil-cetona (MVK) | C ₄ H ₆ O | 78-94-4 | 250.00 | 4.88 |
| Benceno | C ₆ H ₆ | 71-43-2 | 500.00 | 9.59 |
| Tolueno | C ₇ H ₈ | 108-88-3 | 500.00 | 9.39 |
| Furfural | C ₅ H ₄ O ₂ | 98-01-1 | 500.00 | 9.04 |
| Linalool | C ₁₀ H ₁₈ O | 78-70-6 | 500.00 | 9.10 |
| α-cedreno | C ₁₅ H ₂₄ | 469-61-4 | 100.00 | 2.02 |
| Hexametilciclotrisiloxano (D3) | C ₆ H ₁₈ O ₃ Si ₃ | 541-05-9 | 500.00 | 9.47 |
| Octametilciclotetrasiloxano (D4) | C ₈ H ₂₄ O ₄ Si ₄ | 556-67-2 | 500.00 | 9.82 |
| Decametilciclopentasiloxano (D5) | C ₁₀ H ₃₀ O ₅ Si ₅ | 541-02-6 | 500.00 | 9.35 |
| Dodecametilciclohexasiloxano (D6) | C ₁₂ H ₃₆ O ₆ Si ₆ | 540-97-6 | 500.00 | 3.82 |

Nota: Debido a que la metacroleína y la metil-vinil-cetona (MVK) tienen la misma masa molecular, la concentración se consideró como la suma de ambos compuestos.

2. **Estimación:** En este método se estimaron las concentraciones de COVs basadas en la constante de protonación. Se integró una “peak list” (listado de especies protonadas con sus

respectivas fórmulas y masas) para 47 COVs frecuentemente descritos en la literatura. Fueron seleccionados porque algunos tienen propiedades tóxicas, otros son precursores de ozono, productos de oxidación y marcadores de distintas fuentes de emisión. Además, se incluyeron los contenidos en el gas de calibración, para estimar un total de 64 especies (**Tabla VIII**). En este listado se encuentra un fragmento de peroxiacetilnitrato (PAN), el cual tiene la fórmula $C_2H_4O_3H^+$. De acuerdo con Müller *et al.* (2012), el PAN es difícil de cuantificar por esta técnica (PTR), ya que, al entrar en contacto las moléculas de este compuesto con el ion hidronio, se suele fragmentar (**reacciones 18-20**) (Hastie *et al.* 2010).



Se puede observar que los principales iones formados son $C_2H_4O_3H^+$ y NO_2^+ , lo cual coincide con lo reportado por Müller *et al.* (2012). Sin embargo, la concentración estimada del fragmento de PAN sólo es para analizar su comportamiento temporal, y no para asignar un valor real a la concentración de PAN en el aire.

Generalmente y por convención la constante de protonación utilizada para estimar la concentración de todos los compuestos es $2.0 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ (Brilli *et al.* 2014, Pagonis *et al.* 2019). Sin embargo, en este trabajo se empleó una constante de protonación de $2.5 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, ya que la media de las constantes descritas en los COVs de la **tabla VIII** es $2.6 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, mientras que la mediana es $2.4 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Por lo que, la constante empleada en este estudio fue bastante similar.

Tabla VIII. Constantes de protonación para algunos COVs frecuentemente observados en aire ambiente (Pagonis *et al.* 2019).

| No. | Especie | Constante de protonación ($\times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) | No. | Especie | Constante de protonación ($\times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) | No. | Especie | Constante de protonación ($\times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) |
|-----|---|---|-----|---|---|-----|--|---|
| 1 | CHNH ⁺ | 3.33 | 23 | C ₄ H ₆ OH ⁺ | 3.21 | 44 | C ₇ H ₈ OH ⁺ | 2.39 |
| 2 | CH ₃ OHH ⁺ | 2.30 | 24 | C ₃ H ₆ O ₂ H ⁺ | 2.36 | 45 | C ₆ H ₆ O ₂ H ⁺ | N.E. |
| 3 | C ₂ H ₃ NH ⁺ | 3.98 | 25 | C ₂ H ₄ O ₃ H ⁺ | N.E. | 46 | C ₈ H ₇ NH ⁺ | N.E. |
| 4 | CHNOH ⁺ | N.E. | 26 | C ₆ H ₆ H ⁺ | 1.93 | 47 | C ₈ H ₈ OH ⁺ | 3.54 |
| 5 | C ₂ H ₄ OH ⁺ | 3.09 | 27 | C ₅ H ₆ OH ⁺ | N.E. | 48 | C ₉ H ₁₂ H ⁺ | 2.35 |
| 6 | CH ₃ NOH ⁺ | 3.73 | 28 | C ₄ H ₄ O ₂ H ⁺ | N.E. | 49 | C ₈ H ₁₀ OH ⁺ | N.E. |
| 7 | CH ₂ O ₂ H ⁺ | 1.92 | 29 | C ₅ H ₈ OH ⁺ | N.E. | 50 | C ₇ H ₈ O ₂ H ⁺ | N.E. |
| 8 | C ₂ H ₆ OH ⁺ | 2.31 | 30 | C ₄ H ₆ O ₂ H ⁺ | 1.70 | 51 | C ₁₀ H ₈ H ⁺ | 2.47 |
| 9 | C ₃ H ₃ NH ⁺ | 4.16 | 31 | C ₅ H ₁₀ OH ⁺ | 3.17 | 52 | C ₁₀ H ₁₄ H ⁺ | 2.45 |
| 10 | C ₄ H ₆ H ⁺ | 1.77 | 32 | C ₃ H ₄ O ₃ H ⁺ | N.E. | 53 | C ₁₀ H ₁₆ H ⁺ | 2.47 |
| 11 | C ₃ H ₄ OH ⁺ | 1.57 | 33 | C ₄ H ₆ O ₂ H ⁺ | 2.32 | 54 | C ₉ H ₁₄ OH ⁺ | N.E. |
| 12 | C ₄ H ₆ H ⁺ | 1.78 | 34 | C ₇ H ₈ H ⁺ | 2.06 | 55 | C ₆ H ₅ NO ₃ H ⁺ | N.E. |

| No. | Especie | Constante de protonación ($\times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) | No. | Especie | Constante de protonación ($\times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) | No. | Especie | Constante de protonación ($\times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) |
|-----|---|---|-----|--|---|-----|---|---|
| 13 | C ₂ H ₃ NOH ⁺ | N.E. | 35 | C ₆ H ₆ OH ⁺ | 2.16 | 56 | C ₈ H ₄ O ₃ H ⁺ | N.E. |
| 14 | C ₃ H ₆ OH ⁺ | 3.23 | 36 | C ₅ H ₄ O ₂ H ⁺ | 3.82 | 57 | C ₁₀ H ₁₂ OH ⁺ | N.E. |
| 15 | C ₂ H ₅ NOH ⁺ | 3.70 | 37 | C ₄ H ₂ O ₃ H ⁺ | N.E. | 58 | C ₁₀ H ₁₈ OH ⁺ | N.E. |
| 16 | C ₂ H ₄ O ₂ H ⁺ | 2.20 | 38 | C ₅ H ₆ O ₂ H ⁺ | N.E. | 59 | C ₁₀ H ₁₆ O ₂ H ⁺ | N.E. |
| 17 | C ₂ H ₆ SH ⁺ | 2.16 | 39 | C ₆ H ₁₀ OH ⁺ | N.E. | 60 | C ₁₅ H ₂₄ H ⁺ | N.E. |
| 18 | C ₄ H ₅ NH ⁺ | N.E. | 40 | C ₅ H ₁₀ O ₂ H ⁺ | 2.38 | 61 | C ₆ H ₁₈ O ₃ Si ₃ H ⁺ | N.E. |
| 19 | C ₄ H ₄ OH ⁺ | 1.70 | 41 | C ₇ H ₅ NH ⁺ | 4.32 | 62 | C ₈ H ₂₄ O ₄ Si ₄ H ⁺ | N.E. |
| 20 | C ₅ H ₈ H ⁺ | 1.92 | 42 | C ₈ H ₈ H ⁺ | 2.24 | 63 | C ₁₀ H ₃₀ O ₅ Si ₅ H ⁺ | N.E. |
| 21 | C ₄ H ₆ OH ⁺ | 3.87 | 43 | C ₈ H ₁₀ H ⁺ | 2.22 | 64 | C ₁₂ H ₃₆ O ₆ Si ₆ H ⁺ | N.E. |
| 22 | C ₃ H ₄ O ₂ H ⁺ | 2.00 | | | | | | |

N.E. – no encontrado.

Las **ecuaciones 3-6** muestran los cálculos para estimar la concentración de los COVs (Su *et al.* 2016).

$$[R]_{ppb} = \frac{[R]_{molec. \text{ cm}^{-3}}}{[aire]_{molec. \text{ cm}^{-3}}} \times 10^9 \quad (\text{ecuación 3})$$

$$[R]_{molec. \text{ cm}^{-3}} = \frac{1}{k\tau} \left(\frac{[RH^+]_{cps}}{[H_3O^+]_{cps}} \right) \left(\sqrt{\frac{(m/z)_{H_3O^+}}{(m/z)_{RH^+}}} \right) \left(\frac{TR_{H_3O^+}}{TR_{RH^+}} \right) \quad (\text{ecuación 4})$$

$$\tau = \left(\frac{l^2}{\mu_0 U_{dt}} \right) \left(\frac{T_0}{T_{dt}} \right) \left(\frac{p_{dt}}{p_0} \right) \quad (\text{ecuación 5})$$

$$[aire]_{molec. \text{ cm}^{-3}} = \left(\frac{N_A}{22,400} \right) \left(\frac{T_0}{T_{dt}} \right) \left(\frac{p_{dt}}{p_0} \right) \quad (\text{ecuación 6})$$

Donde

$[R]_{ppb}$: Proporción de mezcla de COV

$[R]_{molec. \text{ cm}^{-3}}$: Densidad del número de moléculas del COV

$[air]_{molec. \text{ cm}^{-3}}$: Densidad del número de moléculas del aire

$[RH^+]_{cps}$: Abundancia del COV protonado medido

$[H_3O^+]_{cps}$: Abundancia del ion primario medido

k : constante de protonación = $2.5 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$

τ : tiempo de reacción del ion primario en el “drift tube”, s

$(m/z)_{H_3O^+}$: Relación masa/carga del ion primario

$(m/z)_{RH^+}$: Relación masa/carga del COV protonado

$TR_{H_3O^+}$: Factor de transmisión del ion primario (H_3O^+) = 0.67

TR_{RH^+} : Factor de transmisión del COV protonado = 1.00

l : Longitud de la cámara de reacción, cm

μ_0 : Movilidad reducida, $\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$

U_{dt} : Voltaje en el “drift tube”, V

T_0 : Temperatura en condiciones estándar = 273.15 K

T_{dt} : Temperatura en el “drift tube”, K

p_0 : Presión del aire en condiciones estándar = 1,013.25 mbar

p_{dt} : Presión en el “drift tube”, mbar

N_A : Número de Avogadro = 6.022×10^{23}

Como se mencionó, se hicieron calibraciones internas en el equipo cuando hubo cambios en los parámetros de operación: voltaje en la cámara de la fuente de iones, temperatura en la cámara de reacción, cambio en la presión del sistema por obstrucción del capilar (el cual se debe limpiar y posteriormente realizar la calibración). Estas calibraciones ajustaron las masas moleculares de los iones con base en sus fórmulas, constantes de protonación y la concentración del gas de calibración. Con esta información, el equipo hizo una curva de calibración a partir de diferentes concentraciones del estándar, indicando la pendiente (“slope”), la ordenada al origen (“intercept”), el punto en el que la curva de calibración alcanzó la mitad de su respuesta máxima (“xhalf”) y la velocidad de cambio de la curva de calibración en un punto determinado (“rate”). Estos últimos dos valores están estrechamente relacionados con la eficiencia de transmisión de iones generados en la cámara de reacción al tiempo de vuelo. A menor masa del COV, la eficiencia de transmisión es menor, por lo que se suelen considerar especies con masa molecular mayor a 40 uma. La **tabla IX** muestra los parámetros de calibración de cada temporada, mientras que las **figuras 9 y 10**, muestran la relación de la constante de protonación con la sensibilidad (izquierda) y la relación de la masa del ion con la eficiencia de transmisión (derecha), para ambas temporadas.

Tabla IX. Parámetros de calibración en cada temporada.

| Parámetro | 11 de noviembre, 2021 | 8 de abril, 2022 |
|-----------|-----------------------|------------------|
| Slope | 3,332.5 | 3,705.3 |
| Intercept | -2,792.9 | -4,061.5 |
| Xhalf | 51.1 | 51.0 |
| Rate | 3.0 | 2.1 |

Estos parámetros fueron necesarios para estimar las concentraciones de los COVs.

- Ventaja: Se puede estimar la concentración de todos los COVs detectados.
- Desventaja: Al usar constantes de protonación, los resultados son estimados, por lo que habrá una incertidumbre en las concentraciones obtenidas estimada normalmente en un 30 % (Fabris *et al.* 2010).

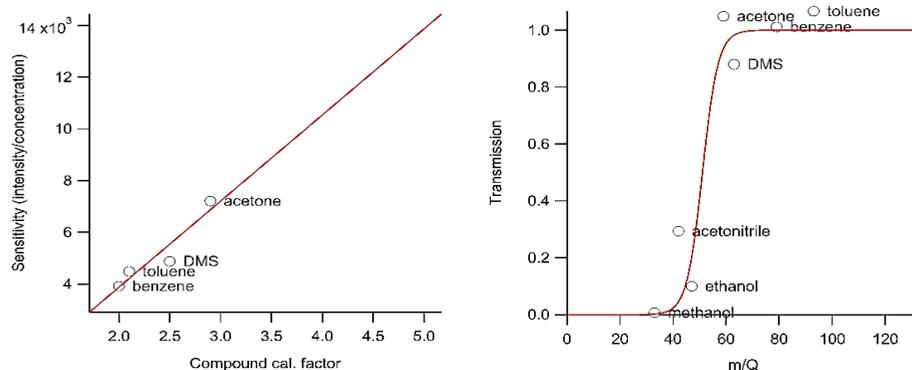


Figura 9. Relación de la constante de protonación con la sensibilidad (izquierda) y la relación de la masa del ion con la eficiencia de transmisión (derecha) para la calibración realizada el 11 de noviembre, 2021.

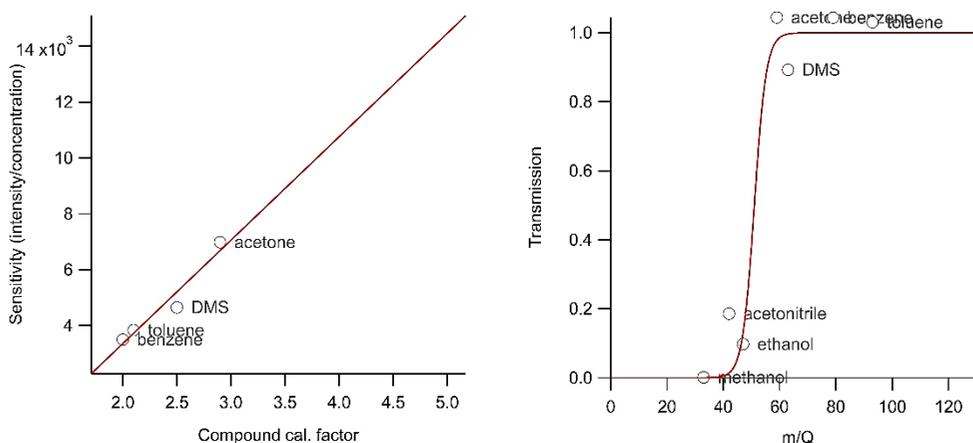


Figura 10. Relación de la constante de protonación con la sensibilidad (izquierda) y la relación de la masa del ion con la eficiencia de transmisión (derecha) para la calibración realizada el 8 de abril, 2022.

7.8 Análisis de datos

Para llevar a cabo el análisis de datos se verificó que al menos se tuviera el 50 % de suficiencia de datos de cada COV determinado y variable medida. Este criterio fue establecido arbitrariamente, basado en el mínimo número de observaciones requeridas para llevar a cabo las pruebas estadísticas correspondientes.

7.8.1 Distribución de las variables

Las concentraciones de COVs en el aire se determinaron cada 10 s. Se realizó la prueba de Shapiro-Wilk a cada conjunto de datos para evaluar distribución normal. Los resultados de la prueba indicaron que la distribución de los datos fue no normal, por lo que en este trabajo se emplearon pruebas “no paramétricas” para llevar a cabo la estadística descriptiva. Se calcularon las medianas horarias de cada compuesto en ambos periodos. Asimismo, se categorizaron los

datos por temporada (diciembre y abril) y por periodo diurno (06:00 – 18:00) y nocturno (18:00 – 06:00).

7.8.2 Comparación de medianas

Para comparar las medianas entre dos series de datos se empleó la prueba de Mann-Whitney. La hipótesis nula (H_0) fue, medianas iguales, mientras que la hipótesis alternativa (H_a), medianas diferentes. Para rechazar H_0 se aplicó un valor de significancia $p < 0.05$. De forma similar, la comparación de múltiples medianas se evaluó con la prueba de Kruskal Wallis. La hipótesis nula (H_0) fue medianas iguales, mientras que la hipótesis alternativa (H_a), que al menos una fue diferente. Para rechazar H_0 se aplicó un valor de significancia $p < 0.05$ (Wilks 2019).

7.8.3 Análisis de correlación

El análisis de correlación de Spearman se basa en la correlación de Pearson utilizando los rangos de los datos en lugar de los propios valores. Spearman se emplea cuando no hay normalidad en los datos o son pocos valores (Wilks 2019). La hipótesis nula es “no hay correlación”, mientras que la alternativa, es que si la hay. El rechazo de H_0 fue con un valor de significancia $p < 0.05$.

7.8.4 Análisis multivariado

Se realizaron análisis multivariados de agrupación/clasificación de variables. El primero fue de formación de cúmulos (clustering) y el segundo de componentes principales (AFCP). Para evaluar la viabilidad del análisis multivariado, primero se realizaron pruebas de esfericidad de Bartlett y medida Kaiser-Meyer-Olkin de adecuación de muestreo.

7.8.5 Test de esfericidad de Bartlett

Esta prueba parte de la hipótesis de que dos o más variables no presentan correlación. Si se rechaza dicha hipótesis ($p < 0.05$), se considera que las variables mantienen alta correlación entre ellas y pueden agruparse en uno o más factores (Bartlett 1950).

7.8.6 Medidas de adecuación de la muestra KMO

La prueba de Kaiser-Meyer-Olkin (KMO) propone que mientras mayor sea el coeficiente de correlación parcial entre dos variables, eliminando la influencia del resto de variables, es menos recomendable realizar un análisis de factores. Si el resultado es mayor a 0.50, se considera aceptable para realizar un análisis de factores (Kaiser 1974).

7.8.7 Análisis de cúmulos (clustering)

Una primera aproximación al agrupamiento de variables es el análisis de cúmulos. En este caso, no es necesario conocer el número exacto de grupos en los que se deben agrupar las variables. La asignación de grupos se basa en el grado de similitud y diferencia entre las observaciones individuales, así como, en el perfil de las variables (Wilks 2019). En este estudio se empleó el método de amalgamamiento de “Ward” y el de “1-pearson” para agrupar variables y calcular las distancias, respectivamente. Se empleó “Ward” porque es un procedimiento jerárquico cuyo objetivo es unir cúmulos para formar un nuevo cúmulo, de tal forma que se tenga el menor incremento en la suma de cuadrados de error. El método “1-pearson” busca estandarizar y encontrar una correlación entre las diferentes variables. Al no ser una prueba robusta, se requieren de otras pruebas para poder asociar variables a fuentes o procesos.

7.8.8 Análisis de Factores por Componentes Principales (AFCP)

El Análisis de Factores por Componentes Principales (AFCP), también llamado Funciones Ortogonales Empíricas (FOE), es una de las herramientas más empleadas en las ciencias atmosféricas para conocer fuentes de emisión y/o procesos de formación. El objetivo del AFCP es reducir la dimensionalidad de los datos. La reducción crea menor cantidad de nuevas variables llamadas componentes principales, que son combinaciones lineales de las originales no correlacionadas entre sí. Estas nuevas variables contienen la máxima variabilidad de los datos originales (Wilks 2019). Para desarrollar el AFCP, las variables fueron estandarizadas mediante la **ecuación 7**.

$$z_i = \frac{x_i - \bar{x}}{\sigma} \quad (\text{ecuación 7})$$

Donde

z_i : valor estandarizado de la concentración del compuesto i

x_i : concentración del compuesto i

\bar{x} : concentración promedio del compuesto i en el periodo de interés

σ : desviación estándar de la concentración del compuesto i en el periodo de interés

7.8.9 Tasas de diagnóstico para identificación de fuentes de emisión

Existen relaciones entre COVs para identificar fuentes de emisión. El benceno y tolueno se utilizan frecuentemente para observar si las emisiones se producen localmente o se transportan (Khoder 2007, Miller *et al.* 2011). La **tabla X** muestra algunas tasas y la relación con su origen.

Tabla X. Relación entre tolueno y benceno y origen de la emisión.

| Tolueno/Benceno (T/B) | Significado |
|-----------------------|---|
| < 1.5 | Compuestos transportados (fuentes regionales) |
| 1.5 – 3 | Emisiones vehiculares locales (pueden variar por el tipo de vehículo y gasolina) y fuentes regionales |
| > 3 | Emisiones vehiculares locales |

7.8.10 Potencial de formación de ozono

Para determinar el potencial de formación de ozono de cada compuesto, se usaron los valores de máxima reactividad incremental (MIR) de cada compuesto, que fueron actualizados por Carter en 2010. La **tabla XI**, describe los MIR de los compuestos del gas de calibración.

Tabla XI. Valores MIR de los compuestos en el gas de calibración (Carter 2010).

| No. | Especie | Compuesto | MIR | No. | Especie | Compuesto | MIR |
|-----|-----------------------------------|--------------|-------|-----|--|-------------|--------|
| 1 | C ₅ H ₈ | Isopreno | 10.61 | 7 | C ₆ H ₆ | Benceno | 0.72 |
| 2 | C ₄ H ₆ O | MVK | 9.65 | 8 | CH ₃ OH | Metanol | 0.67 |
| 3 | C ₄ H ₆ O | Metacroleína | 6.01 | 9 | C ₃ H ₆ O | Acetona | 0.36 |
| 4 | C ₁₀ H ₁₈ O | Linalool | 5.43 | 10 | C ₈ H ₂₄ O ₄ Si ₄ | D4 siloxano | -0.058 |
| 5 | C ₇ H ₈ | Tolueno | 4.00 | 11 | C ₁₀ H ₃₀ O ₅ Si ₅ | D5 siloxano | -0.069 |
| 6 | C ₂ H ₆ O | Etanol | 1.53 | | | | |

Nota: No se encontró valor MIR para acetonitrilo, DMS, furfural, D3-siloxano, D6-siloxano y sesquiterpenos. Por otra parte, para los cálculos, se descartaron linalool (por tener diferentes isómeros como el geraniol) y acetona (porque presenta los mismos iones que propanal), debido a que el equipo no puede diferenciar entre isómeros. Sin embargo, sí se consideraron MVK y metacroleína, ya que, aunque son isómeros, son especies con alto valor MIR. También se descartaron el metanol y etanol por la alta incertidumbre en su medición

8. Resultados

8.1 Suficiencia de datos

Antes de llevar los análisis estadísticos correspondientes, se verificó que el número de mediciones cumpliera al menos con el 50 % del total de observaciones válidas. Cabe recordar que, a pesar de haber obtenido datos cada 10 segundos, se determinaron medianas horarias ya que los datos meteorológicos y contaminantes criterio están dados de forma horaria. Además, la concentración de un compuesto no varía de forma considerable de un minuto a otro, por lo que, supondría una cantidad de información que podría resultar innecesaria. Ante esta situación, se decidió calcular las medianas, que es una medida más robusta que el promedio. La **tabla XII** indica el número de observaciones (N) utilizadas por periodo y temporada empleadas en el cálculo. En cualquier caso, se satisfizo el número mínimo requerido para llevar a cabo los estadísticos.

Tabla XII. Número de observaciones por periodo y temporada.

| | Temporada seca fría (diciembre, 2021) | | | Temporada seca cálida (abril, 2022) | | |
|---|---------------------------------------|----------|-------|-------------------------------------|----------|-------|
| | Diurno | Nocturno | Total | Diurno | Nocturno | Total |
| N | 70 | 66 | 136 | 115 | 119 | 234 |

Los COVs que no cumplieron el mínimo número de observaciones requeridas fueron:

- Diciembre, 2021: Metanol*, acetonitrilo*, etanol*, C10 aromáticos (periodo diurno) y sesquiterpenos.
- Abril, 2022: Metanol*, acetonitrilo*, etanol*, D3-siloxano, estireno (periodo diurno), C8 aromáticos (periodo diurno), D4-siloxano (periodo nocturno), C9 aromáticos, C10 aromáticos (periodo diurno), monoterpenos (periodo diurno), D6-siloxano y sesquiterpenos.

* Estos compuestos tuvieron insuficiencia de datos debido a la baja eficiencia en la transmisión de iones del equipo, como se observa en las **figuras 9 y 10**.

En la temporada seca cálida hubo un desfase horario en las emisiones antropogénicas debido a que, en 2022, en México se aplicaba un cambio de horario (horario de verano) pasando de GMT-6 a GMT-5, por lo que en abril las actividades humanas comenzaron una hora antes de lo habitual. Sin embargo, considerando que uno de los principales objetivos de este trabajo es observar la dinámica de las especies oxigenadas, de las cuales muchas están influenciadas por la fotoquímica, no se consideró el cambio de horario, respetando el horario natural, es decir, el marcado por la posición del sol respecto a la región (GMT-6), por lo que el comportamiento de algunos COVs se desfasa una hora.

8.2 Cuantificación de la concentración de COVs en aire ambiente. Calculados con el gas de calibración

8.2.1 Series de tiempo

Las **figuras 11 y 12** ilustran las series de tiempo de los COVs encontrados en cada temporada. Los espacios en blanco corresponden a periodos de calibración. La **tabla XIII** muestra las medianas y los percentiles (5 y 95) de los COVs encontrados en diciembre del 2021 y en abril del 2022. Los más abundantes en ambos meses fueron acetona/propanal, tolueno e isopreno. La acetona/propanal suele estar asociada a la formación secundaria (oxidación de propano, butano y buteno), quema de biomasa, emisiones biogénicas y emisiones primarias antropogénicas (Singh *et al.* 1994, Goldstein y Schade 2000). El tolueno también puede ser biogénico o antropogénico, sin embargo, suele estar asociado principalmente con combustión y evaporación de gasolina, uso de pinturas y disolventes, además de emisiones industriales

(Laowagul y Yoshizumi 2008). El isopreno suele estar asociado con emisiones biogénicas, aunque también a fuentes antropogénicas, pero en menor medida (Lindfors y Laurila 2000, Bryant 2023).

Tabla XIII. Medianas y percentiles 5 (P_{05}) y 95 (P_{95}) de las concentraciones de COVs en las temporadas de seca fría (diciembre 2021) y seca caliente (abril 2022). Valores ordenados de mayor a menor en función de las medianas observadas para diciembre.

| Compuesto | Diciembre, 2021 | | | Abril, 2022 | | |
|--|-----------------|----------------|----------------|---------------|----------------|----------------|
| | Mediana (ppb) | P_{05} (ppb) | P_{95} (ppb) | Mediana (ppb) | P_{05} (ppb) | P_{95} (ppb) |
| Acetona/propanal | 14.62 | 11.27 | 27.14 | 2.64 | 0.78 | 5.69 |
| Tolueno | 5.05 | 2.56 | 8.47 | 2.24 | 0.52 | 7.35 |
| Isopreno | 3.20 | 2.32 | 4.39 | 1.35 | 0.53 | 2.75 |
| Benceno | 1.58 | 0.87 | 2.59 | 0.58 | 0.00 | 2.19 |
| Alcohol de monoterpenos (p.ej. linalool) | 1.53 | 1.22 | 2.02 | 0.55 | 0.28 | 1.83 |
| Carbonilos insaturados (p.ej. MVK) | 0.62 | 0.44 | 0.79 | 0.45 | 0.24 | 0.80 |
| Furfural | 0.09 | 0.06 | 0.16 | 0.03 | 0.00 | 0.19 |
| D5-siloxano | 0.09 | 0.05 | 0.55 | 0.01 | 0.00 | 0.09 |
| DMS/etanotiol | 0.05 | 0.03 | 0.07 | 0.01 | 0.00 | 0.07 |
| D3-siloxano | 0.02 | 0.02 | 0.05 | i.d. | i.d. | i.d. |
| D4-siloxano | 0.02 | 0.01 | 0.03 | i.d. | i.d. | i.d. |
| D6-siloxano | 0.01 | 0.01 | 0.03 | i.d. | i.d. | i.d. |

i.d. – Insuficiencia de datos

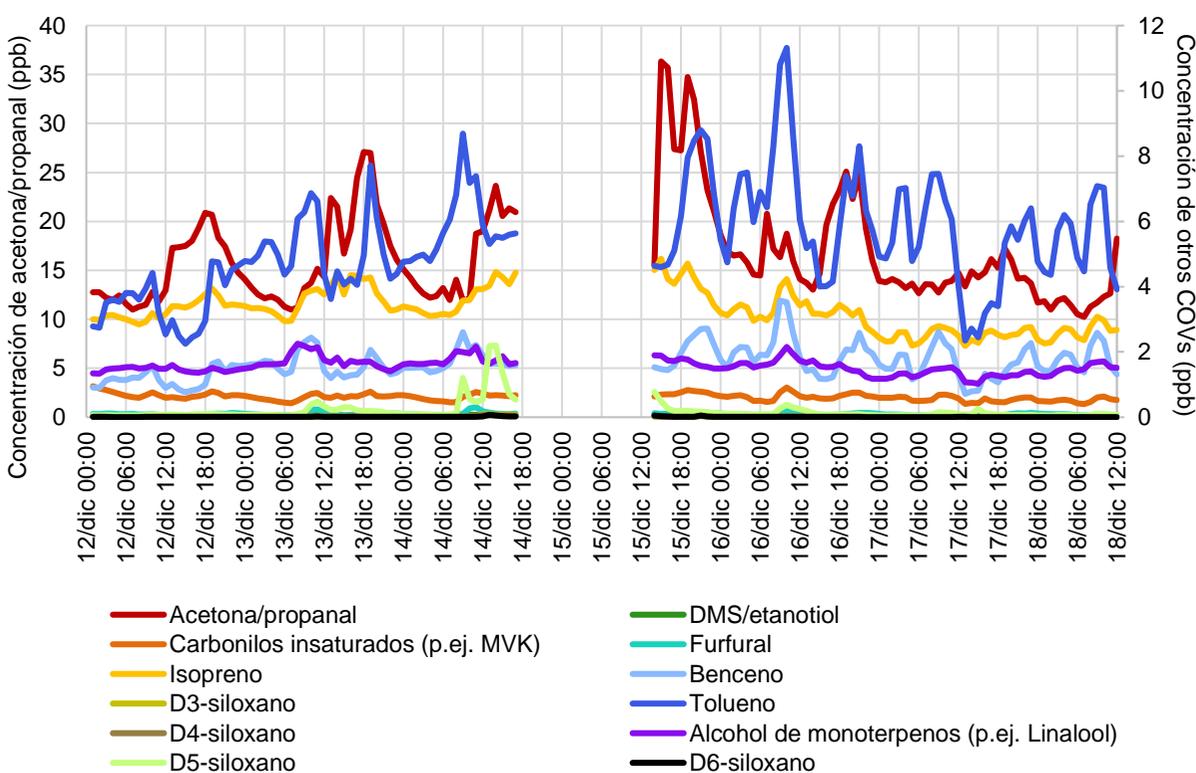


Figura 11. Serie de tiempo de los COVs medidos en la temporada seca fría.

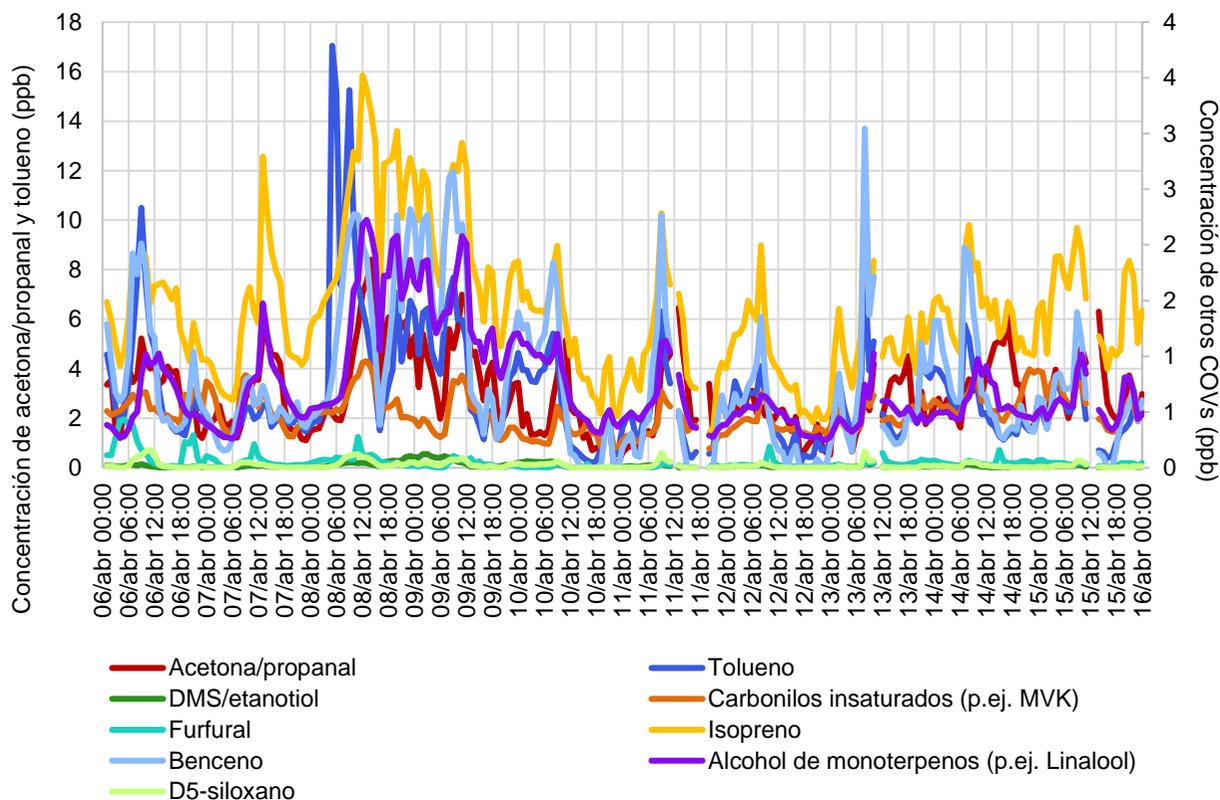


Figura 12. Serie de tiempo de los COVs medidos en la temporada seca cálida.

8.2.2 Variación horaria

La **figura 13** muestra la variación horaria de los COVs encontrados en ambas temporadas y la comparación entre los dos meses. Es importante resaltar que la distribución de las especies no depende únicamente de las fuentes de emisión; sino que es una combinación de factores donde intervienen la temperatura, la radiación, la altura de la capa de mezcla, la velocidad del viento, la humedad relativa y la química de la atmósfera. El benceno y el tolueno son compuestos producidos por las actividades antrópicas. Sus comportamientos horarios fueron semejantes. En diciembre se observaron dos máximos, uno a las 9 h y otro a las 19 h, mientras que en abril fue a las 8 h y uno más pequeño a las 21 h (KW, $p < 0.001$). Este comportamiento ha sido descrito por Sahu y Saxena (2015) en Ahmedabad, India durante 2013, Villanueva *et al.* (2015) en Ciudad Real, España durante 2010-2011, Sheng *et al.* (2018) en Beijing, China durante 2016 y por Zavala *et al.* (2020) en tres sitios de la ZMVM (Acolman, Vallejo y UAM-Xochimilco) durante 2012-2018. En fase particulada, este comportamiento se ha reportado para hidrocarburos aromáticos policíclicos (Amador-Muñoz *et al.* 2020) debido a su relación con la combustión de la gasolina de origen vehicular. La acetona, que puede ser formada o emitida (tanto biogénica como antropogénicamente), es uno de los compuestos más abundantes de todos los COVs

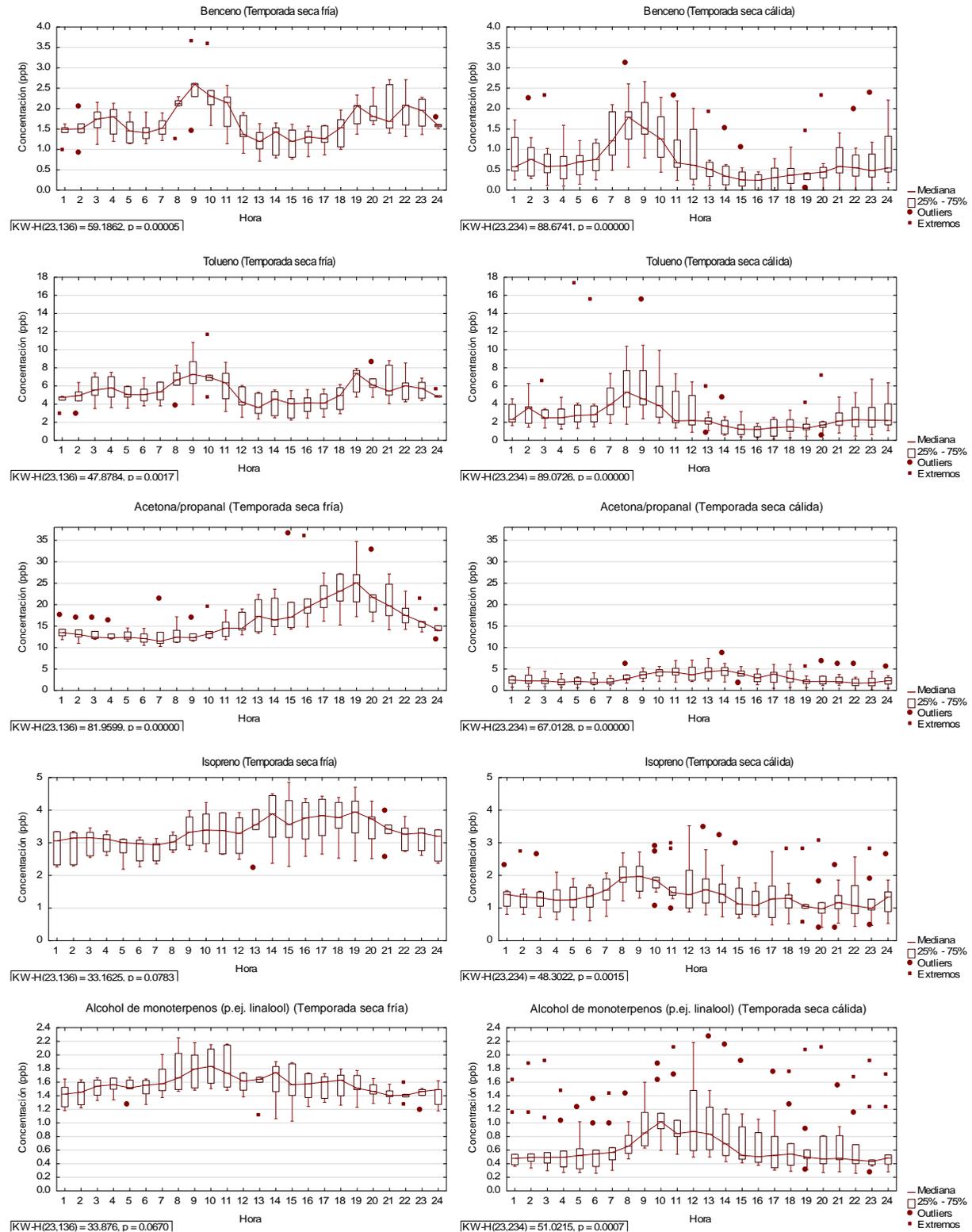
cuantificados (Goldstein y Schade 2000). Esta se forma, principalmente, a partir de la oxidación del propano (Rosado-Reyes y Francisco 2007), el cual es uno de los COVs más abundantes en la atmósfera de la Ciudad de México (Magaña-Reyes *et al.* 2015, Garzón *et al.* 2015, Mugica-Álvarez *et al.* 2020a). Asimismo, el propano puede originar propanal (Rosado-Reyes y Francisco 2007). Este compuesto mostró variación horaria en ambas temporadas (KW, $p < 0.001$), con un máximo a las 19 h en diciembre, y de 9 a 15 h en abril, lo que sugiere transporte al sitio de muestreo y formación secundaria.

El isopreno, es uno de los COVs biogénicos más abundantes e importantes en el área de la química de la atmósfera, ya que es uno de los precursores para la formación de ozono. El comportamiento horario en diciembre fue diferente al de abril, en la primera temporada se observaron máximos por la tarde (13-20 h), mientras que en abril fueron por la mañana (8-9 h). Se ha observado que el isopreno es emitido tanto biogénica como antropogénicamente, ésta última en menor medida, aunque se ha observado incrementos en las noches (Sahu *et al.* 2017, Bryant 2023). Los alcoholes de monoterpenos, como el linalool, no mostraron variación horaria en diciembre (KW, $p > 0.05$), mientras que en abril se observaron valores máximos entre 9 y 13 h (KW, $p < 0.005$). Estos COVs también son compuestos biogénicos producidos por diversas plantas durante la fotosíntesis, aunque también se suelen encontrar en fragancias (Noe *et al.* 2006, Gibbs 2019), su variación en abril probablemente obedece a la emisión de dichas especies con el aumento de la temperatura.

El DMS/etanotiol mostró variación horaria en ambas temporadas (KW, $p < 0.05$). En abril, sus máximos se observaron entre 7 y 9 h. El DMS proviene principalmente de fitoplancton marino, sin embargo, se ha reportado evidencia de ser emitido por algunas plantas, mientras que el etanotiol, también conocido como mercaptano o etilmercaptano, es un gas empleado en el gas L.P. para identificar fugas. Este comportamiento ha sido observado en otros estudios (Papurello *et al.* 2014, McCulloch *et al.* 2020, Vettikkat *et al.* 2020).

Los carbonilos insaturados (metacroleína/MVK) mostraron variación horaria en ambas temporadas (KW, $p < 0.005$). En diciembre, presentaron dos máximos, el primero de 10 a 11 h y el segundo a las 19 h, lo que sugiere oxidación y transporte, mientras que en abril su mayor abundancia se encontró a las 9 h, lo que sugiere emisión u oxidación en el sitio. Se ha observado que estos compuestos suelen estar asociados a emisiones biogénicas, quema de biomasa y, en menor medida, a emisiones vehiculares. Además, pueden estar estrechamente relacionados con la fotooxidación del isopreno (Warneke *et al.* 2001, Ling *et al.* 2019). El furfural presentó variación horaria (KW, $p < 0.05$), ya que tuvo un máximo a las 10 h en diciembre, mientras que en abril fue de 10 a 11 h, lo cual indica que proviene de una fuente primaria. Este compuesto suele usarse

en la industria manufacturera, en plaguicidas y en productos de cuidado personal, sin embargo, también suele emitirse durante la quema de biomasa (Vorotnikov *et al.* 2012, Reed y Kwok 2014, Coggon *et al.* 2019).



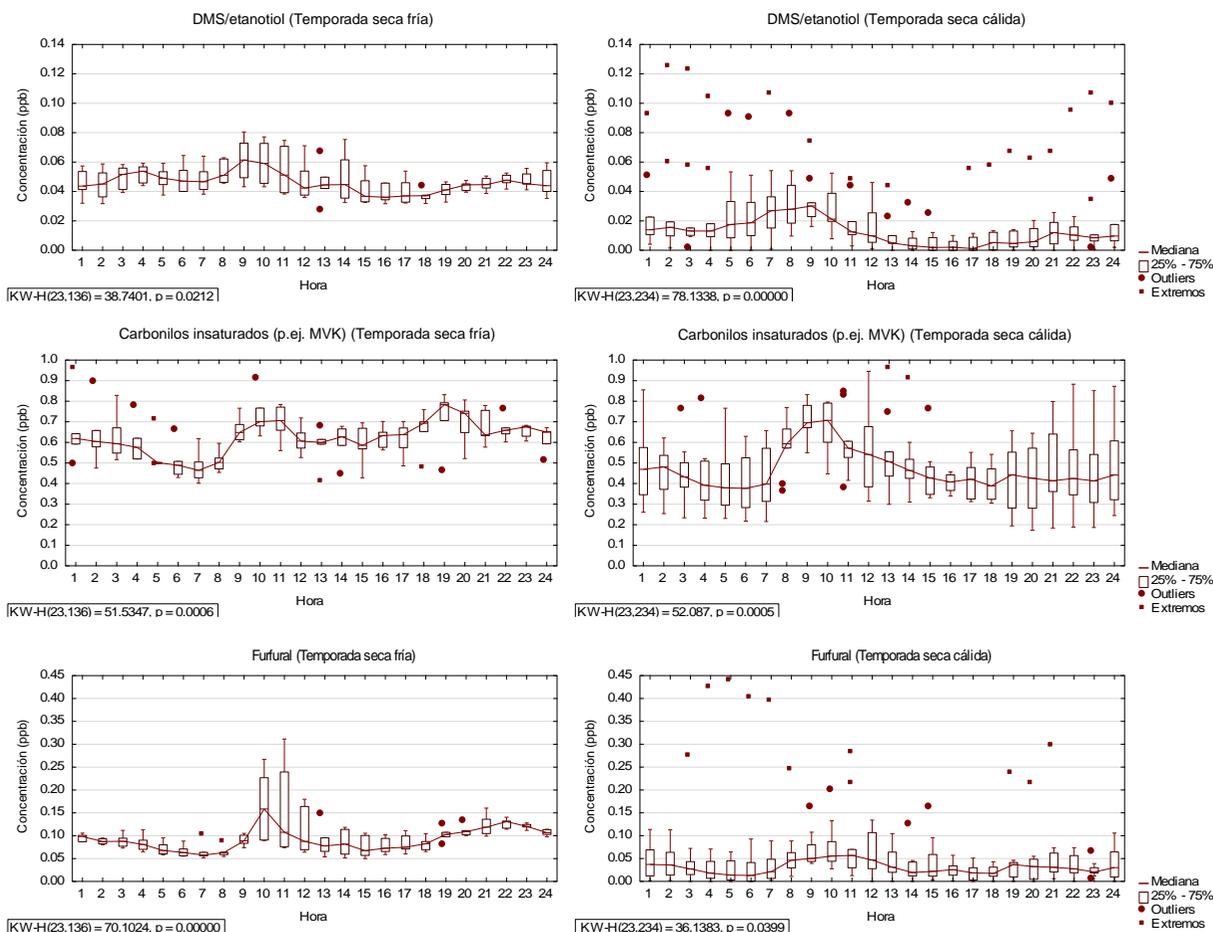


Figura 13. Perfil diario construido con las medianas horarias calculadas, en temporada seca fría (izquierda) y seca cálida (derecha).

8.2.3 Comparación de COVs entre temporadas y periodos

La contribución de los COVs al total cuantificado en cada temporada y periodo se muestran en las **figuras 12 a 15**. Es evidente el predominio de la acetona/propanal con respecto al resto de los COVs cuantificados en cualquier periodo. No obstante, durante el periodo nocturno en abril, la contribución del tolueno fue similar a la acetona/propanal. De hecho, este aromático fue el segundo compuesto dominante, seguido de isopreno. En menor porcentaje se presentaron alcoholes de monoterpenos, benceno y carbonilos insaturados (MVK).

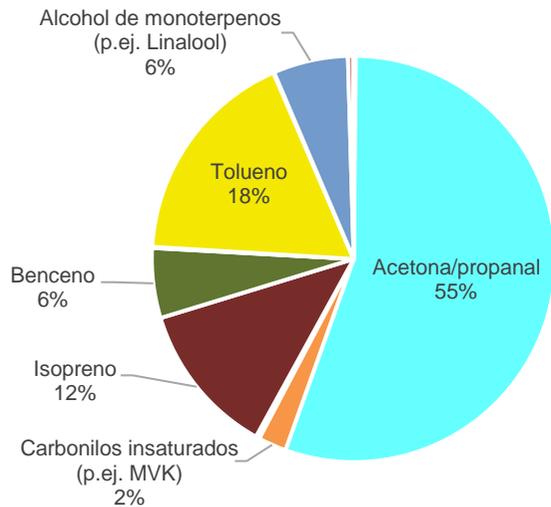


Figura 14. Contribución porcentual COVs en el periodo diurno de diciembre 2021.

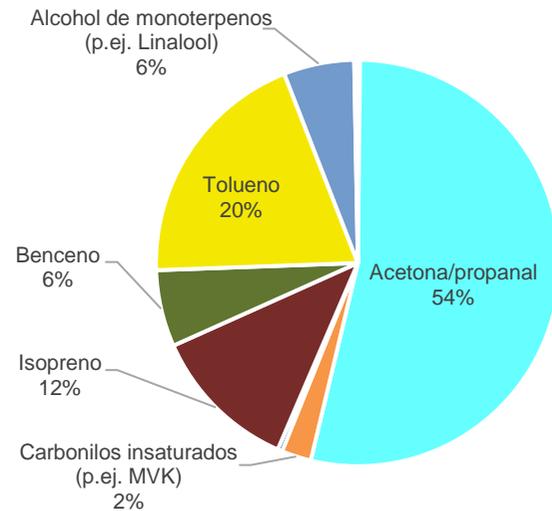


Figura 15. Contribución porcentual COVs en el periodo nocturno de diciembre 2021.

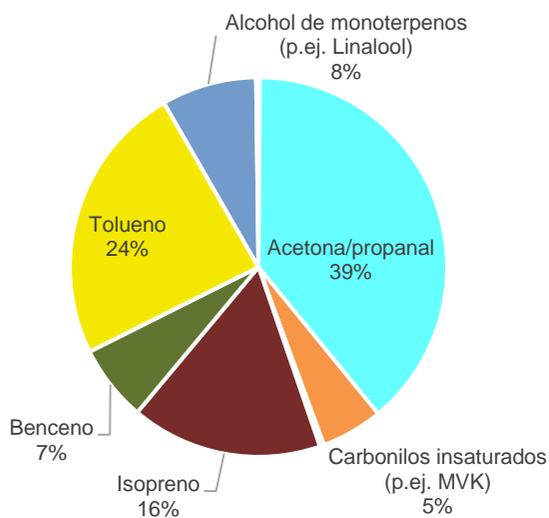


Figura 16. Contribución porcentual COVs en el periodo diurno de abril 2022.

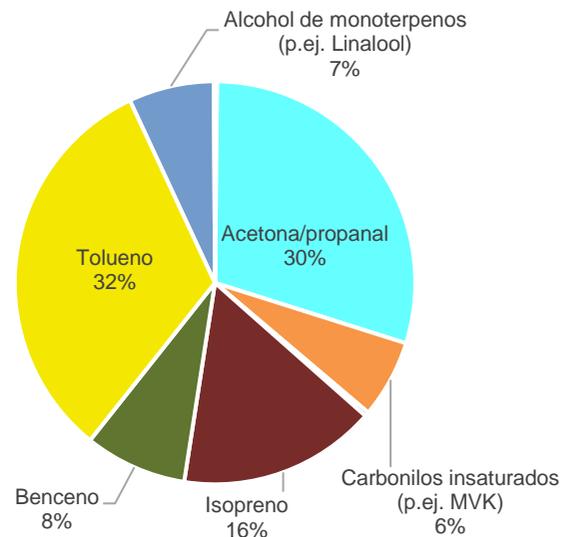


Figura 17. Contribución porcentual COVs en el periodo nocturno de abril 2022.

La **figura 18** y la **tabla XIV** muestran la comparación de los COVs entre el día y la noche en diciembre. Isopreno (8 %), alcohol de monoterpenos (11 %), D5-siloxano (51 %) y D6-siloxano (20 %); mostraron concentraciones significativamente mayores en el día que en la noche (MW, $p < 0.05$), mientras que furfural (18 %) y D3-siloxano (6 %), lo fueron en la noche. Los valores entre paréntesis indican el porcentaje de incremento/decremento.

En abril, acetona/propanal (75 %), carbonilos insaturados (12 %), furfural (39 %), isopreno (37 %), alcohol de monoterpenos (58 %) y D5-siloxano (190 %) mostraron concentraciones

significativamente mayores en el día que en la noche ($p < 0.05$) (**Tabla XIV, Figura 19**). Los valores entre paréntesis indican el porcentaje de incremento/decremento. El DMS/etanotiol, benceno y tolueno no mostraron variación entre el día y la noche en ambas temporadas. Mientras que, en diciembre, acetona/propanal, carbonilos insaturados y D4-siloxano tampoco lo hicieron. De forma general se observa mayor concentración de los COVs cuantificados en diciembre que en abril. Asimismo, fueron más abundantes durante el día que durante la noche.

Tabla XIV. Comparación entre medianas diurna y nocturna, por temporada y tasas de incremento/decremento de los COVs cuantificados.

| Compuesto | Temporada seca fría | | | Temporada seca cálida | | |
|-------------------------|---------------------|----------------|------------|-----------------------|----------------|------------|
| | Diurno (ppb) | Nocturno (ppb) | Tasa (D/N) | Diurno (ppb) | Nocturno (ppb) | Tasa (D/N) |
| Acetona/propanal | 15.22 | 14.13 | 1.08 | 3.61 | 2.06 | 1.75 |
| Tolueno | 4.82 | 5.18 | 0.93 | 2.22 | 2.25 | 0.99 |
| Isopreno | 3.37 | 3.12 | 1.08 | 1.52 | 1.11 | 1.37 |
| Alcohol de monoterpenos | 1.65 | 1.49 | 1.11 | 0.75 | 0.48 | 1.58 |
| Benceno | 1.53 | 1.61 | 0.95 | 0.60 | 0.57 | 1.05 |
| Metacroleína/MVK | 0.62 | 0.63 | 0.99 | 0.49 | 0.44 | 1.12 |
| D5-siloxano | 0.11 | 0.08 | 1.51 | 0.02 | 0.01 | 2.90 |
| Furfural | 0.08 | 0.10 | 0.82 | 0.03 | 0.02 | 1.39 |
| DMS/etanotiol | 0.05 | 0.05 | 1.00 | 0.01 | 0.01 | 0.90 |
| D3-siloxano | 0.02 | 0.02 | 0.94 | i.d. | i.d. | N.A. |
| D4-siloxano | 0.02 | 0.02 | 1.06 | N.E. | i.d. | N.A. |
| D6-siloxano | 0.01 | 0.01 | 1.20 | i.d. | i.d. | N.A. |
| Total | 27.50 | 26.44 | | 9.25 | 6.95 | |

i.d. – Insuficiencia de datos; N.E. – No encontrado; N.A. – No aplica

Los resultados muestran que isopreno, alcohol de monoterpenos y D5-siloxano, fueron significativamente más abundantes en el día que en la noche, para ambos periodos. Probablemente la temperatura fue una variable que influyó en esta diferencia. Sin embargo, las gráficas de la **figura 20** no muestran clara relación entre estos COVs y la temperatura. El isopreno en diciembre mostró débil correlación positiva con la temperatura (Spearman: 0.40, $p < 0.05$). El D5-siloxano correlacionó significativa y positivamente con la temperatura (Spearman: 0.45, $p < 0.05$), mientras que el alcohol de monoterpenos no mostró correlación significativa con la temperatura (Spearman: -0.05, $p > 0.05$). Por otra parte, en abril; los tres compuestos mostraron correlación negativa significativa con la temperatura: isopreno (Spearman: -0.38, $p < 0.05$), alcohol de monoterpenos (Spearman: -0.33, $p < 0.05$) y D5-siloxano (Spearman: -0.52, $p < 0.05$). Esto podría indicar que, en abril, al haber mayor radiación solar, los compuestos se fotooxidan rápidamente, disminuyendo su concentración al aumentar la temperatura. Mientras que, en

diciembre, la radiación es menor, y la actividad fotoquímica se ve disminuida, provocando que los compuestos persistan más tiempo en la atmósfera.

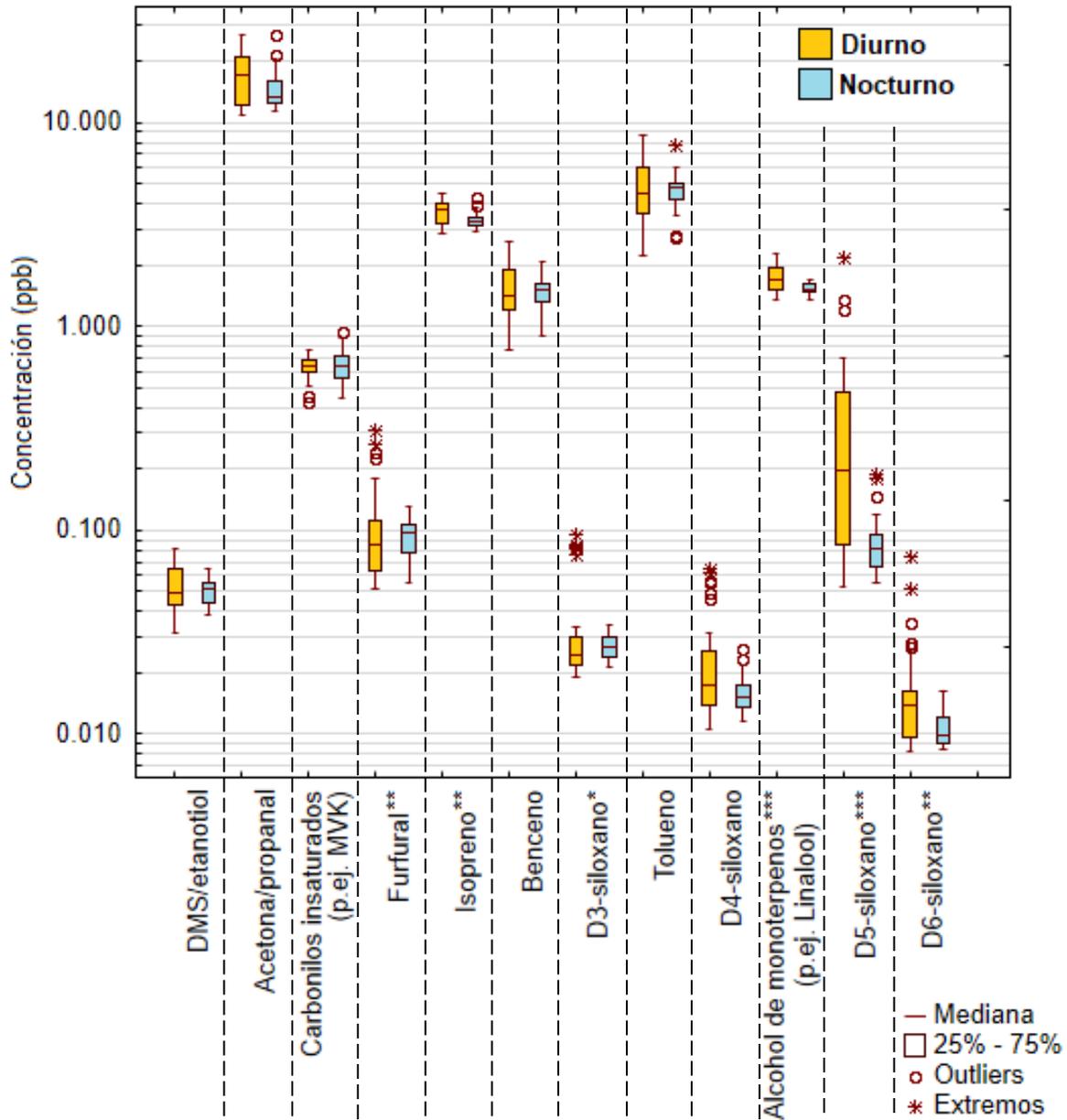


Figura 18. Comparación de las medianas de los COVs entre los periodos diurnos y nocturnos de diciembre 2021.

* MW, $p < 0.05$; ** MW, $p < 0.01$; *** MW, $p < 0.001$.

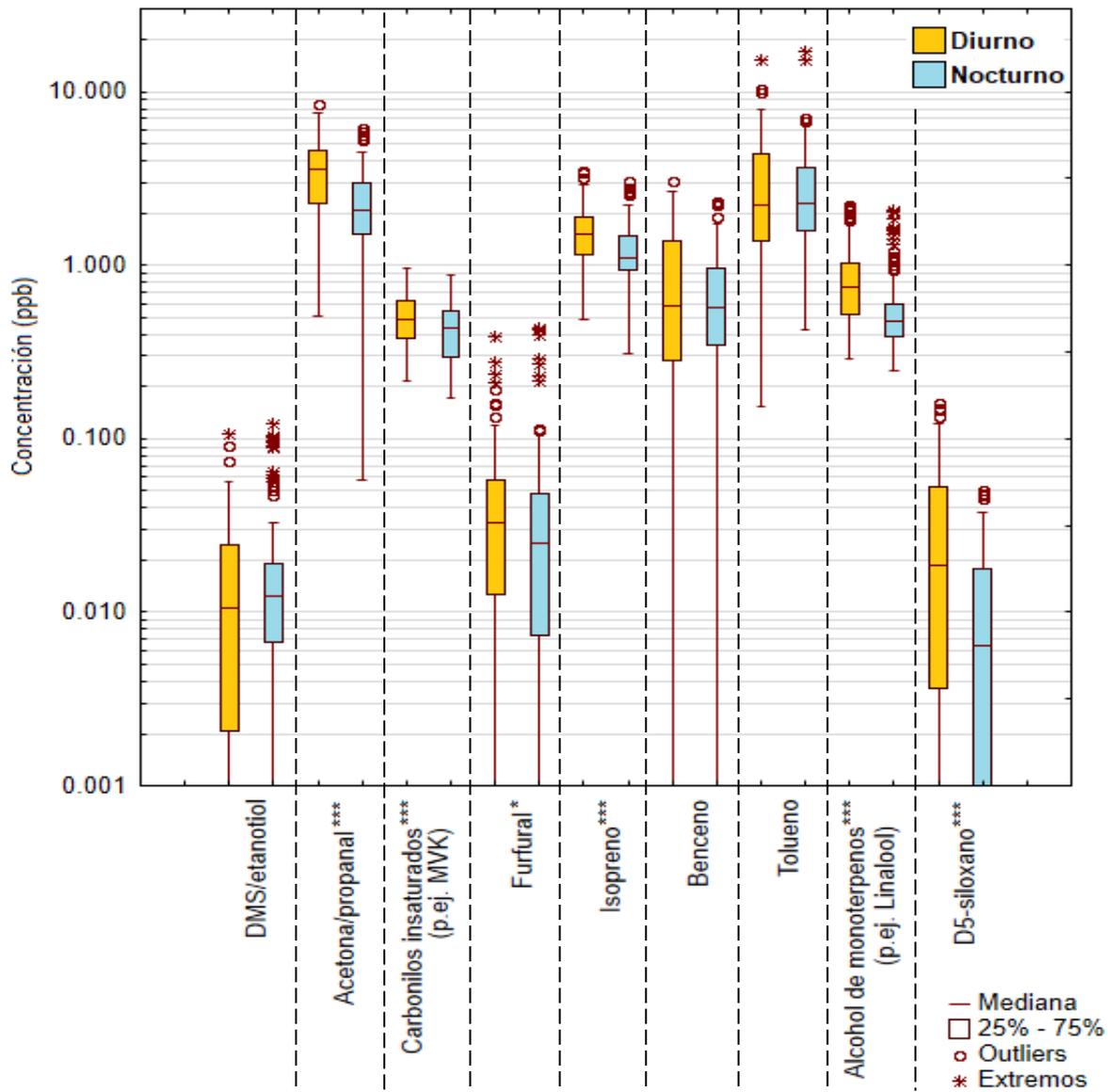
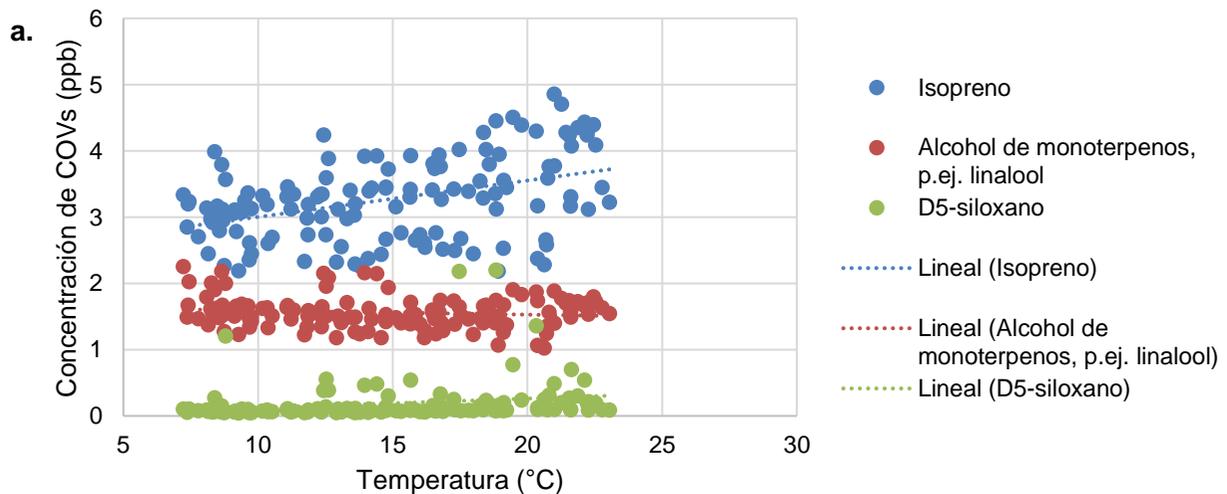


Figura 19. Comparación de las medianas de los COVs entre los periodos diurnos y nocturnos de abril 2022.

* MW, $p < 0.05$; ** MW, $p < 0.01$; *** MW, $p < 0.001$.



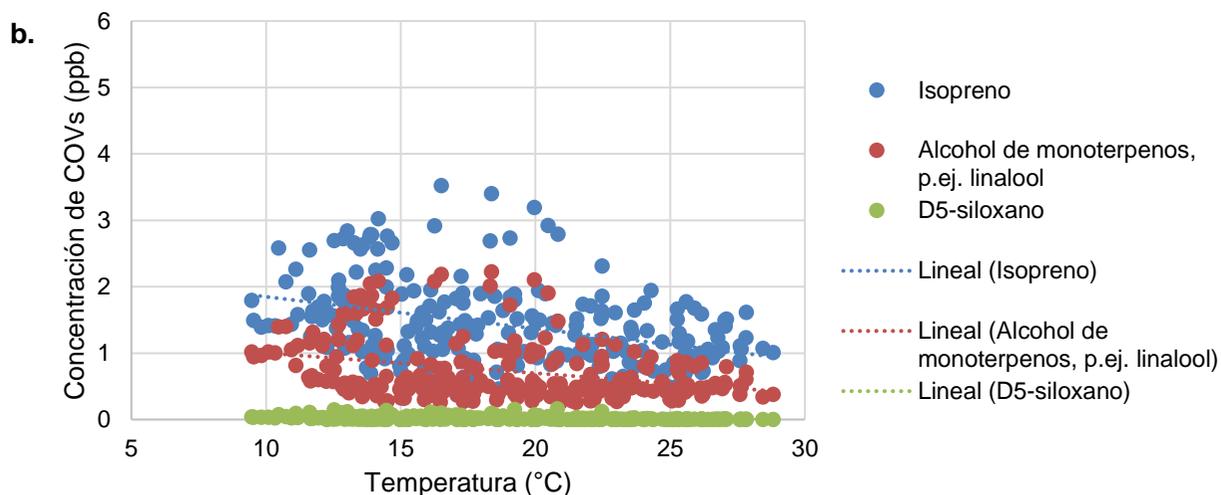


Figura 20. Correlación entre la temperatura con algunos COVs. a. Diciembre 2021, b. Abril 2022.

Las figuras 21 y 22, comparan los COVs en ambos periodos entre temporadas. Las medianas fueron significativamente diferentes (MW, $p < 0.001$); siendo generalmente más del doble de la concentración para la mayoría de COVs en la temporada seca fría con respecto a seca caliente, tanto en el periodo diurno como en el nocturno (Tabla XV). Se ha evidenciado que la capa de mezcla se comprime durante la temporada de seca fría debido al decremento de la temperatura (Finlayson-Pitts y Pitts 2000, SEDEMA 2017). Esto provoca el incremento de las concentraciones porque el volumen de dilución es menor que en la temporada de seca cálida, donde la altura de la capa de mezcla es mayor (Lal *et al.* 2000, Williams *et al.* 2016). Además, las velocidades del viento fueron menores que en la temporada seca cálida, siendo 1.25 m s^{-1} en diciembre, y 1.70 m s^{-1} en abril. Lo que provoca el estancamiento de los contaminantes y el consecuente aumento de su concentración.

Tabla XV. Comparación entre medianas diurna y nocturna, entre temporadas.

| Compuesto | Diurno | | | Nocturno | | |
|--|-----------|-------|----------------|-----------|-------|----------------|
| | Diciembre | Abril | Tasa (Dic/Abr) | Diciembre | Abril | Tasa (Dic/Abr) |
| Acetona/propanal | 15.22 | 3.61 | 4.2 | 14.13 | 2.06 | 6.9 |
| Tolueno | 4.82 | 2.22 | 2.2 | 5.18 | 2.25 | 2.3 |
| Isopreno | 3.37 | 1.52 | 2.2 | 3.12 | 1.11 | 2.8 |
| Alcohol de monoterpenos (p.ej. linalool) | 1.65 | 0.75 | 2.2 | 1.49 | 0.48 | 3.1 |
| Benceno | 1.53 | 0.60 | 2.5 | 1.61 | 0.57 | 2.8 |
| Carbonilos insaturados (p.ej. MVK) | 0.62 | 0.49 | 1.3 | 0.63 | 0.44 | 1.4 |
| D5-siloxano | 0.11 | 0.02 | 6.2 | 0.08 | 0.01 | 12.0 |
| Furfural | 0.08 | 0.03 | 2.4 | 0.10 | 0.02 | 4.1 |
| DMS/etanotiol | 0.05 | 0.01 | 4.1 | 0.05 | 0.01 | 3.7 |

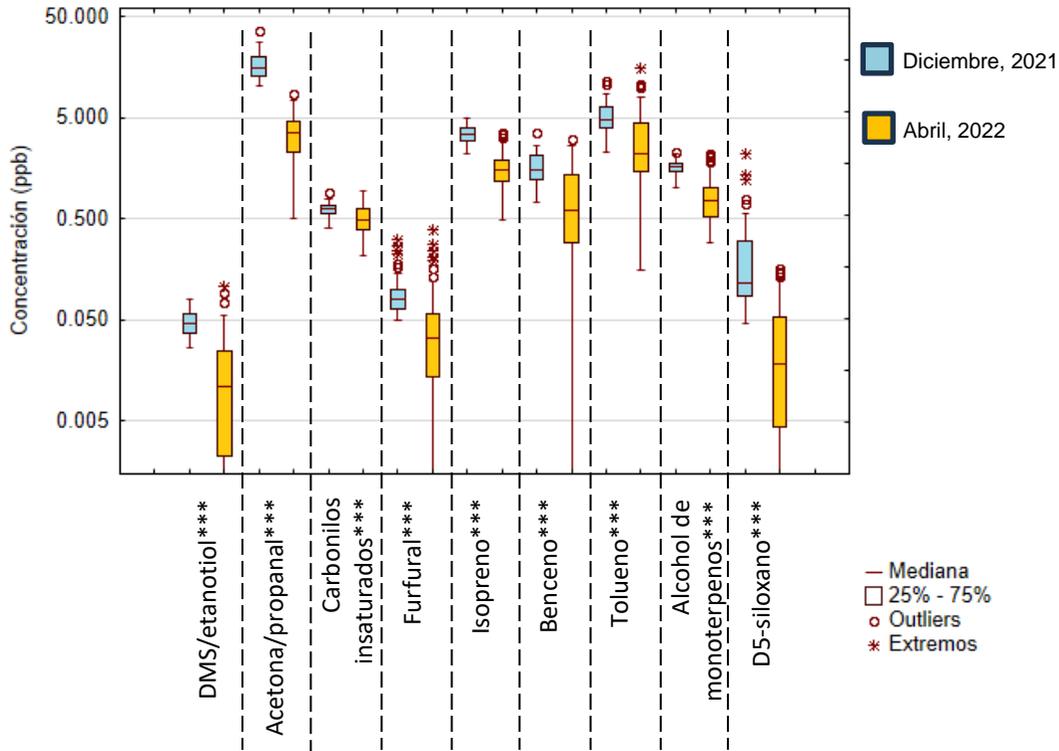


Figura 21. Comparación de las medianas de los COVs entre los periodos diurnos de ambas temporadas.

* MW, $p < 0.05$; ** MW, $p < 0.01$; *** MW, $p < 0.001$.

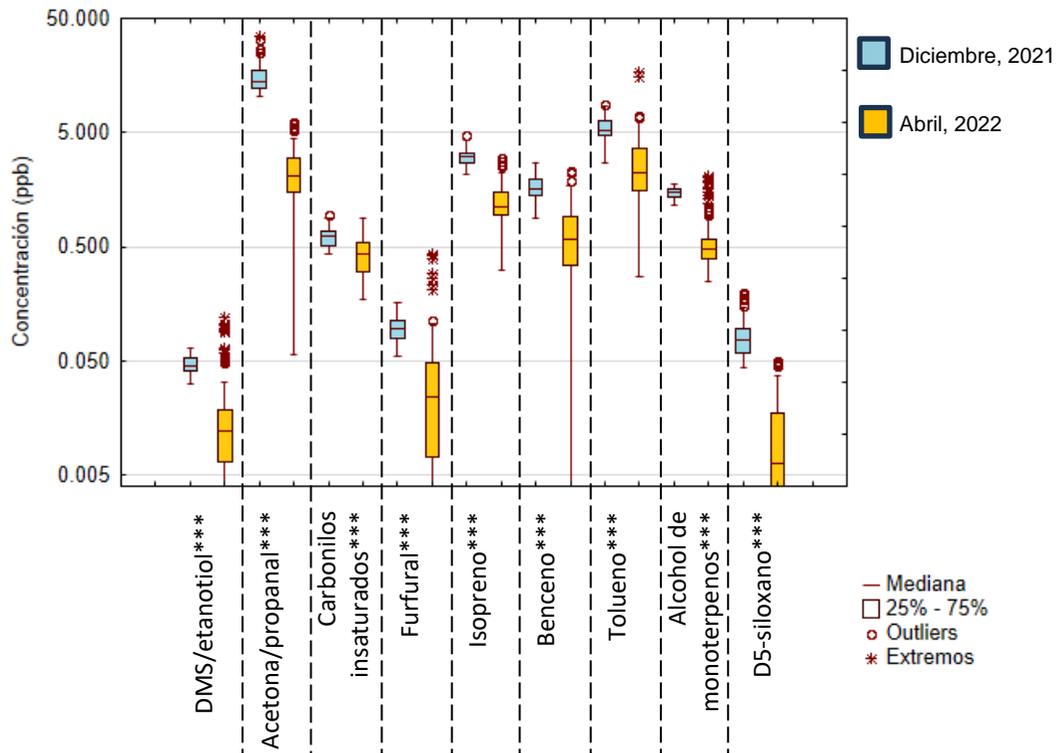


Figura 22. Comparación de las medianas de los COVs entre los periodos nocturnos de ambas temporadas.

* MW, $p < 0.05$; ** MW, $p < 0.01$; *** MW, $p < 0.001$.

8.2.4 Comparación con otros estudios

Se compararon las concentraciones de los COVs con aquellas descritas en otros estudios. La mayoría se encontraron en los intervalos descritos por otros autores (**Tabla XVI**), excepto los alcoholes de monoterpenos que fueron un orden de magnitud mayor que lo determinado por Wang *et al.* (2020) y Wu *et al.* (2020), y el D6-siloxano, que por el contrario fue menor al reportado por Molinier *et al.* (2022).

Tabla XVI. Comparación entre las concentraciones de COVs de este estudio con otros sitios.

| Compuesto* | Dic, 2021 (ppb) | Abr, 2022 (ppb) | Intervalo (ppb) | Referencias (basada en PTR) | Intervalo (ppb) | Referencias CDMX (diferente a PTR) |
|--|-----------------|-----------------|-----------------|---|-----------------|------------------------------------|
| Acetona / propanal | <u>14.62</u> | 2.29 | 0.42 – 16.00 | b, c, d, i, j, k, l, m, n, o, q, y | 3.36 – 26.34 | e, g, h |
| Tolueno | <u>5.05</u> | 2.15 | 0.00 – 21.22 | b, c, d, i, j, k, l, m, n, o, p, q, s, x, y | 1.10 – 35.90 | a, e, g, h, r, u |
| Isopreno | <u>3.20</u> | 1.23 | 0.00 – 4.30 | b, c, d, j, k, l, m, o, q, s, x, y | 0.06 – 9.50 | h, r, u |
| Benceno | <u>1.58</u> | 0.54 | 0.00 – 16.70 | b, c, d, j, k, l, m, o, p, q, s, x, y | 0.20 – 4.43 | a, e, g, h, r, u |
| Alcohol de monoterpenos (p.ej. linalool) | <u>1.53</u> | 0.51 | 0.00 – 0.02 | s, t | | |
| Carbonilos insaturados (p.ej. MVK) | <u>0.62</u> | 0.44 | 0.00 – 1.39 | c, d, k, o, s, y | | |
| D5-siloxano | <u>0.09</u> | 0.01 | 0.13 | v | | |
| Furfural | <u>0.09</u> | 0.03 | 0.00 – 0.43 | d, f, k, s | | |
| DMS/etanotiol | <u>0.05</u> | 0.01 | 0.00 – 0.29 | k, t | | |
| D3-siloxano | <u>0.02</u> | N.E. | 0.03 – 0.08 | w | | |
| D4-siloxano | <u>0.02</u> | N.E. | 0.01 – 0.10 | v, w | | |
| D6-siloxano | <u>0.01</u> | N.E. | 0.05 – 0.19 | w | | |

* Posible nombre

Molina *et al.* (2007)^a, Jordan *et al.* (2009)^b, Dolgorouky *et al.* (2012)^c, Brilli *et al.* (2014)^d, Garzón *et al.* (2015)^e, Gilman *et al.* (2015)^f, Jaimes-López *et al.* (2015)^g, Magaña-Reyes *et al.* (2015)^h, Sahu y Saxena, (2015)ⁱ, Sahu *et al.* (2016)^j, Sarkar *et al.* (2016)^k, Sahu *et al.* (2017)^l, Sheng *et al.* (2018)^m, Han *et al.* (2019)ⁿ, Li *et al.* (2019)^o, Liang *et al.* (2020)^p, Maji *et al.* (2020)^q, Mugica-Álvarez *et al.* (2020a)^r, Wang *et al.* (2020)^s, Wu *et al.* (2020)^t, Zavala *et al.* (2020)^u, Gkatzelis *et al.* (2021)^v, Molinier *et al.* (2022)^w, Zhang *et al.* (2022)^x, Li *et al.* (2023)^y.

8.3 Estimación de la concentración de COVs en el aire con la constante de protonación (peak list)

Este método tiene la ventaja de no restringir el número de COVs a los encontrados en el gas de calibración. Es decir, se hizo un análisis no dirigido. Sin embargo, tiene la desventaja de que únicamente se pueden estimar los COVs, pero no cuantificarlos. Lo que aumenta la incertidumbre en la concentración en el aire. El análisis general de COVs con el PTR-ToF-MS detectó más de

mil masas entre 15 y 495 uma, para cada periodo de ambas temporadas. Sin embargo, sólo se consideraron masas entre 40 y 200 uma, ya que la mayoría tienen masas en este intervalo; además, la identificación de COVs con masas superiores se vuelve más compleja, lo que incrementa la posibilidad de cometer errores en la asignación de la fórmula. En este intervalo, se detectaron 584 masas en el periodo diurno y 575 en el nocturno en la temporada seca fría (diciembre, 2021); mientras que en la temporada seca cálida (abril, 2022) se detectaron 609 en el periodo diurno y 585 en el nocturno. Posteriormente, el número de masas fue filtrado tomando en cuenta 5 criterios para asignar fórmulas:

1. La presencia de 4 elementos: carbono (C), hidrógeno (H), oxígeno (O) y nitrógeno (N).
2. Menor desviación de la masa en ppm.
3. Se descartaron masas que tuvieran dos o más fórmulas con desviaciones estándar semejantes.
4. Se descartaron fórmulas químicamente no viables.
5. Se descartaron isótopos (aunque su presencia sirvió para confirmar o descartar la presencia de otros compuestos).

No se descartaron fragmentos. Con ello, se asignaron fórmulas a 292 y 275 masas, para los periodos diurno y nocturno respectivamente, en la temporada seca fría; mientras que, en la temporada seca cálida, se asignaron fórmulas a 338 y 333 masas, para los mismos periodos, respectivamente.

Las **figuras 23 a 26** ilustran la contribución del “número” de especies identificadas con base en su composición elemental por temporada durante los periodos diurno y nocturno.

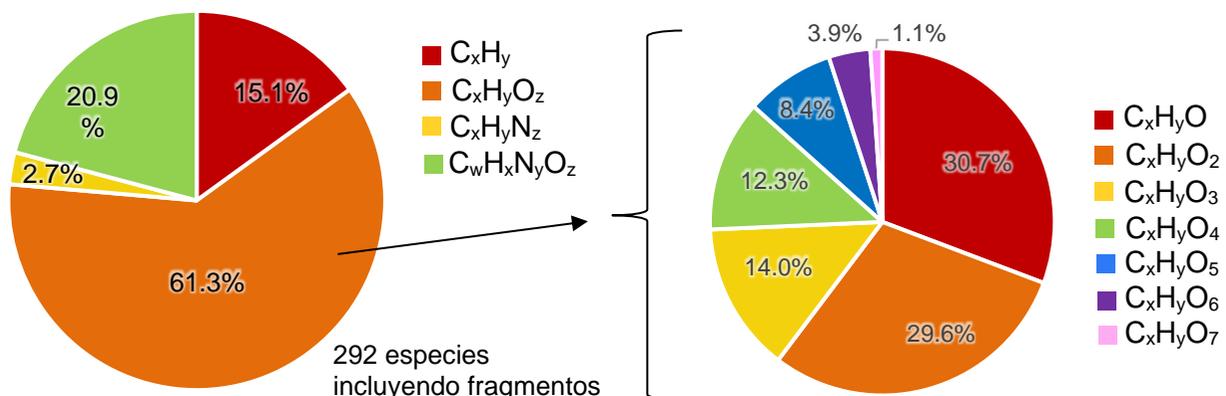


Figura 23. Contribución del número de especies identificadas con base en su composición elemental. Diciembre 2021; periodo diurno.

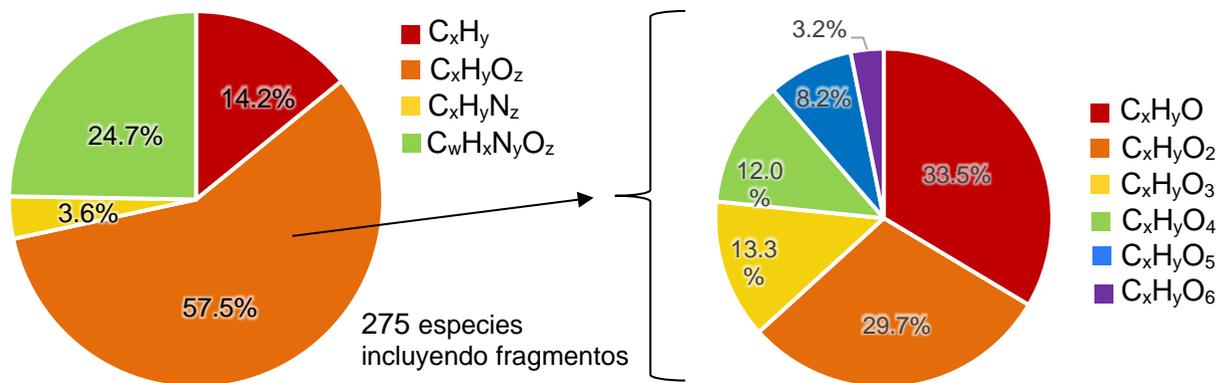


Figura 24. Contribución del número de especies identificadas con base en su composición elemental. Diciembre 2021; periodo nocturno.

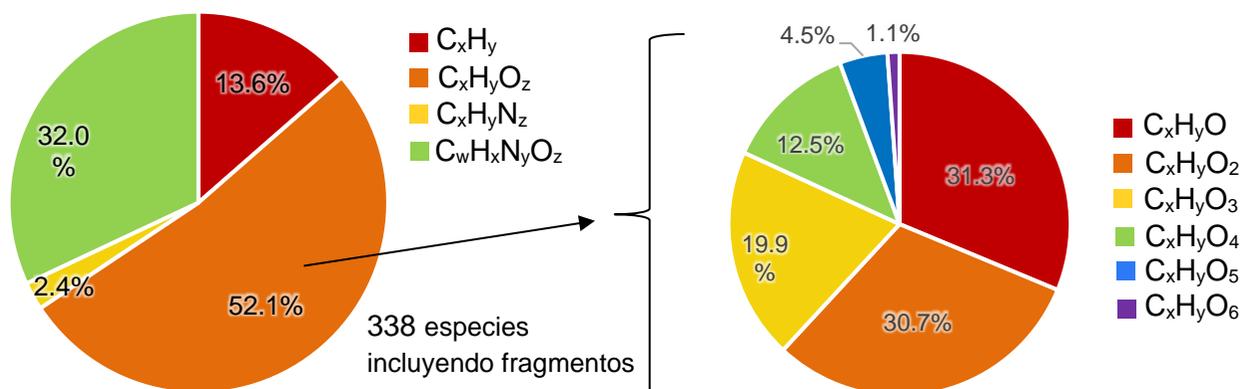


Figura 25. Contribución del número de especies identificadas con base en su composición elemental. Abril 2022; periodo diurno.

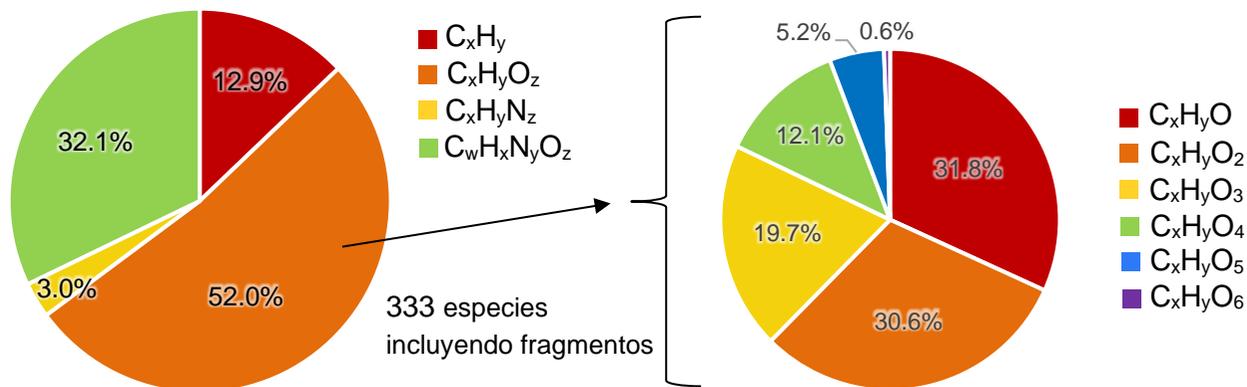


Figura 26. Contribución del número de especies identificadas con base en su composición elemental. Abril 2022; periodo nocturno.

Similar contribución en el número de especies se observó entre los periodos diurno y nocturno, de cada mes. Sin embargo, mayor porcentaje de especies oxigenadas ($C_xH_yO_z$) se encontraron en diciembre (57-62 %) que en abril (~52 %), seguido de compuestos con nitrógeno y oxígeno ($C_wH_xN_yO_z$) que, en este caso mayor abundancia se observó en abril (~32%) que en diciembre (21-25 %). Las especies con C_xH_y (<16 %) fueron el tercer grupo con mayor contribución de compuestos en ambos meses, mientras que las especies con $C_xH_yN_z$, fue el grupo con la menor contribución (<5 %) en ambas temporadas. Con respecto a los COVs oxigenados, entre el 74 y el 82 % fueron especies con 1, 2 y 3 oxígenos.

Los resultados indican que, tanto en diciembre como en abril, los COVs presentes en el aire del suroeste del Área Metropolitana de la Ciudad de México, son COVs oxigenados (OVOCs), que representan más del 75 % del total de orgánicos volátiles con mayor afinidad protónica que la del agua. El resto, son especies con estados de oxidación menor que sólo contienen C, H y N.

8.3.1 Estimación de la concentración de COVs

De las especies identificadas mostradas en las gráficas anteriores, se seleccionaron únicamente las 48 especies descritas en la **tabla VIII** para estimar su concentración basada en la constante de protonación. Es decir, se realizó un análisis dirigido. Estas especies son comúnmente descritas en la literatura, porque algunas tienen propiedades tóxicas, otras son precursores de ozono, productos de oxidación y marcadores de distintas fuentes de emisión. Además, se incluyeron los 17 COVs contenidos en el estándar de calibración que también fueron estimados por este método.

De los 64 COVs (considerando que la metacroleína y MVK tienen la misma masa), se descartaron 7 compuestos debido a su baja eficiencia de transmisión: Ácido cianhídrico (CHN , 27 uma), metanol (CH_3OH , 32 uma), acetonitrilo (C_2H_3N , 41 uma), ácido isocianico ($CHNO$, 43 uma), acetaldehído (C_2H_4O , 44 uma), formamida (CH_3NO , 45 uma) y etanol (C_2H_6O , 46 uma). Otros tres COVs no fueron encontrados en ambos periodos (C_3H_3N , $C_8H_4O_3$ y $C_{15}H_{24}$) y se descartaron del análisis.

De esta forma, se estimó la concentración de 54 COVs con masa molecular mayor a 46 g mol^{-1} (excepto etanol). De acuerdo con los criterios de asignación de fórmulas, las **figuras 27-30** muestran los COVs más abundantes: Acetona/propanal (C_3H_6O), tolueno (C_7H_8), ácido acético ($C_2H_4O_2$), ácido fórmico (CH_2O_2), 1,3-butadieno (o fragmento de alquilo, C_4H_6), buteno (o fragmento de butanol, C_4H_8), carbonilos saturados de cuatro carbonos (p.ej. butanal, C_4H_8O), benceno (C_6H_6), fenol (C_6H_6O), y compuestos aromáticos de 8 carbonos (C_8H_{10}).

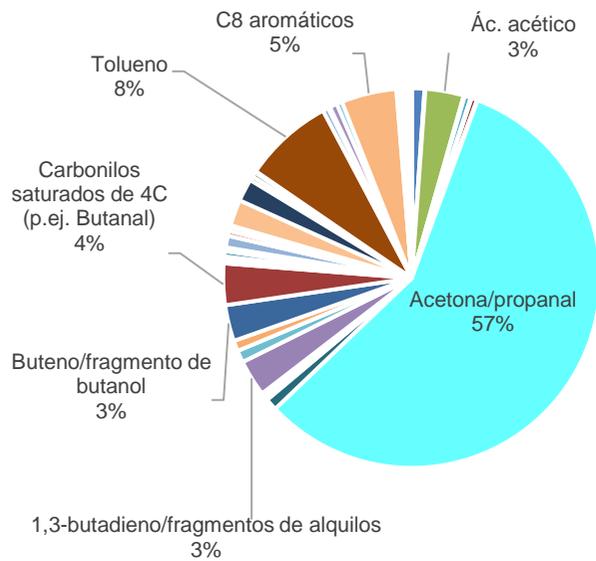


Figura 27. Contribución de COVs estimados en el periodo diurno de diciembre 2021.

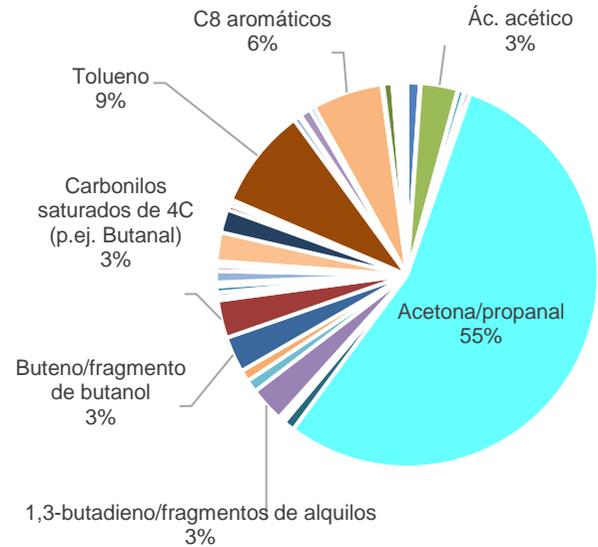


Figura 28. Contribución de COVs estimados en el periodo nocturno de diciembre 2021.

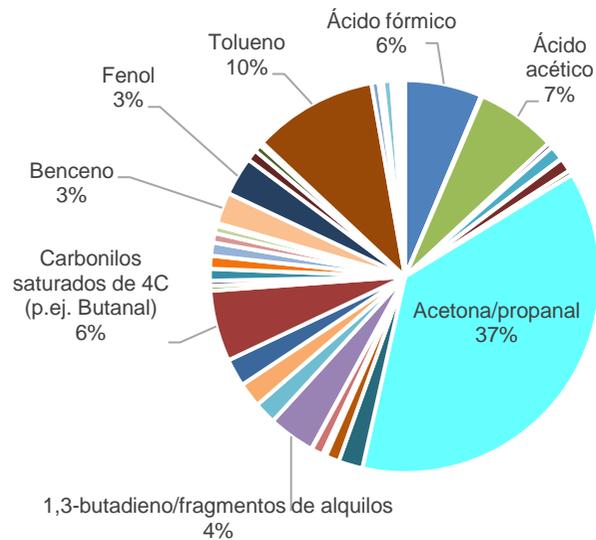


Figura 29. Contribución de COVs estimados en el periodo diurno de abril 2022.

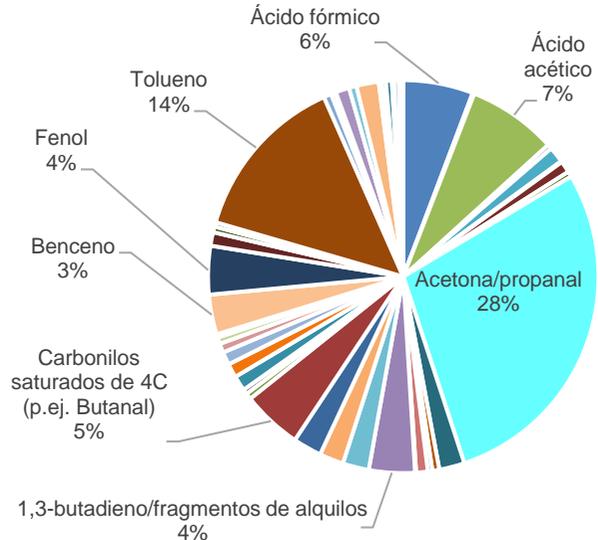


Figura 30. Contribución de COVs estimados en el periodo nocturno de abril 2022.

La tendencia de la contribución de los COVs estimados fue similar a la de los COVs cuantificados. Al comparar las medianas entre los periodos diurno y nocturno en cada temporada, se encontraron diferencias para algunos COVs (MW, $p < 0.05$). Durante la época seca fría, 13 COVs fueron mayores en el día que en la noche, mientras que 16 COVs lo fueron en la noche que en

el día. La mayoría de los diurnos fueron oxigenados. No se observaron diferencias significativas en las concentraciones para 25 COVs, como el fenol (C_6H_6O), cuyas concentraciones diurna y nocturna fueron 0.83 ppb y 0.82 ppb, respectivamente (MW, $p>0.05$).

En la época seca cálida, 32 COVs mostraron concentraciones más altas durante día que en la noche, mientras que sólo 4 COVs fueron más abundantes en la noche que en el día. La mayoría de los diurnos fueron oxigenados. Los 18 COVs restantes no mostraron diferencias en sus concentraciones (MW, $p>0.05$), como también fue el caso del fenol (C_6H_6O), cuyas concentraciones diurna y nocturna fueron 0.78 ppb y 0.73 ppb, respectivamente.

La **figura 31** muestra la comparación de las medianas estimadas de los COVs más abundantes mostrados en las **figuras 27 a 30**. Si bien la concentración puede diferir del valor real por no considerar el cálculo con los estándares de calibración, el error es sistemático y su comparación es válida. La mayoría de las concentraciones estimadas fueron mayores en diciembre que en abril (MW, $p<0.05$). Excepto para el ácido acético, que no mostró diferencias y el ácido fórmico, donde su concentración estimada fue mayor en abril que en diciembre (MW, $p<0.05$). Este resultado es consistente con la comparación realizada para los COVs calculados previamente (**Tabla XIII**).

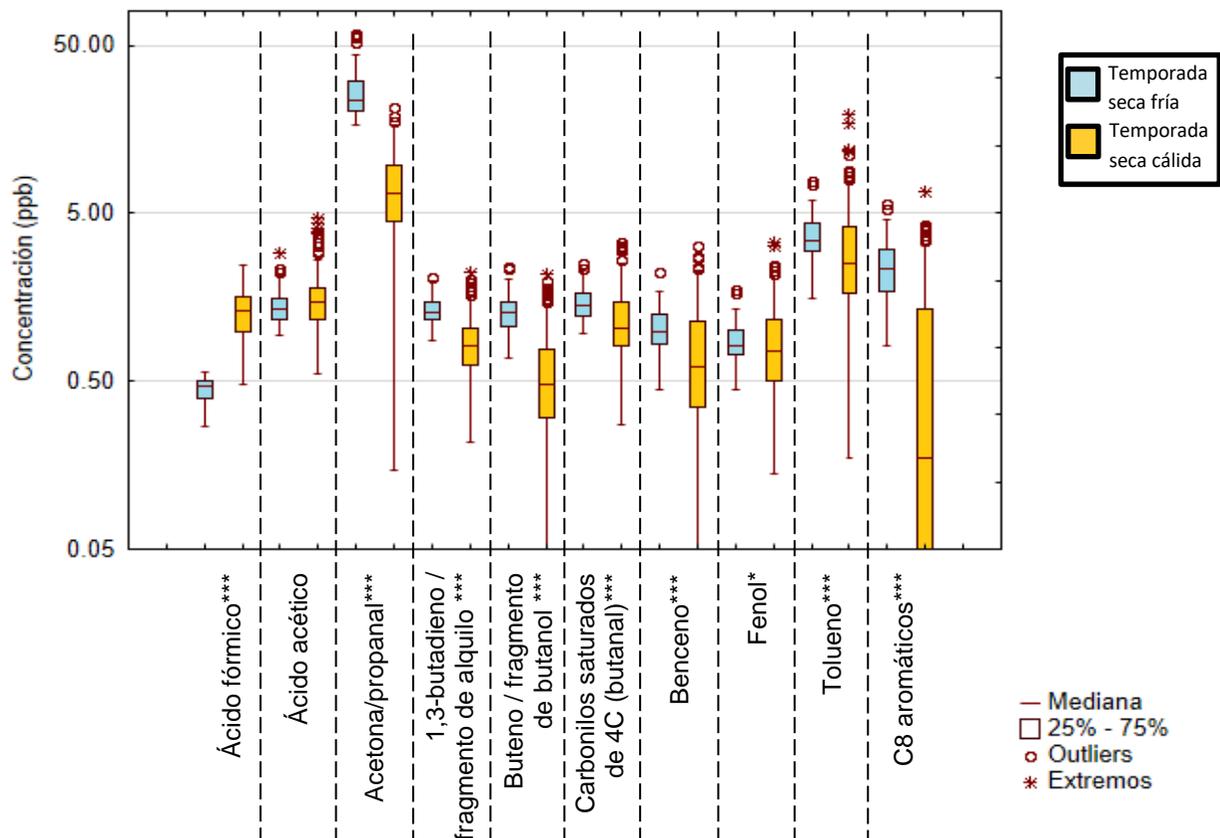


Figura 31. Comparación de las concentraciones estimadas de los COVs más abundantes entre ambas temporadas.

* MW, $p<0.05$; ** MW, $p<0.01$; *** MW, $p<0.001$.

8.3.2 Series de tiempo

Las gráficas de las **figuras 32 y 33** muestran algunos ejemplos de la variación temporal de los COVs estimados más abundantes encontrados en ambos meses. Los espacios en blanco corresponden a periodos de calibración. La acetona/propanal en la temporada seca fría fue el COV más abundante, seguida de tolueno y compuestos aromáticos de 8 carbonos. Mientras que, en la temporada seca cálida, la acetona/propanal continuó siendo el COV más abundante, pero fue precedida por tolueno y ácido acético. La acetona/propanal, como se ha mencionado antes, suele estar asociada con formación secundaria, quema de biomasa, emisiones biogénicas y primarias antropogénicas (Singh *et al.* 1994, Goldstein y Schade 2000). El tolueno también puede ser biogénico o antropogénico, sin embargo, suele estar asociado principalmente a combustión y evaporación de gasolina, uso de pinturas y disolventes, además de emisiones industriales (Laowagul y Yoshizumi 2008). Los compuestos aromáticos de 8 carbonos se refieren al etilbenceno y los xilenos, asociados con emisiones vehiculares, así como el uso de disolventes (Tanaka y Samukawa 1996). El ácido acético se ha vinculado con diversas fuentes, como emisiones vehiculares, biogénicas, quema de biomasa y formación secundaria (Kesselmeier y Staudt 1999, Khare *et al.* 1999).

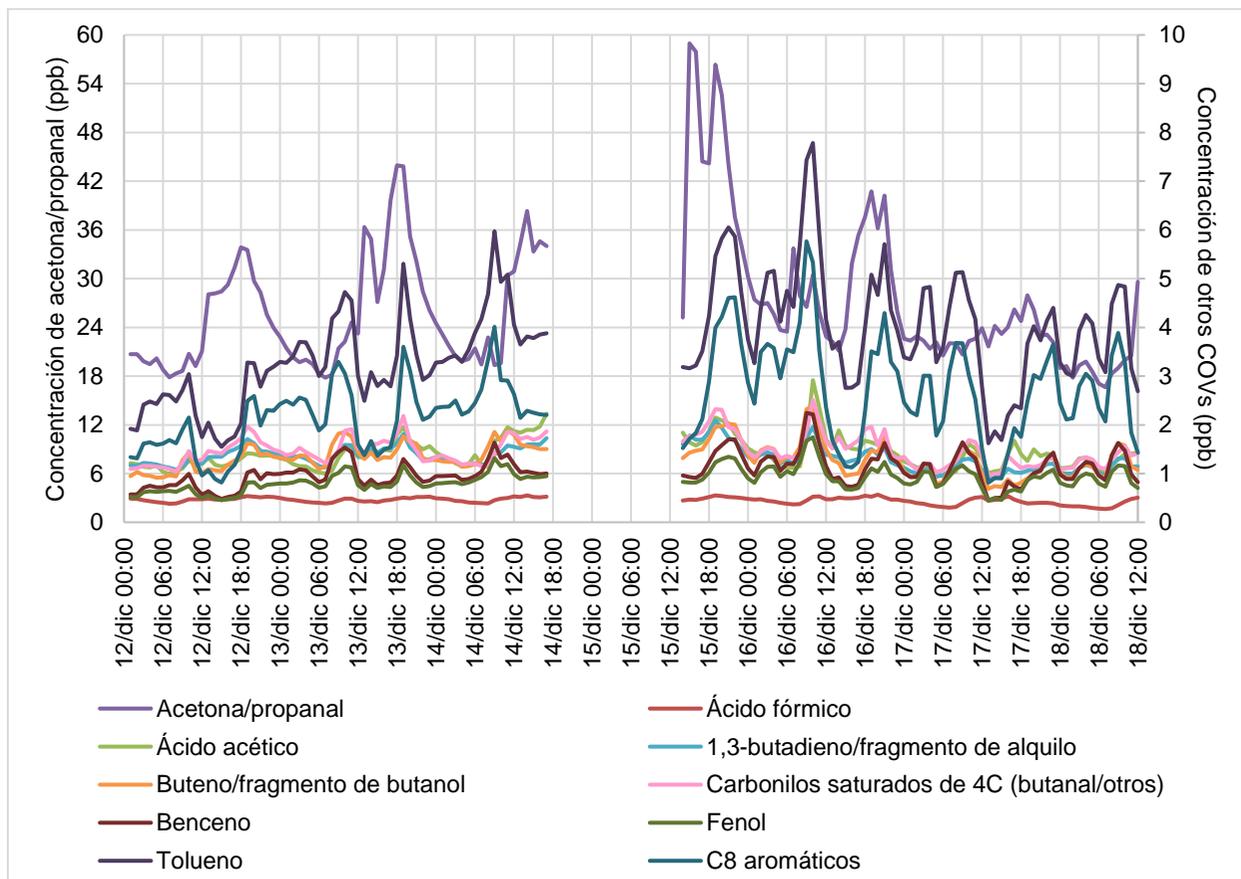


Figura 32. Serie de tiempo de los COVs estimados más abundantes en la temporada seca fría.

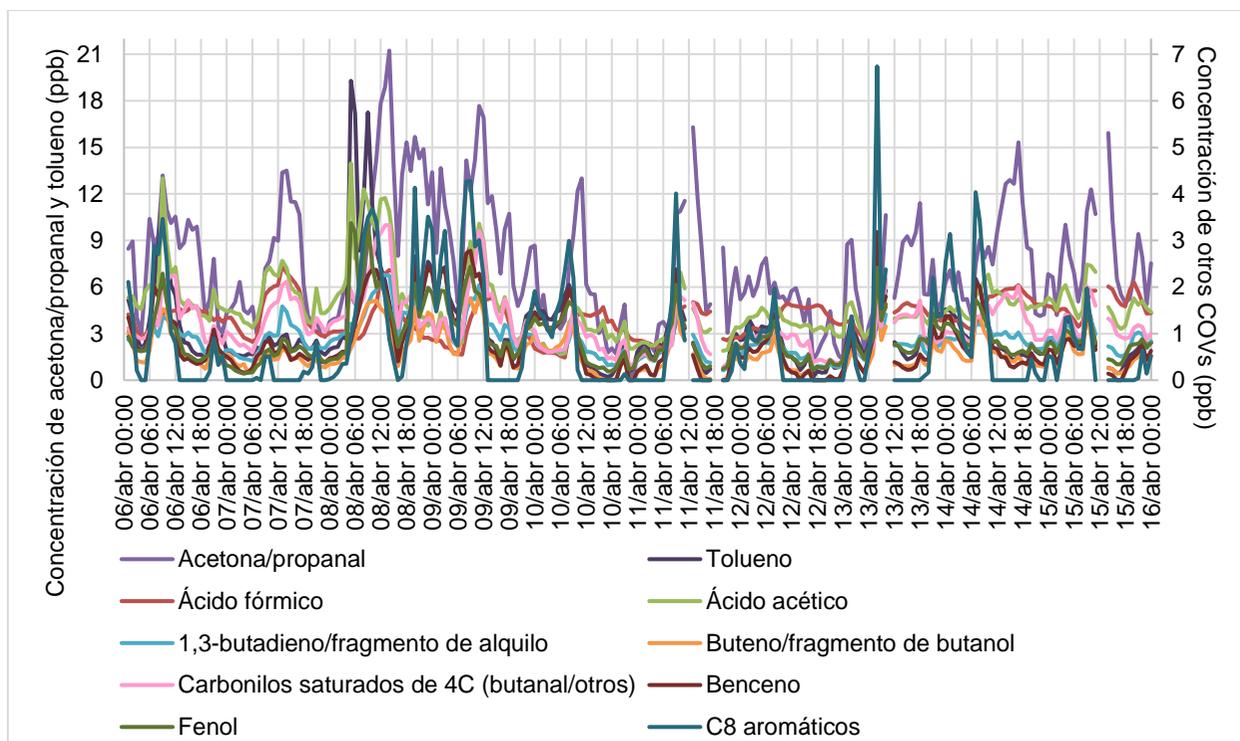


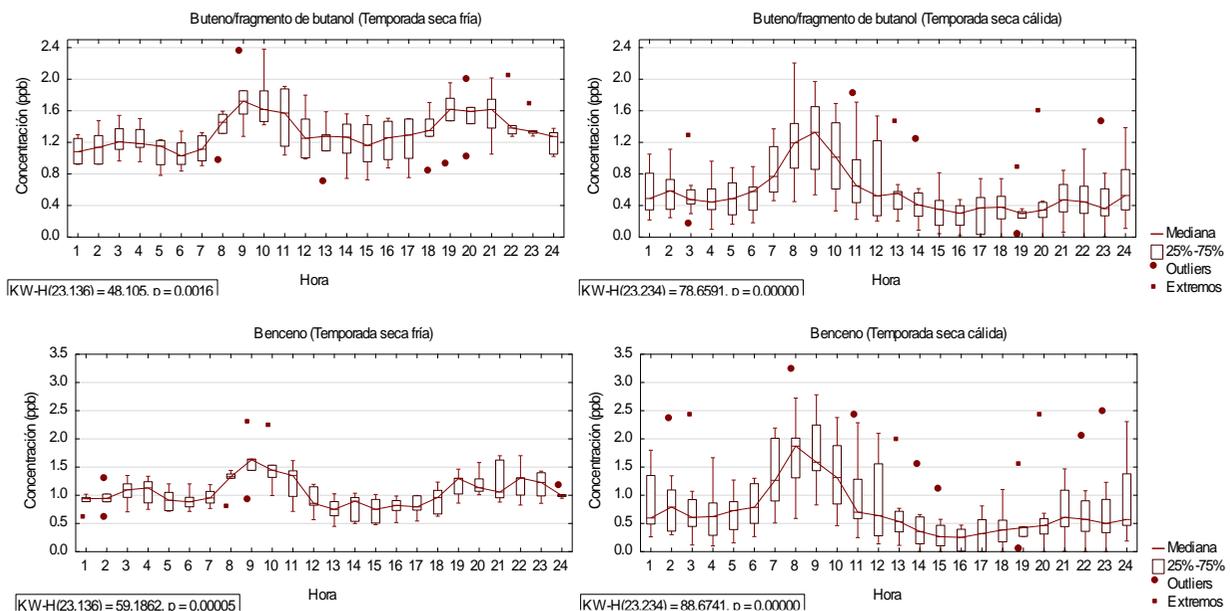
Figura 33. Serie de tiempo de los COVs estimados más abundantes en la temporada seca cálida.

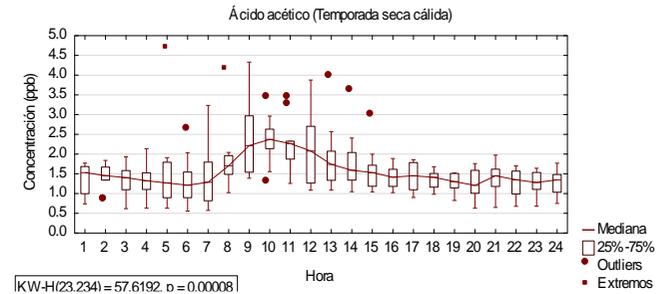
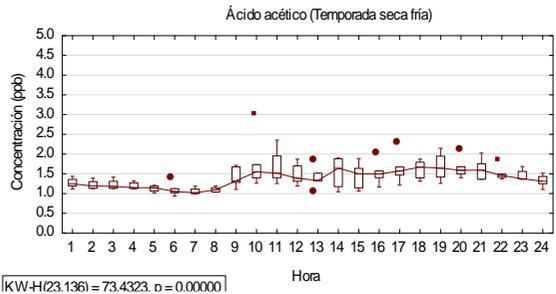
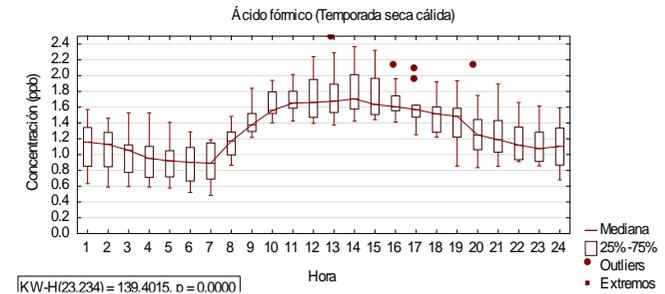
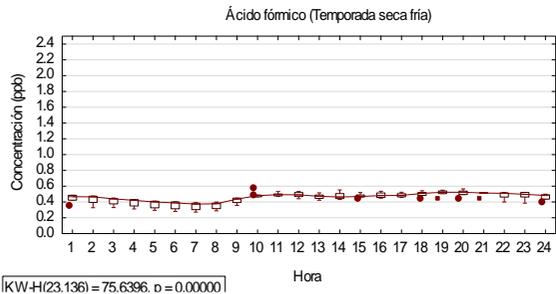
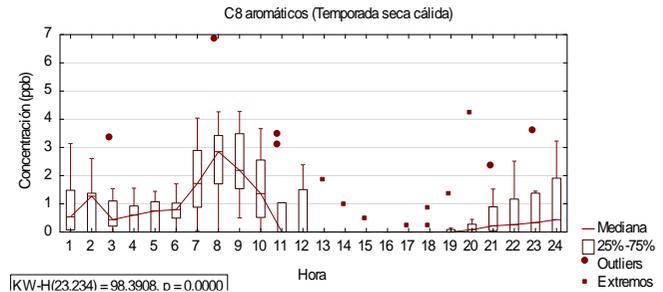
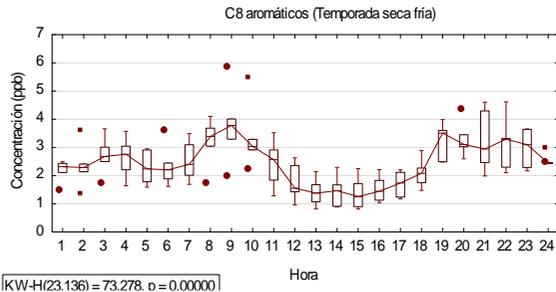
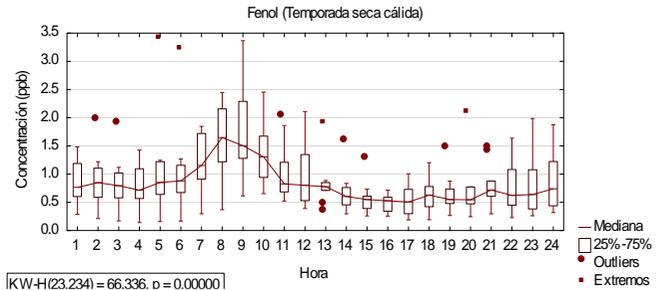
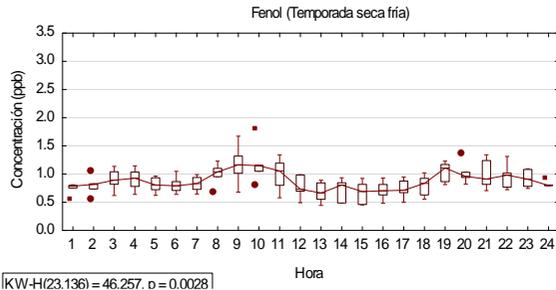
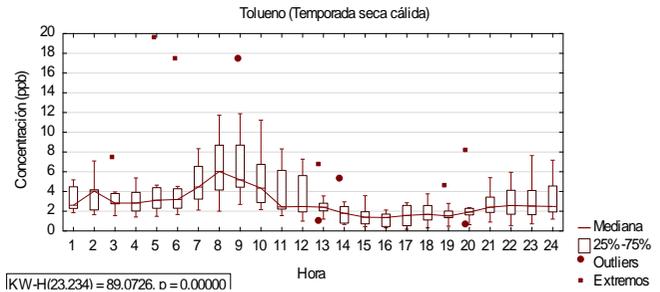
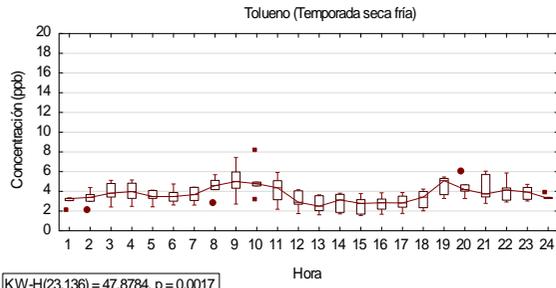
8.3.3 Variación horaria de los COVs estimados más abundantes

La figura 34 muestra la variación horaria (KW, $p < 0.05$) de las medianas estimadas para los 10 COVs más abundantes de acuerdo con las figuras 27-30. Algunos compuestos mostraron perfiles semejantes independientemente de la temporada. En el Anexo A se muestra la variación horaria del resto de compuestos estimados.

Buteno (o fragmento de butanol, C_4H_8), benceno (C_6H_6), tolueno (C_7H_8) y compuestos aromáticos de 8 carbonos (C_8H_{10}) mostraron un máximo alrededor de las 9 de la mañana en diciembre y de las 8 h en abril. Los perfiles horarios del benceno y del tolueno fueron similares a los observados en la figura 13. Estos compuestos están asociados con la quema de combustibles fósiles, principalmente de origen vehicular (Wathne 1983, Bono *et al.* 2003). El fenol (C_6H_6O) mostró máximos entre 8 y 9 h. Tiene diversas fuentes como la fotooxidación del benceno, emisiones industriales, uso de pinturas y disolventes, producción de coque, en plantas metalúrgicas, elaboración de asfalto, entre otros (Sturaro *et al.* 2010, Schurenko y Nurtdinova 2017). El ácido fórmico incrementó sus concentraciones desde las 9 h en diciembre, mientras que, en abril, las concentraciones comenzaron a incrementarse a partir de las 8 h, con máximos entre 10 h y 13 h, sugiriendo formación secundaria. Esto es consistente con lo observado por Baasandorj *et al.* (2015) y Guo *et al.* (2021).

El ácido acético mostró incrementos desde las 9 h, con máximos desde las 10 h hasta las 21 h. En abril, también se incrementó su concentración a partir de las 8 h alcanzando máximos entre 9 h y 12 h. El ácido acético, ha sido vinculado a diversas fuentes como emisiones vehiculares, biogénicas, quema de biomasa, y formación secundaria (Khare *et al.* 1999, Kesselmeier y Staudt 1999). La acetona/propanal mostró igual comportamiento que en la **figura 13**, con un máximo en diciembre a las 19 h, lo que sugiere formación y transporte al sitio de muestreo. En abril, su máximo abarcó de las 9 h a las 15 h, probablemente asociado con formación secundaria. Como se había comentado, la acetona/propanal puede estar asociada a formación secundaria, quema de biomasa, emisiones biogénicas y primarias antropogénicas (Singh *et al.* 1994, Goldstein y Schade 2000). El 1,3-butadieno/fragmento de alquilo (C_4H_6) es uno de los COVs más importantes en la química de la atmósfera por su papel que tiene como precursor en la formación del ozono (Darnell *et al.* 1976, Murphy y Allen 2005). En diciembre, se observó un primer máximo entre 9 y 11 h y un segundo entre 18 y 20 h; mientras que, en abril, entre 9 y 10 h. Este compuesto se emite por la quema de combustibles fósiles, materia orgánica, materiales de desecho, entre otros (Dollard *et al.* 2001, Curren *et al.* 2006). Los carbonilos saturados de cuatro carbonos, como el butanal, mostraron variación horaria similar al 1,3-butadieno/fragmento de alquilo (C_4H_6). En diciembre se presentaron los máximos en los mismos horarios que éste, mientras que en abril sus máximos se observaron sólo entre 9 y 13 h. Se sabe que los carbonilos saturados de cuatro carbonos, como la butanona o butanal, pueden provenir de fotooxidación del butano o hidrocarburos más grandes, emisiones evaporativas de gasolina e industria química (De Gouw *et al.* 2003, Stojić *et al.* 2015).





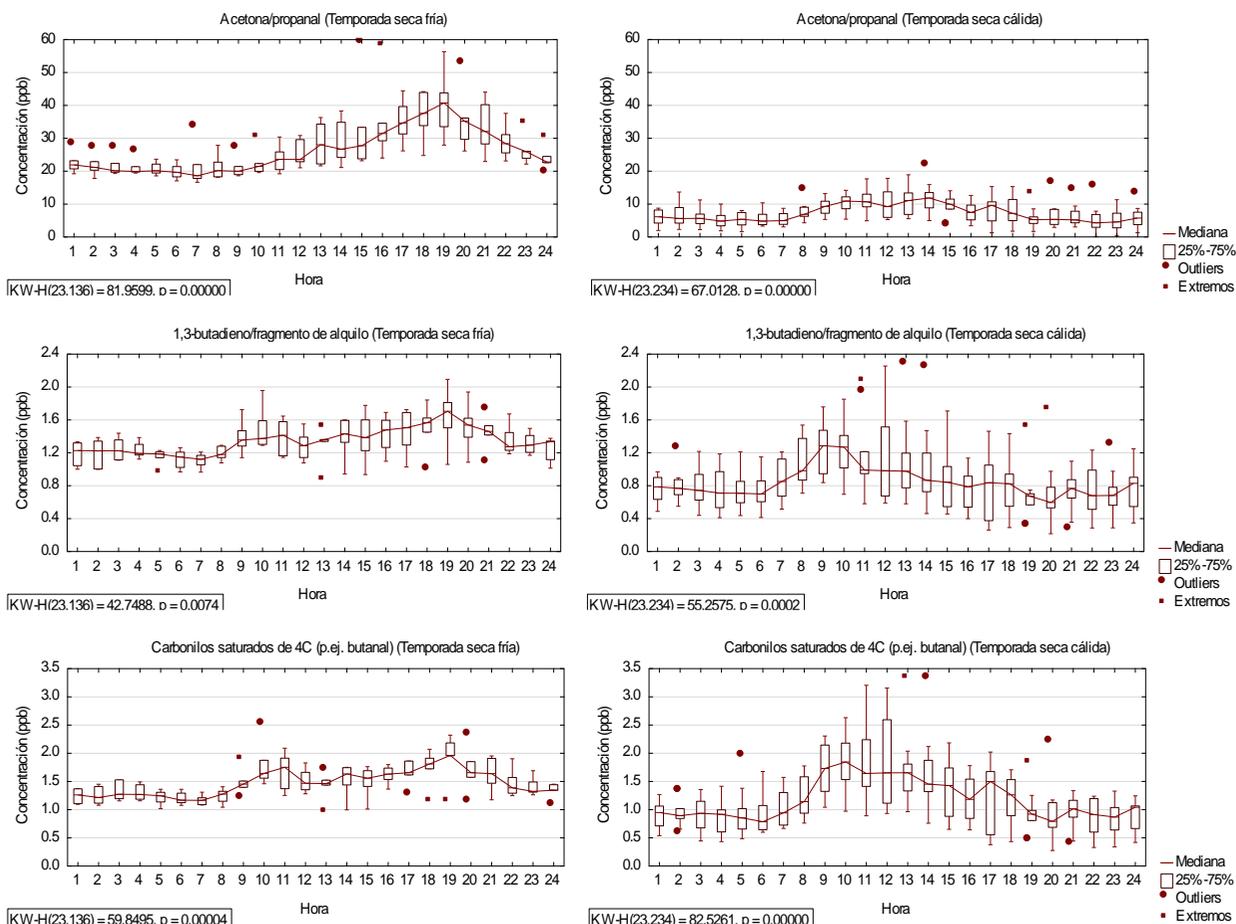


Figura 34. Perfil horario construido con las medianas horarias estimadas, en temporada seca fría (izquierda) y seca cálida (derecha).

8.4 Estimación de fuentes de emisión y/o procesos de formación secundaria

La estimación de las fuentes de emisión se llevó a cabo empleando los 54 COVs mostrados en las **figuras 27-30**. También se consideraron 4 contaminantes criterio y en algunos análisis, a los parámetros meteorológicos y la radiación solar. La estimación de las fuentes se realizó combinando análisis de correlación, análisis de cúmulos, análisis de factores por componentes principales, distribución polar bivariadas y la distribución horaria discutida previamente. Las pruebas estadísticas se llevaron a cabo con las cuentas por segundo (cps), que es la respuesta directamente obtenida del PTR-ToF-MS. La **tabla XVII** describe las fórmulas propuestas de los 54 COVs. Se debe considerar que el nombre asignado es el sugerido por Liu *et al.* (2019), excepto los indicados con superíndices. No obstante, existe la posibilidad de que la fórmula también pertenezca a otros compuestos o fragmentos.

Tabla XVII. Fórmula y nombre propuesto (Liu et al. 2019) de las especies encontradas en el aire ambiente. Análisis dirigido.

| Fórmula protonada | Nombre propuesto | Fórmula protonada | Nombre propuesto | Fórmula protonada | Nombre propuesto |
|---|---|--|---|---|--|
| CH ₂ O ₂ H ⁺ | Ácido fórmico | C ₄ H ₈ H ⁺ | Buteno/fragmento de butanol (-H ₂ O) | C ₇ H ₈ OH ⁺ | Cresol |
| C ₂ H ₃ NOH ⁺ | Isocianato de metilo ^a | C ₄ H ₈ OH ⁺ | Carbonilos saturados de 4C (butanal/otros) | C ₇ H ₈ O ₂ H ⁺ | Guaiacol ^a |
| C ₂ H ₄ O ₂ H ⁺ | Ácido acético | C ₄ H ₈ O ₂ H ⁺ | Ácido butírico | C ₈ H ₇ NH ⁺ | Indol ^f |
| C ₂ H ₄ O ₃ H ⁺ | Fragmento de PAN ⁱ | C ₅ H ₄ O ₂ H ⁺ | Furfural | C ₈ H ₈ H ⁺ | Estireno |
| C ₂ H ₅ NOH ⁺ | Acetamida ^b | C ₅ H ₆ OH ⁺ | Metilfurano ^a | C ₈ H ₈ OH ⁺ | Acetofenona ^a |
| C ₂ H ₆ SH ⁺ | DMS/etanotiol | C ₅ H ₆ O ₂ H ⁺ | Furfuranol | C ₈ H ₁₀ H ⁺ | C8 aromáticos ^c |
| C ₃ H ₄ OH ⁺ | Acroleína/fragmento de ácido propiónico | C ₅ H ₈ H ⁺ | Isopreno | C ₈ H ₁₀ OH ⁺ | C8 fenol ^d |
| C ₃ H ₄ O ₂ H ⁺ | Ácido acrílico | C ₅ H ₈ OH ⁺ | Ciclopentanona/otros | C ₈ H ₂₄ O ₄ Si ₄ H ⁺ | D4-siloxano |
| C ₃ H ₄ O ₃ H ⁺ | Ácido pirúvico/otros ^h | C ₅ H ₁₀ OH ⁺ | Carbonilos saturados de 5C (pentanona/otros) | C ₉ H ₁₂ H ⁺ | C9 aromáticos ^d |
| C ₃ H ₆ OH ⁺ | Acetona/propanal | C ₅ H ₁₀ O ₂ H ⁺ | Ácido valérico | C ₉ H ₁₄ OH ⁺ | Nopinona/otros ^e |
| C ₃ H ₆ O ₂ H ⁺ | Ácido propiónico | C ₆ H ₅ NO ₃ H ⁺ | Nitrofenol ^c | C ₁₀ H ₈ H ⁺ | Naftaleno ^b |
| C ₄ H ₂ O ₃ H ⁺ | Anhídrido maleico ^c | C ₆ H ₆ H ⁺ | Benceno | C ₁₀ H ₁₂ OH ⁺ | Metilcavicol/otros ^g |
| C ₄ H ₄ OH ⁺ | Furano | C ₆ H ₆ OH ⁺ | Fenol | C ₁₀ H ₁₄ H ⁺ | C10 aromáticos ^c |
| C ₄ H ₄ O ₂ H ⁺ | Furanona | C ₆ H ₆ O ₂ H ⁺ | Bencenodiol | C ₁₀ H ₁₆ H ⁺ | Monoterpenos |
| C ₄ H ₅ NH ⁺ | Pirrol | C ₆ H ₁₀ OH ⁺ | Cis-3-hexenal/otros | C ₁₀ H ₁₆ O ₂ H ⁺ | Pinonaldehído/otros |
| C ₄ H ₆ H ⁺ | Fragmento de alquilo/1,3-butadieno | C ₆ H ₁₈ O ₃ Si ₃ H ⁺ | D3-siloxano | C ₁₀ H ₁₈ OH ⁺ | Alcohol de monoterpenos (p. ej. linalool/geraniol) |
| C ₄ H ₆ OH ⁺ | Carbonilos insaturados (p. ej. MVK) | C ₇ H ₅ NH ⁺ | Benzonitrilo ^d | C ₁₀ H ₃₀ O ₅ Si ₅ H ⁺ | D5-siloxano |
| C ₄ H ₆ O ₂ H ⁺ | Diacetilo/otros | C ₇ H ₈ H ⁺ | Tolueno | C ₁₂ H ₃₆ O ₆ Si ₆ H ⁺ | D6-siloxano |

Brilli et al. (2014)^a, Sarkar et al. (2016)^b, Wang et al. (2020)^c, Wang et al. (2021)^d, Steitz (2012)^e, Montoya-Aguilera et al. (2017)^f, Dearden (2023)^g, Slade y Knopf (2013)^h, Müller et al. (2012)ⁱ.

8.4.1 Análisis de correlación de Spearman

Las figuras 35 y 36 muestran el análisis de correlación por Spearman para diciembre. Durante el periodo diurno, se presentaron claramente dos grupos; los de emisión primaria y los de formación secundaria. En el primero, la familia de aromáticos, principalmente benceno, tolueno, xilenos/etilbenceno, trimetil bencenos, naftaleno, así como el fenol, se encontraron positiva y fuertemente asociados ($\rho > 0.8$). Los aromáticos también se asociaron con el CO, NO₂ y el buteno (o fragmento de butanol). Indicando emisión primaria por combustión incompleta. En el grupo de formación secundaria, se aprecia la fuerte relación entre el ozono (O₃), el fragmento de PAN (C₂H₄O₃H⁺) y anhídrido maleico (C₄H₂O₃H⁺), sugiriendo formación fotoquímica. Los dos primeros correlacionaron inversamente ($\rho < -0.6$) con estireno (C₈H₈H⁺), trimetil bencenos (C₉H₁₂H⁺), monoterpenos (C₁₀H₁₆H⁺), pinonaldehído (C₁₀H₁₆O₂H⁺), naftaleno (C₁₀H₈H⁺), metilcavicol (C₁₀H₁₂OH⁺), pirrol (C₄H₅NH⁺) y nopinona (C₉H₁₄OH⁺), indicando degradación fotoquímica. Otro grupo que correlacionaron entre ellos fue la familia de los furanos y furfurales, sugiriendo la presencia de quema de biomasa (Koss et al. 2018, Coggon et al. 2019).

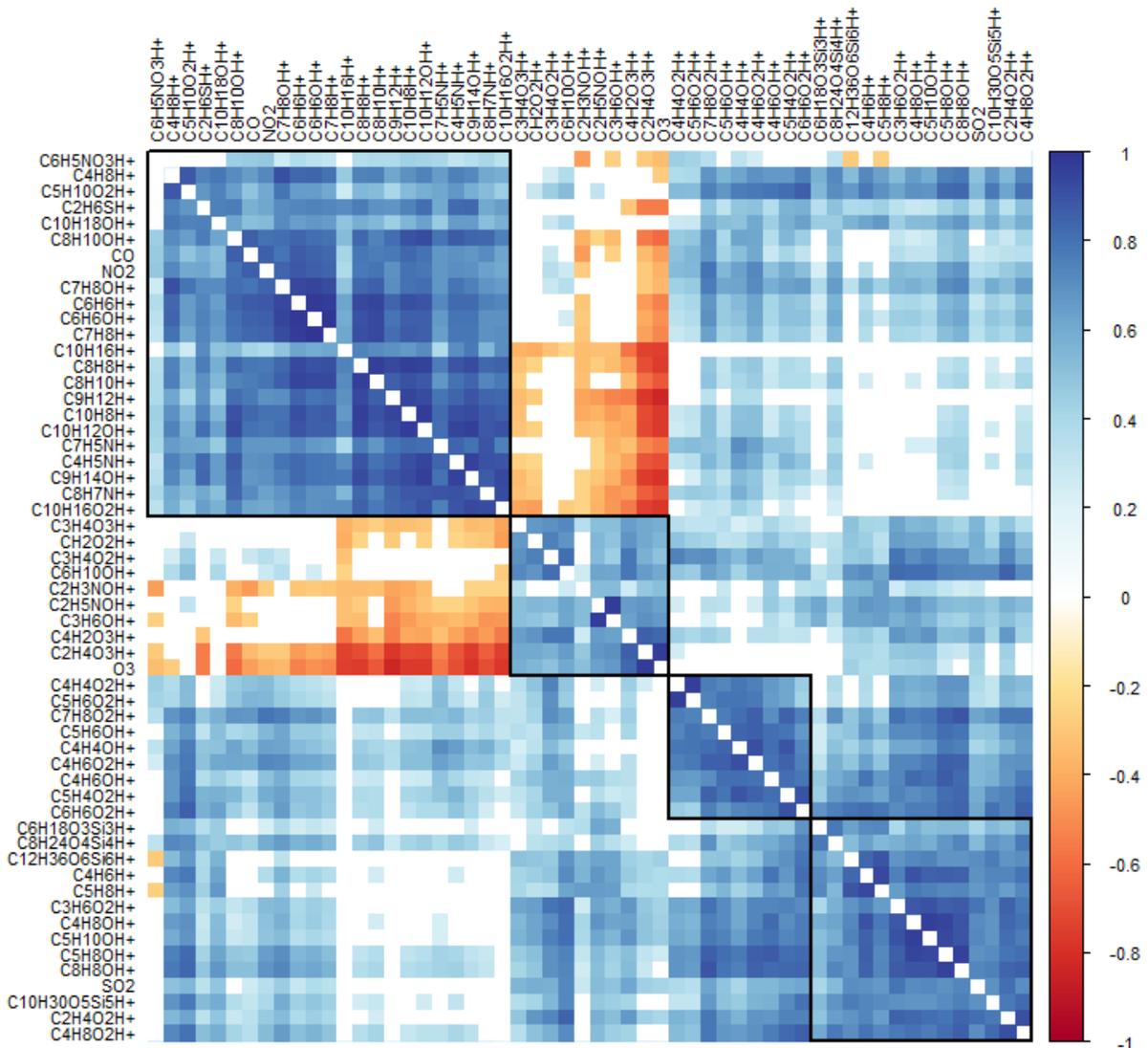


Figura 35. Correlación entre 54 COVs estimados y 4 contaminantes criterio, en el periodo diurno de diciembre.

Durante el periodo nocturno, también se observó fuerte relación ($\rho > 0.8$) con los COVs aromáticos, principalmente entre benceno, tolueno, xilenos/etilbenceno, trimetil y tetrametil bencenos, naftaleno, así como el fenol. Esta familia también se asoció fuertemente con el CO y NO₂. Indicando emisión primaria por combustión incompleta. Otras asociaciones fuertes ($\rho > 0.7$) fueron entre ácido acrílico (C₃H₄O₂H⁺) y ácido fórmico (CH₂O₂H⁺), D6-siloxano (C₁₂H₃₆O₆Si₆H⁺) y D3-siloxano (C₆H₁₈O₃Si₃H⁺); carbonilos saturados de cuatro carbonos (C₄H₈OH⁺) y buteno/fragmento de butanol (C₄H₈H⁺); carbonilos saturados de cinco carbonos (C₅H₁₀OH⁺) y carbonilos saturados de cuatro carbonos (C₄H₈OH⁺), ácido valérico (C₅H₁₀O₂H⁺) e isopreno (C₅H₈H⁺); cis-3-hexenal (C₆H₁₀OH⁺) y 1,3-butadieno/fragmento de alquilo (C₄H₆H⁺); acetona/propanal (C₃H₆OH⁺) y acetamida (C₂H₅NOH⁺); ácido butírico (C₄H₈O₂H⁺) y ácido acético (C₂H₄O₂H⁺); furfuranol (C₅H₆O₂H⁺) y furanona (C₄H₄O₂H⁺). Estas relaciones sugieren fuentes

antropogénicas (uso de productos de cuidado personal, quema de biomasa y, en menor medida, emisiones industriales) o biogénicas (emisiones de plantas). También puede haber procesos de formación secundaria, sin embargo, al ser periodo nocturno, serían productos remanentes de oxidación diurna (Hatanaka y Harada 1973, Singh *et al.* 1994, Khare *et al.* 1999, Goldstein y Schade 2000, De Gouw *et al.* 2003, Horii y Kannan 2008, Wang *et al.* 2009, Vorotnikov *et al.* 2012, Karimi y Vahabzadeh 2014, Yendapally y Ramsinghani 2014, Stojić *et al.* 2015, Sarkar *et al.* 2016, Liggio *et al.* 2017, Sahu *et al.* 2017, Sun *et al.* 2017, Coggon *et al.* 2019, Hu *et al.* 2022, Bryant *et al.* 2023).

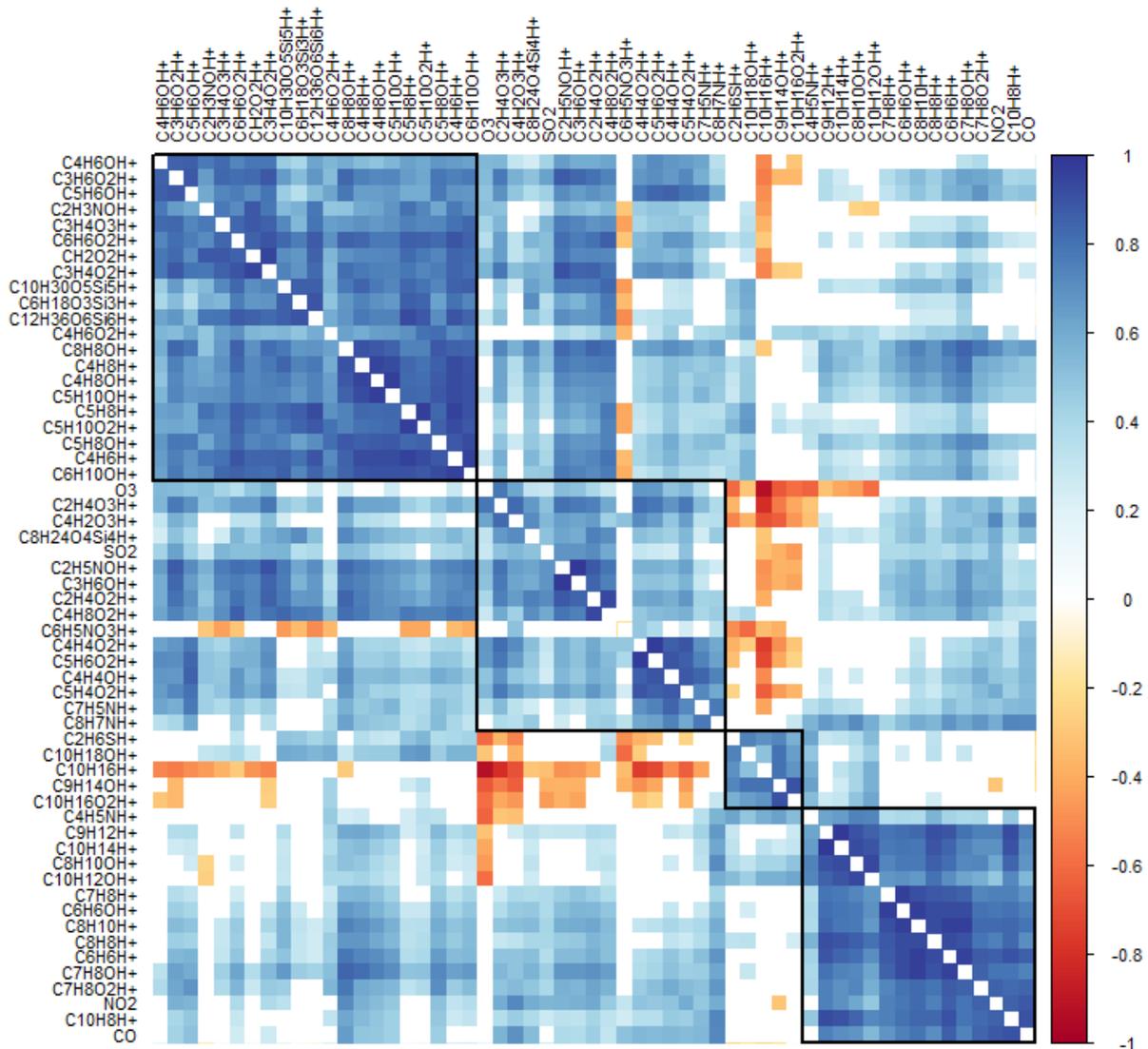


Figura 36. Correlación entre 54 COVs estimados y 4 contaminantes criterio, en el periodo nocturno de diciembre.

Interesante fue la correlación inversa ($\rho < -0.8$) observada entre monoterpenos ($C_{10}H_{16}H^+$) vs. ozono (O_3), fragmento de PAN ($C_2H_4O_3H^+$), furanona ($C_4H_4O_2H^+$), furfuranol ($C_5H_6O_2H^+$), furfural

($C_5H_4O_2H^+$); así como entre nopinona ($C_9H_{14}OH^+$) vs ozono (O_3), fragmento de PAN ($C_2H_4O_3H^+$) y furanona ($C_4H_4O_2H^+$) ($\rho < -0.7$). Lo que sugiere degradación oxidativa, ya que los monoterpenos y la nopinona (probablemente) ($C_9H_{14}OH^+$) aumentaron durante la madrugada (**Figura 37**) y disminuyeron durante el día, probablemente por la reacción con el radical OH (Finlayson-Pitts y Pitts 2000, Jaoui y Kamens 2003). La nopinona es producto de la oxidación de los monoterpenos, en específico de β -pineno, en presencia de ozono. Similar comportamiento se ha observado en otros estudios, con mayor presencia nocturna de terpenos asociada con menor altura de la capa límite y la oxidación por ozono residual (Esquivel-Hernández *et al.* 2011, Debevec *et al.* 2018, Li *et al.* 2020, Li *et al.* 2021, Liang 2022). Como veremos más adelante, la dirección predominante del viento, durante la noche en el sitio de muestreo, provino del sur-suroeste, donde se encuentra el bosque de Tlalpan y las Cumbres del Ajusco. La especie más abundante en esta zona es el oyamel (*Abies religiosa*), conocida fuente de α -pineno y β -pineno (Dominguez-Taylor *et al.* 2007). Especies probablemente transportadas al sitio de medición.

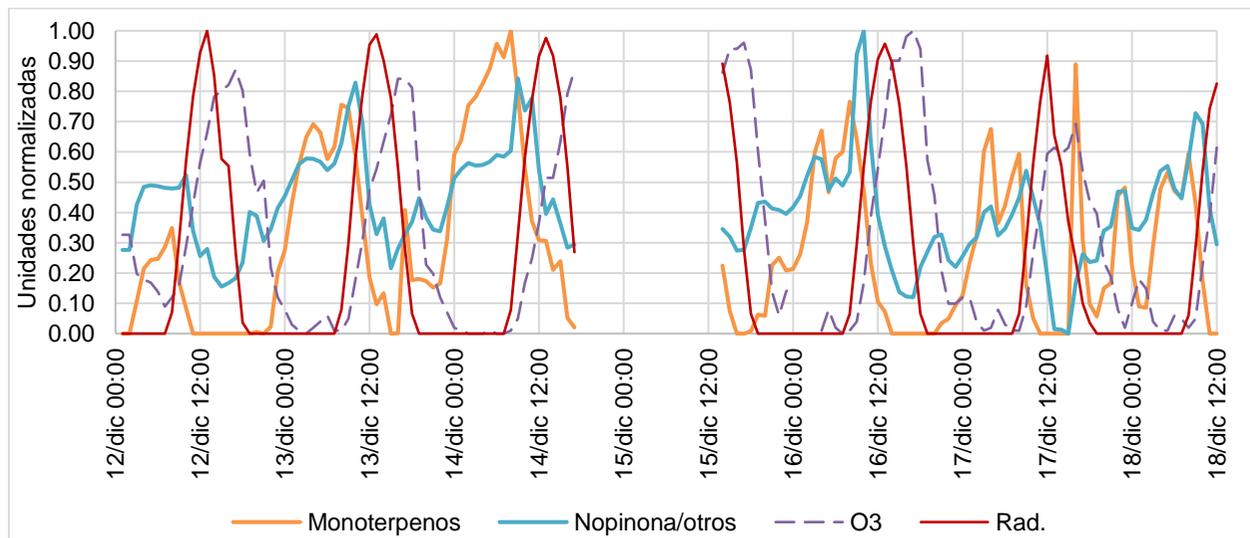


Figura 37. Serie de tiempo de los monoterpenos, nopinona, ozono y radiación solar en la temporada seca fría. Valores normalizados por el método “min-max” (Pandey y Jain 2017).

La **figura 38** ilustra un ejemplo del efecto de radiación sobre algunas variables. El incremento provocó el aumento de la temperatura, de la velocidad del viento (VV), de las concentraciones del O_3 y del fragmento de PAN, que es consistente con lo reportado por Lonneman *et al.* (1976), debido a que la principal fuente de PAN en el aire es la formación fotoquímica, y su fragmento refleja su comportamiento. Al mismo tiempo, se observó la disminución de la humedad relativa y de las concentraciones del estireno ($C_8H_8H^+$), trimetil benceno ($C_9H_{12}H^+$), tetrametil benceno ($C_{10}H_{14}H^+$) y monoterpenos ($C_{10}H_{16}H^+$) [tomados como ejemplo]. No obstante, este decremento

también podría implicar un proceso de evaporación por efecto de la temperatura y/o de dilución por el aumento de la altura de la capa de mezcla.

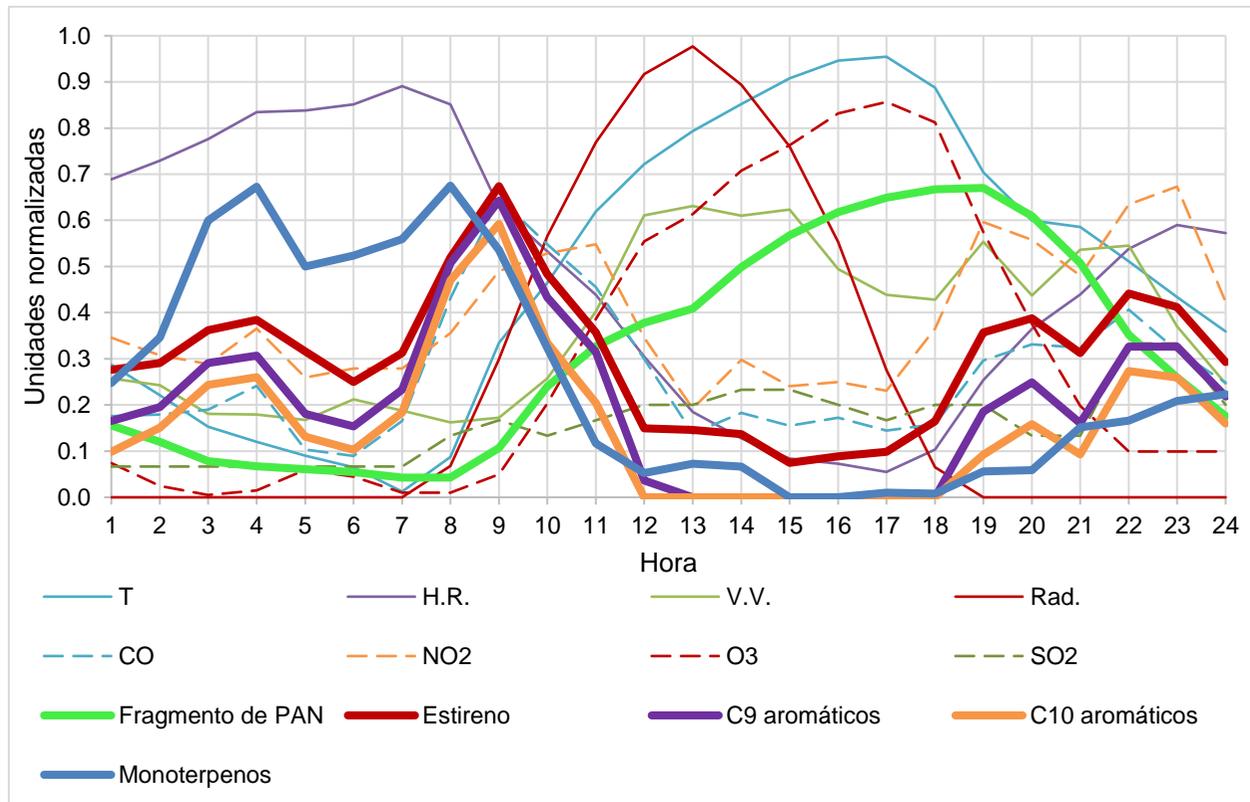


Figura 38. Variación horaria de parámetros meteorológicos y radiación (líneas finas continuas), contaminantes criterio (líneas no continuas) y algunos COVs (líneas gruesas continuas), medidos en diciembre. Valores normalizados por el método "min-max" (Pandey y Jain 2017).

Las gráficas de las **figuras 39 y 40**, muestran la correlación de Spearman en abril. Durante el periodo diurno (**Figura 39**), nuevamente, la familia de aromáticos, como benceno, tolueno, naftaleno y fenol, se asociaron entre ellos, así como con CO y NO₂. Indicando emisiones vehiculares. Por otro lado, las especies con 1 y 2 oxígenos mostraron fuertes correlaciones entre ellas ($\rho > 0.5$), por ejemplo, ciclopentanona, hexenal, butanal, pentanona, ácido acético, ácido propiónico, diacetilo, ácido butírico, carbonilos insaturados (metacroleína/MVK), ácido valérico y metilfurano, que pueden provenir de fuentes similares como quema de biomasa, emisiones biogénicas de procesos de fermentación, o por formación en la atmósfera. Otro grupo que ha sido consistentemente observado es el fotoquímico, constituido por ozono, fragmento de PAN, anhídrido maleico (C₄H₂O₃H⁺) y el ácido fórmico, que en este caso se incluyó en este grupo. Esta familia mostró correlaciones negativas con casi todos los primarios emitidos por combustión. Sugiriendo que mientras unos se emiten, otros se forman.

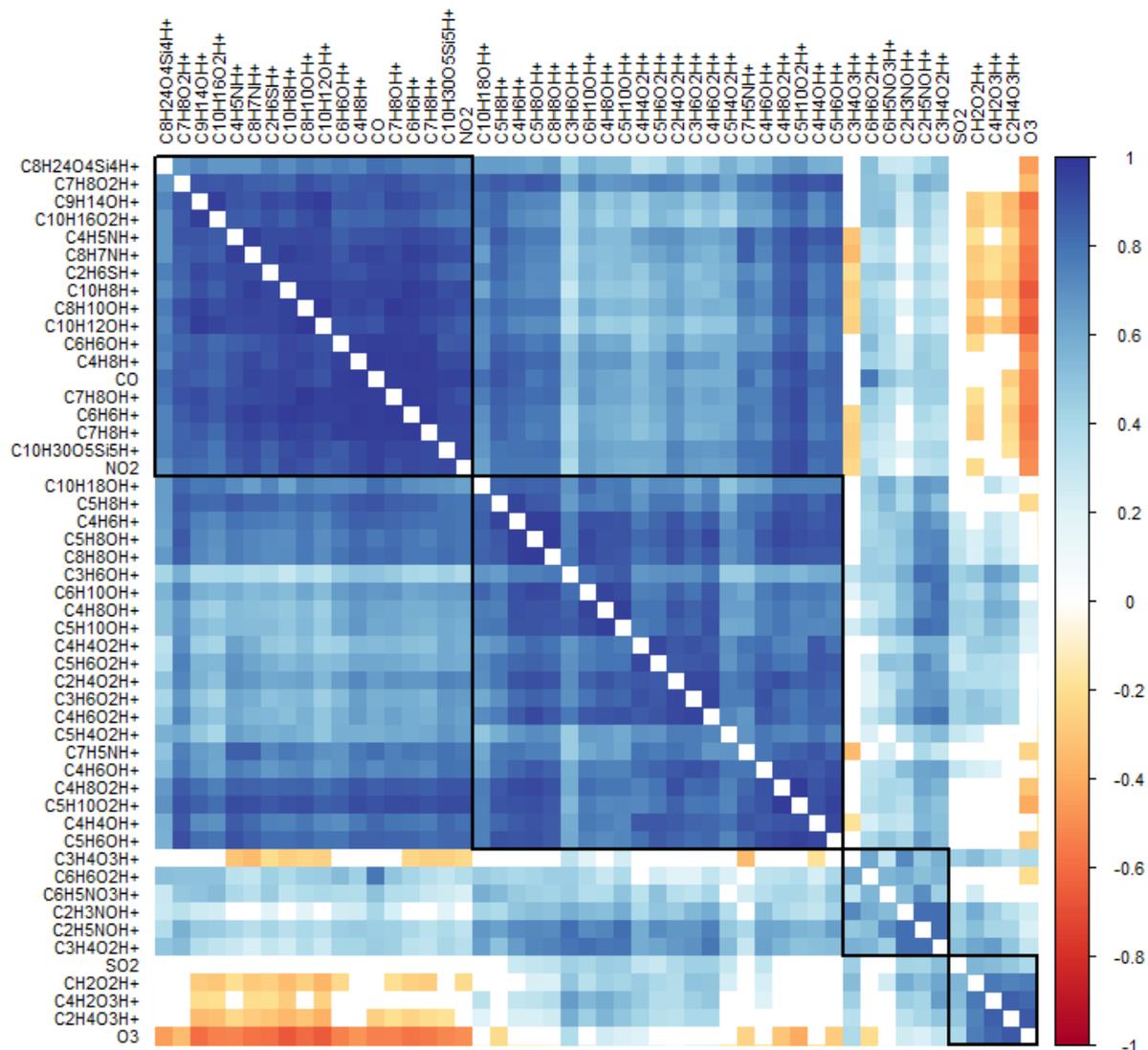


Figura 39. Correlación entre 54 COVs estimados y 4 contaminantes criterio, en el periodo diurno de abril.

Durante el periodo nocturno (**Figura 40**), se observó menor número de asociaciones fuertes ($\rho > 0.8$). Se mantuvieron las asociaciones entre aromáticos y contaminantes criterio de combustión. Los furanos y furfurales también correlacionaron. Principalmente entre furano, metilfurano, furfural, furanona y furfuranol. También correlacionaron con ácido acético, ácido propiónico y carbonilos insaturados como la MVK, que pueden tener origen por quema de biomasa, así como formación secundaria (Veres *et al.* 2010, Vorotnikov *et al.* 2012, Sun *et al.* 2017, Koss *et al.* 2018, Santos *et al.* 2018, Coggon *et al.* 2019, Permar *et al.* 2023).

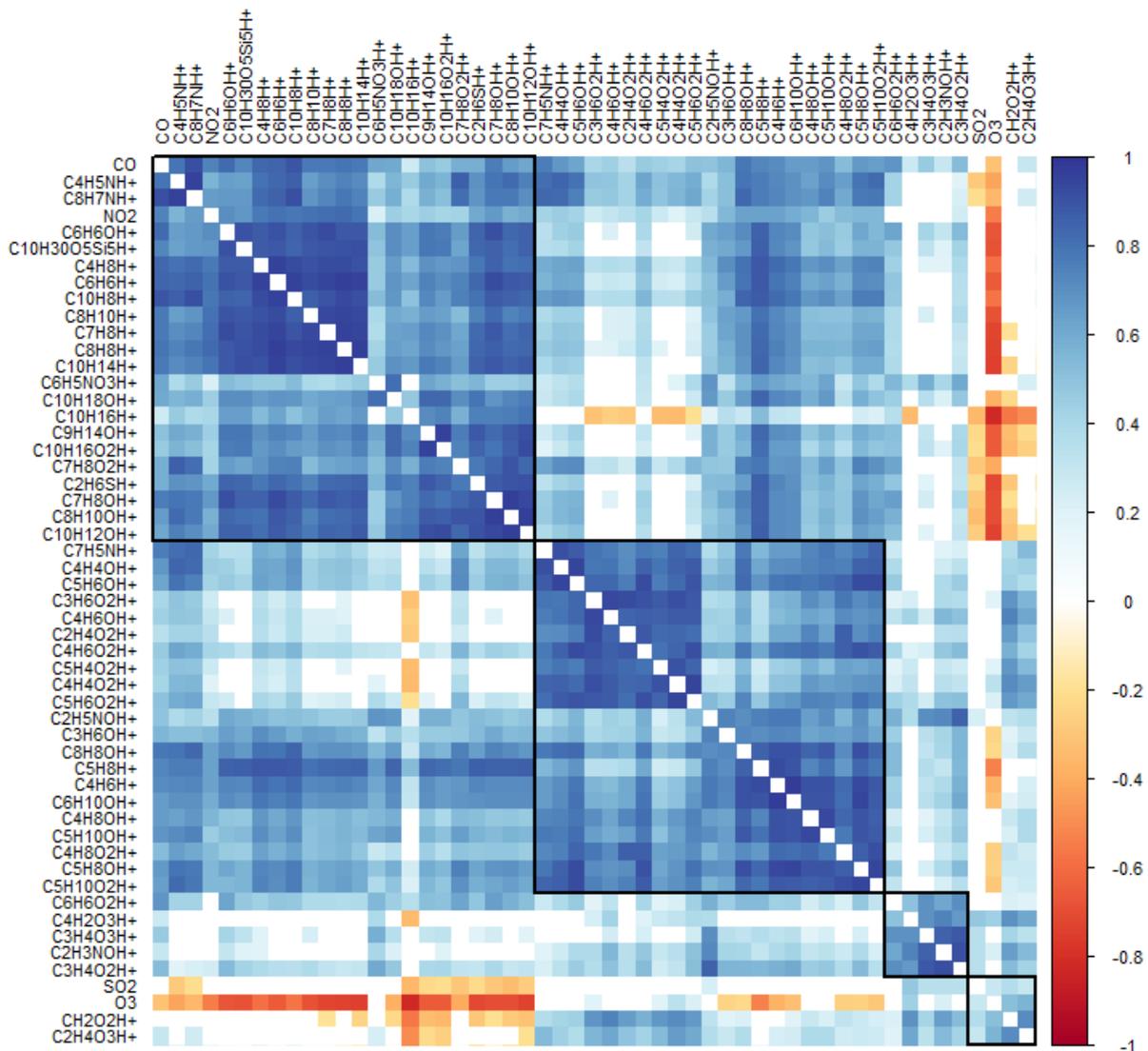


Figura 40. Correlación entre 54 COVs estimados y 4 contaminantes criterio, en el periodo nocturno de abril.

Similarmente a diciembre, la fotoquímica parece jugar un papel primordial en la fotodegradación de aromáticos (estireno, tetrametil bencenos y monoterpenos, tomados como ejemplo), así como en la formación fotoquímica de ozono y fragmento de PAN. No obstante, fenómenos de dilución y evaporación deben ser también considerados para explicar los comportamientos observados (**Figura 41**).

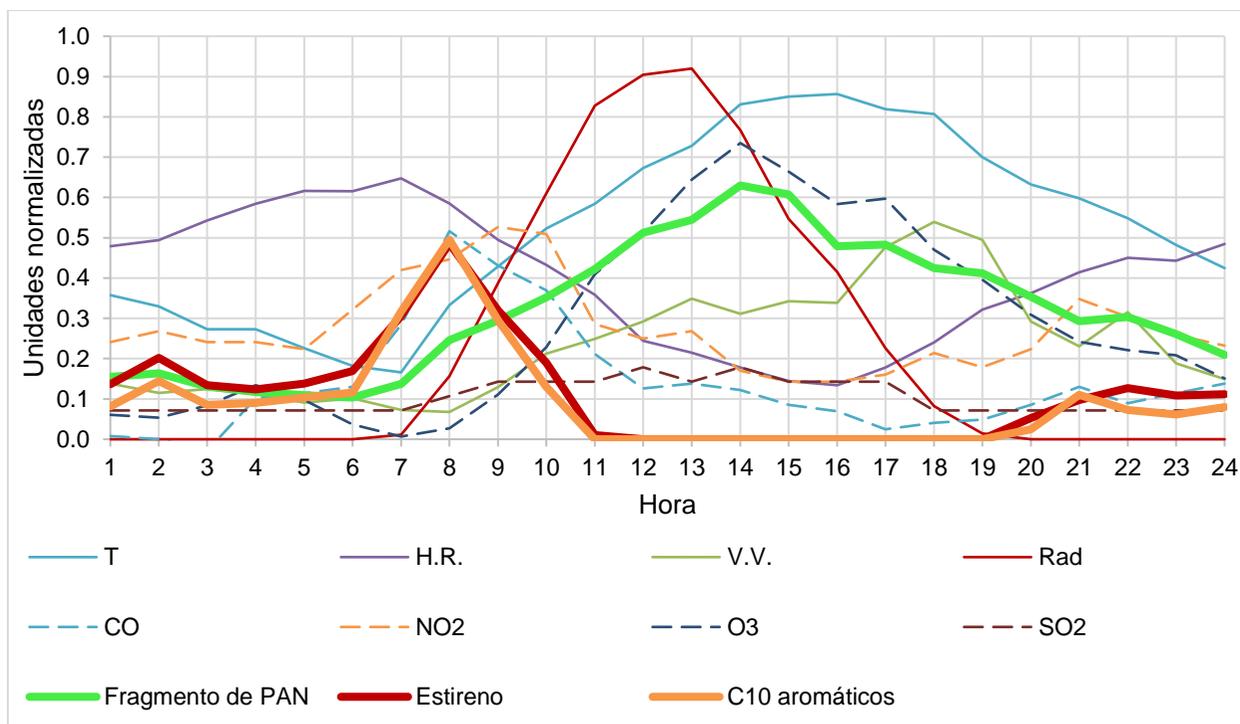


Figura 41. Variación horaria de parámetros meteorológicos y radiación (líneas finas continuas), contaminantes criterio (líneas no continuas) y algunos COVs (líneas gruesas continuas), medidos en abril. Valores normalizados por el método “min-max” (Pandey y Jain 2017).

8.4.2 Prueba de esfericidad de Bartlett y medidas de adecuación de la muestra KMO para COVs estimados

Antes de llevar a cabo los análisis multivariados con “cluster” y análisis de factores, se verificaron las pruebas de Bartlett y KMO. La **tabla XVIII**, muestra los resultados de ambas pruebas. Todas las variables en ambos periodos y meses pasaron la prueba de esfericidad de Bartlett, ya que la significancia fue menor a 0.05, sugiriendo que las variables mostraron alta correlación entre ellas y por lo tanto su agrupamiento en uno o más factores.

Mientras que la medida de adecuación de muestra KMO, fue superior 0.5, indicando que fue aceptable para realizar el análisis de factores.

Tabla XVIII. Prueba de esfericidad de Bartlett y medidas de adecuación (KMO) para COVs.

| Prueba | | Temporada seca fría | | Temporada seca cálida | |
|-------------------------------------|-----------------|---------------------|----------|-----------------------|----------|
| | | Diurno | Nocturno | Diurno | Nocturno |
| Prueba de esfericidad de Bartlett | X ² | 10,425.3 | 11,171.7 | 15,410.2 | 16,460.5 |
| | Grados libertad | 1,540 | 1,596 | 1,225 | 1,378 |
| | Significancia | <0.001 | <0.001 | <0.001 | <0.001 |
| Medida KMO de adecuación de muestra | | 0.773 | 0.695 | 0.891 | 0.861 |

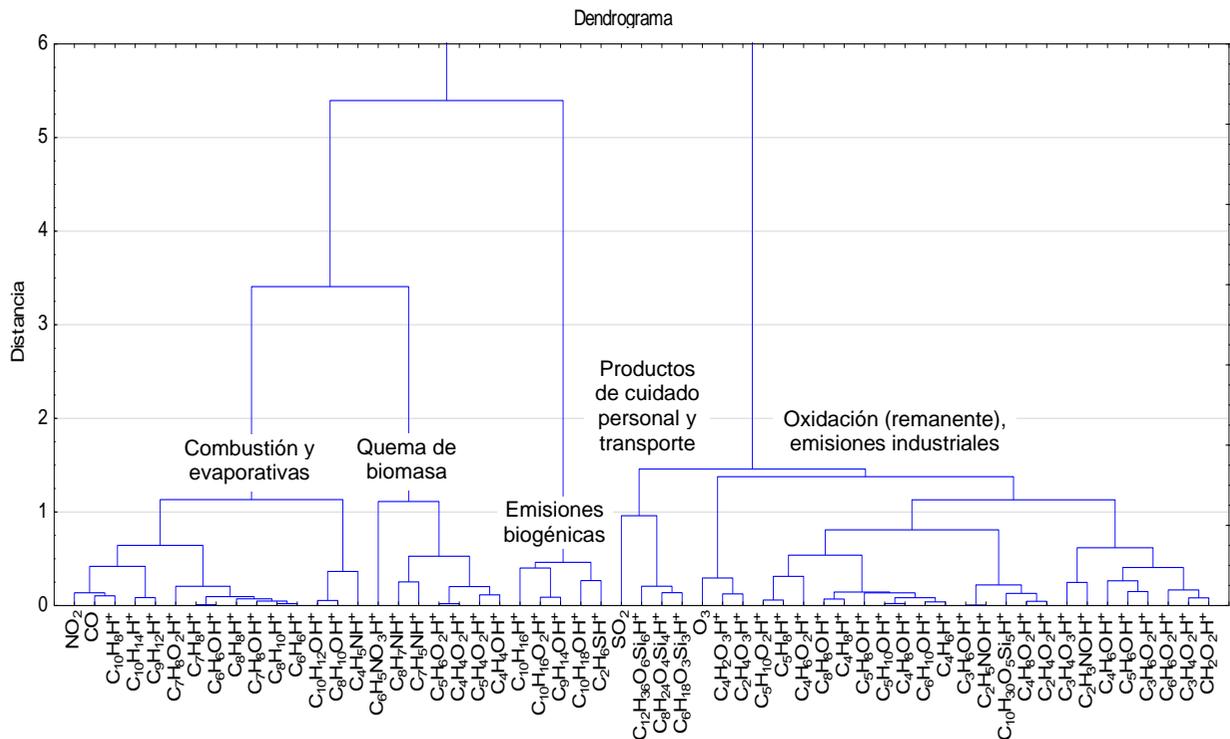


Figura 43. Análisis de cúmulos (clustering), periodo nocturno, diciembre 2021.

Las figuras 44 y 45 muestran los diagramas de cúmulos de COVs y contaminantes criterio para abril 2022 (temporada seca caliente). Durante el día se observaron tres grandes cúmulos, el primero agrupó variables de emisiones primarias, el segundo de variables oxidadas, y el tercero de transporte y formación fotoquímica. El primero incluyó furano, pirrol, furfural, gases de combustión (CO y NO₂), benceno, tolueno y otros compuestos aromáticos, DMS/etanotiol y pinonaldehído, lo que sugiere quema de biomasa, combustión y evaporación, así como emisiones biogénicas. El segundo grupo incluyó COVs con uno y dos oxígenos, que pueden provenir de diversas fuentes, ya que contiene compuestos del grupo de los furanos, carbonilos, alcohol de monoterpenos, así como isopreno. El tercer cúmulo incluyó ozono, SO₂ y compuestos con tres oxígenos, lo que sugiere formación fotoquímica y transporte al sitio de colecta.

Durante el periodo nocturno, se observó un comportamiento similar al diurno. Se agruparon buteno, benceno, estireno y compuestos aromáticos de ocho y diez carbonos, relacionados con quema o evaporación de combustibles fósiles. Otro grupo incluyó monoterpenos, DMS/etanotiol, pinonaldehído y ácidos de monoterpenos, lo que sugiere emisiones biogénicas. El tercer cúmulo contiene entre otros compuestos al furfural, furano y furanona, sugiriendo quema de biomasa. El cuarto grupo contiene tolueno, estireno, COVs con uno, dos y tres oxígenos, y los contaminantes criterio, siendo un cluster de fuentes combinadas. Mientras que el último cúmulo integró las

especies de COVs más oxidadas, el ozono y los productos fotoquímicos, por lo que puede estar relacionado con formación fotoquímica y transporte.

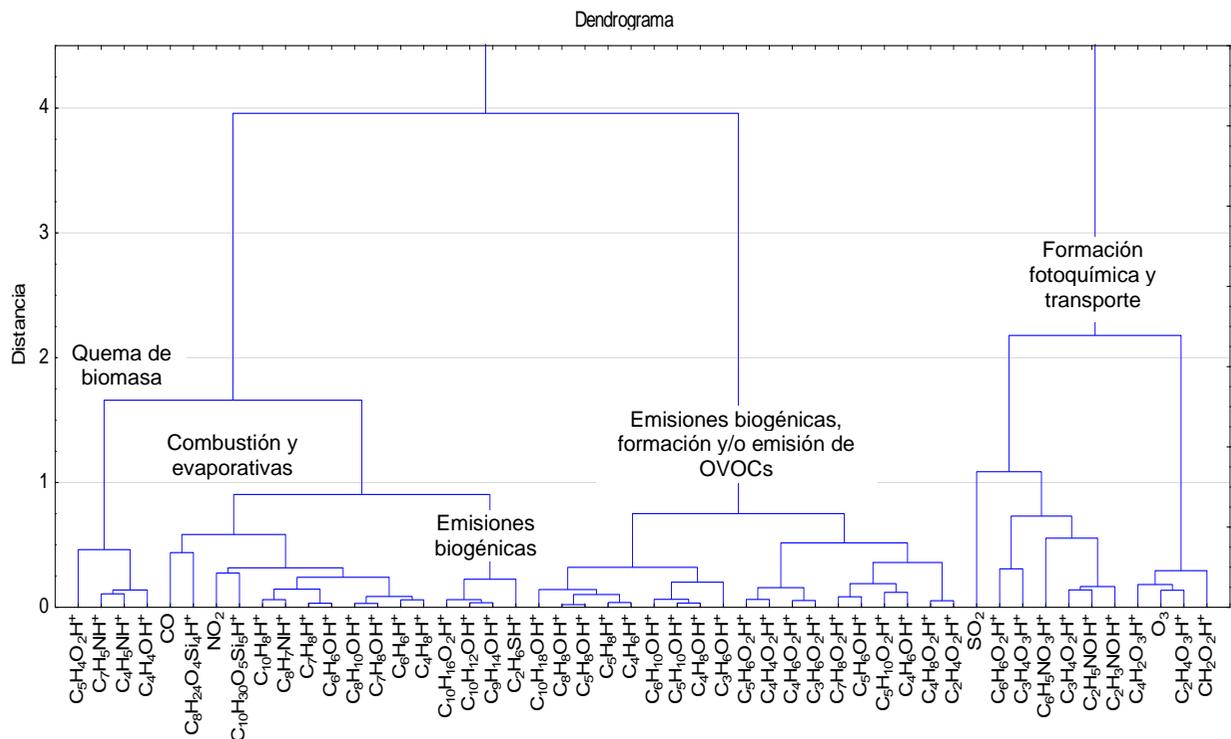


Figura 44. Análisis de cúmulos (clustering), periodo diurno, abril 2022.

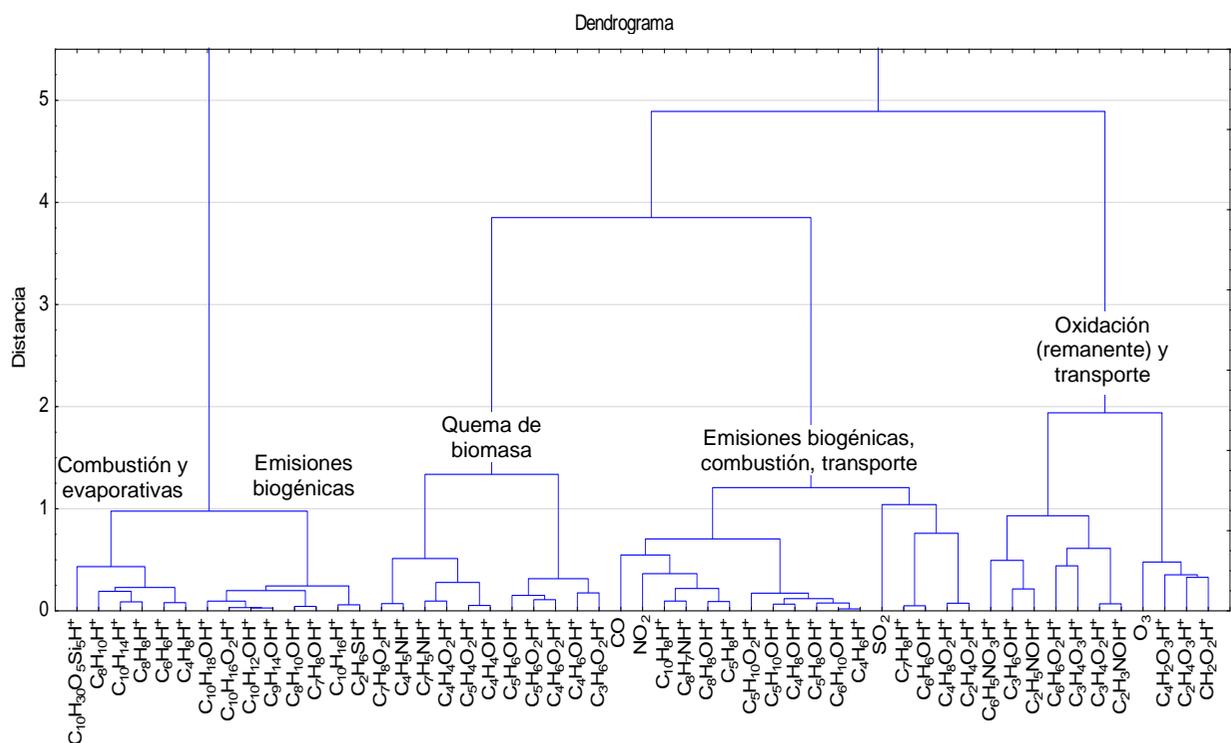


Figura 45. Análisis de cúmulos (clustering), periodo nocturno, abril 2022.

8.4.4 Análisis de Factores por Componentes Principales (AFCP) y distribución espacial

Adicional al análisis de correlación y distribución horaria para conocer fuentes, se empleó AFCP y las gráficas polares bivariadas. Estas dos últimas se emplearon para precisar la ubicación de las fuentes de emisión identificadas. Las gráficas bivariadas detectan la ubicación de las fuentes y aproximan su distancia al sitio de medición considerando la concentración de la especie respecto a la velocidad y dirección del viento (Carslaw y Ropkins 2012, Carslaw y Beevers 2013, R core Team 2022). La **figura 46** muestra la rosa de los vientos del periodo de medición en diciembre, con vientos dominantes provenientes del noreste durante el día y aportaciones del suroeste. Mientras que durante la noche se originaron principalmente del suroeste-oeste. Las gráficas de las **figuras 47-48** muestran la distribución de los “scores” del AFCP y las concentraciones de algunos COVs tomados como ejemplos, seleccionados por tener las cargas más altas en cada factor.

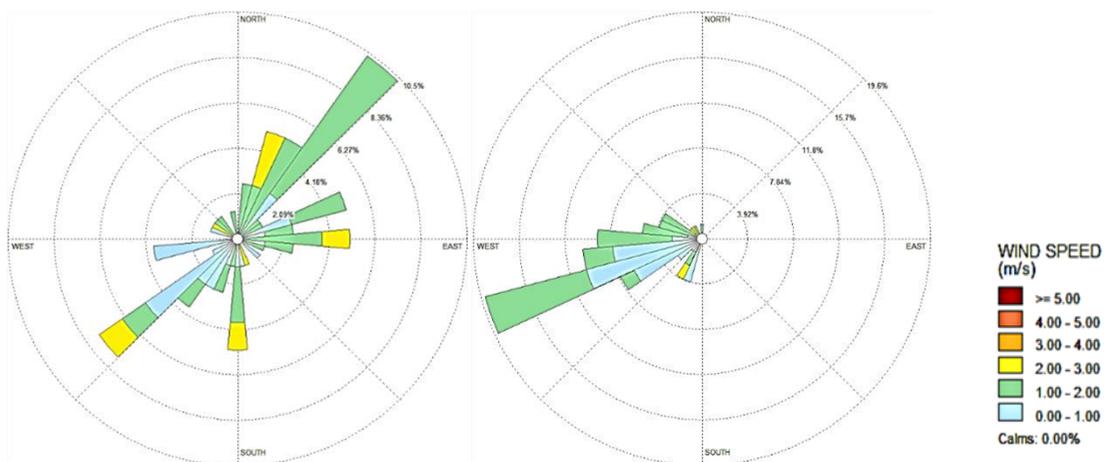


Figura 46. Rosas de viento diurna (izquierda) y nocturna (derecha) de la temporada seca fría.

La **tabla XIX** muestra el AFCP de los COVs y contaminantes criterio en el periodo diurno de diciembre. Se obtuvieron 5 factores que explicaron el 86.8 % de la varianza total (**Tabla XX**). El factor 1 explicó el 45.8 % de la varianza. Contiene COVs aromáticos y biogénicos, NO₂ y CO, principalmente. Lo que sugiere quema o evaporación de combustibles fósiles y fuentes biogénicas. La **figura 47**, muestra que los valores mayores ocurrieron alrededor del sitio de muestreo. Esta información en combinación con la distribución horaria del benceno (tomado como ejemplo) mostrada en la **figura 34**, y las correlaciones con otros aromáticos, CO y NO₂ ilustradas en la **figura 35**, indican que los COVs aromáticos provienen de fuentes vehiculares, por la quema de combustibles fósiles, principalmente de gasolina, emitidos localmente, con influencia del este.

El factor 2 explicó el 24.5 % de la varianza; contiene COVs con 1, 2 y 3 oxígenos, como furanona, carbonilos, así como los ácidos fórmico, acético, propiónico, el fragmento de PAN, el anhídrido maleico y al ozono. Este comportamiento es similar al observado en el análisis de cúmulos. Este factor está relacionado con la formación secundaria. El origen de las variables que lo forman provino predominantemente del norte-este y noroeste al sitio de muestreo, con máximos entre 1 y 2 m s⁻¹. Similar comportamiento fue observado para los marcadores tomados como ejemplo, con algunas aportaciones del sur. Esto sugiere que las especies fotoquímicas secundarias que integran a este factor se formaron en la trayectoria noreste-este y noroeste que es donde se encuentra la mayor densidad de población con respecto a los otros cuadrantes y que su formación se pudo haber llevado a cabo en un radio menor a 10 Km (**Figura 47**).

El factor 3 explicó el 7.8 %, contiene siloxanos, asociados con el uso de productos de cuidado personal como desodorantes, cremas, productos de limpieza, entre otros. Su origen del noreste-este, coincide con la densidad poblacional (**Figura 47**). De hecho, algunos de sus máximos provienen cuando la velocidad para este periodo alcanzó 2-2.5 m s⁻¹. Es decir, lejanos al sitio de colecta.

El factor 4 explicó el 4.9 %, agrupó al isopreno, isocianato de metilo, acetamida, acetona/propanal y 1,3-butadieno (o fragmento de alquilo), siendo productos químicos de fuentes industriales. Las gráficas polares bivariadas sugieren que las principales emisiones provienen del norte-noroeste, con máximos cuando la velocidad del viento fue >2 m s⁻¹. Es bien conocido que la mayor parte de la industria se encuentra al norte de la ciudad (**Figura 47**).

El factor 5 contiene al furfural y al furano, productos asociados con la quema de biomasa. Sus valores máximos se originaron en el noreste del sitio de colecta (**Figura 47**), probablemente por la quema de biomasa doméstica.

Tabla XIX. AFCP de los COVs estimados en el periodo diurno de diciembre 2021.

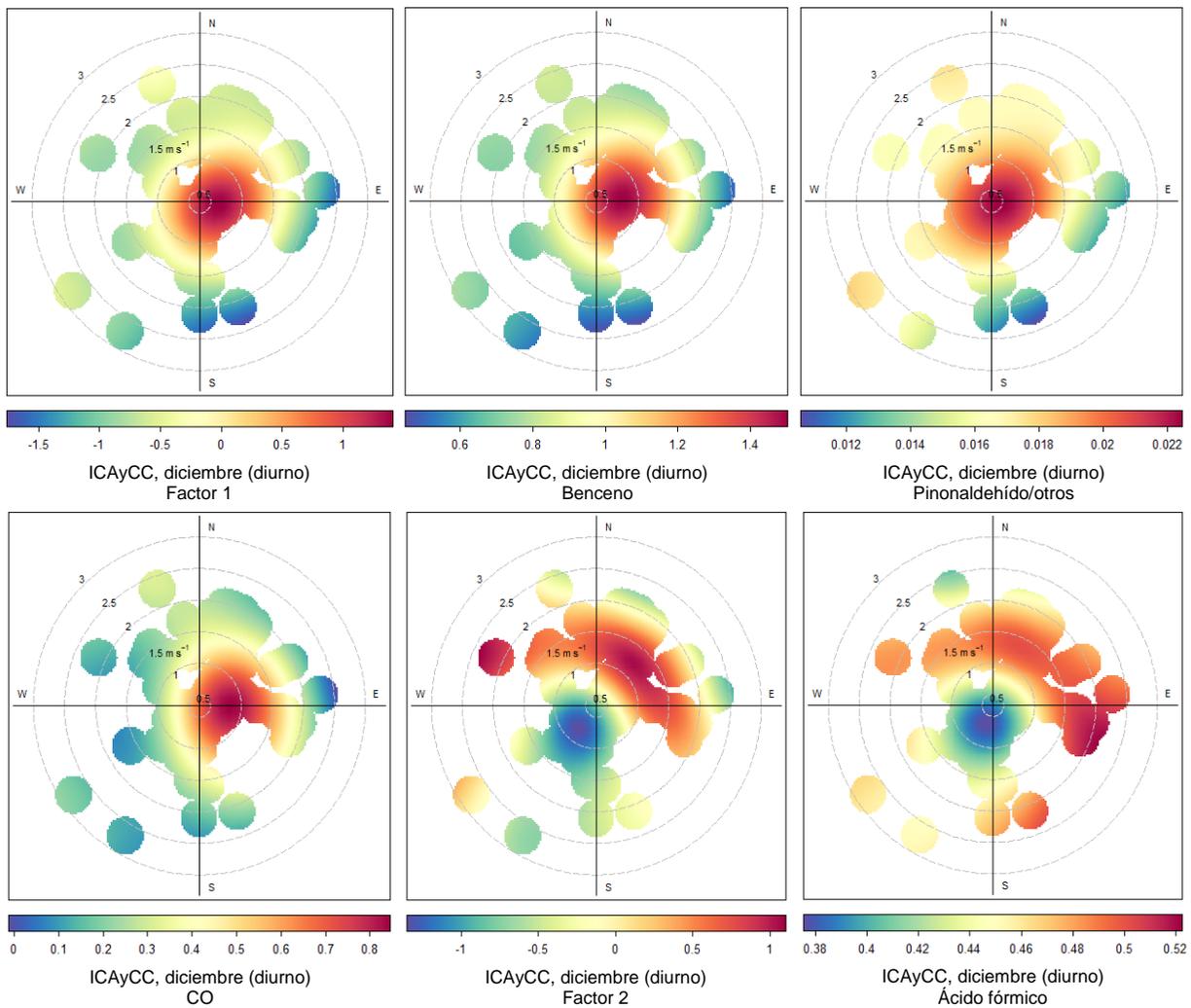
| Fórmula | Nombre sugerido | Factor 1 | Factor 2 | Factor 3 | Factor 4 | Factor 5 |
|---|----------------------|-------------|-------------|----------|-------------|-------------|
| CH ₂ O ₂ H ⁺ | Ácido fórmico | -0.30 | 0.75 | 0.29 | 0.01 | 0.08 |
| C ₂ H ₃ NOH ⁺ | Isocianato de metilo | -0.32 | 0.23 | -0.03 | 0.79 | 0.12 |
| C ₂ H ₄ O ₂ H ⁺ | Ácido acético | 0.25 | 0.76 | 0.44 | 0.07 | -0.06 |
| C ₂ H ₄ O ₃ H ⁺ | Fragmento de PAN | -0.59 | 0.65 | -0.05 | 0.25 | -0.34 |
| C ₂ H ₅ NOH ⁺ | Acetamida | -0.20 | 0.52 | 0.19 | 0.56 | -0.27 |
| C ₂ H ₆ SH ⁺ | DMS/etanotiol | 0.71 | 0.05 | 0.48 | 0.15 | 0.36 |
| C ₃ H ₄ O ₂ H ⁺ | Ácido acrílico | -0.10 | 0.93 | 0.10 | -0.05 | 0.10 |
| C ₃ H ₄ O ₃ H ⁺ | Ácido pirúvico | -0.27 | 0.46 | 0.05 | 0.40 | 0.09 |
| C ₃ H ₆ OH ⁺ | Acetona/Propanal | -0.23 | 0.44 | 0.23 | 0.60 | -0.32 |
| C ₃ H ₆ O ₂ H ⁺ | Ácido propiónico | 0.19 | 0.85 | 0.30 | 0.21 | -0.05 |
| C ₄ H ₂ O ₃ H ⁺ | Anhídrido maleico | -0.40 | 0.81 | 0.08 | 0.02 | -0.27 |
| C ₄ H ₄ OH ⁺ | Furano | 0.50 | 0.57 | 0.07 | 0.02 | 0.61 |
| C ₄ H ₄ O ₂ H ⁺ | Furanona | 0.24 | 0.87 | -0.14 | -0.18 | 0.26 |
| C ₄ H ₅ NH ⁺ | Pirrol | 0.75 | 0.16 | 0.09 | 0.02 | 0.59 |

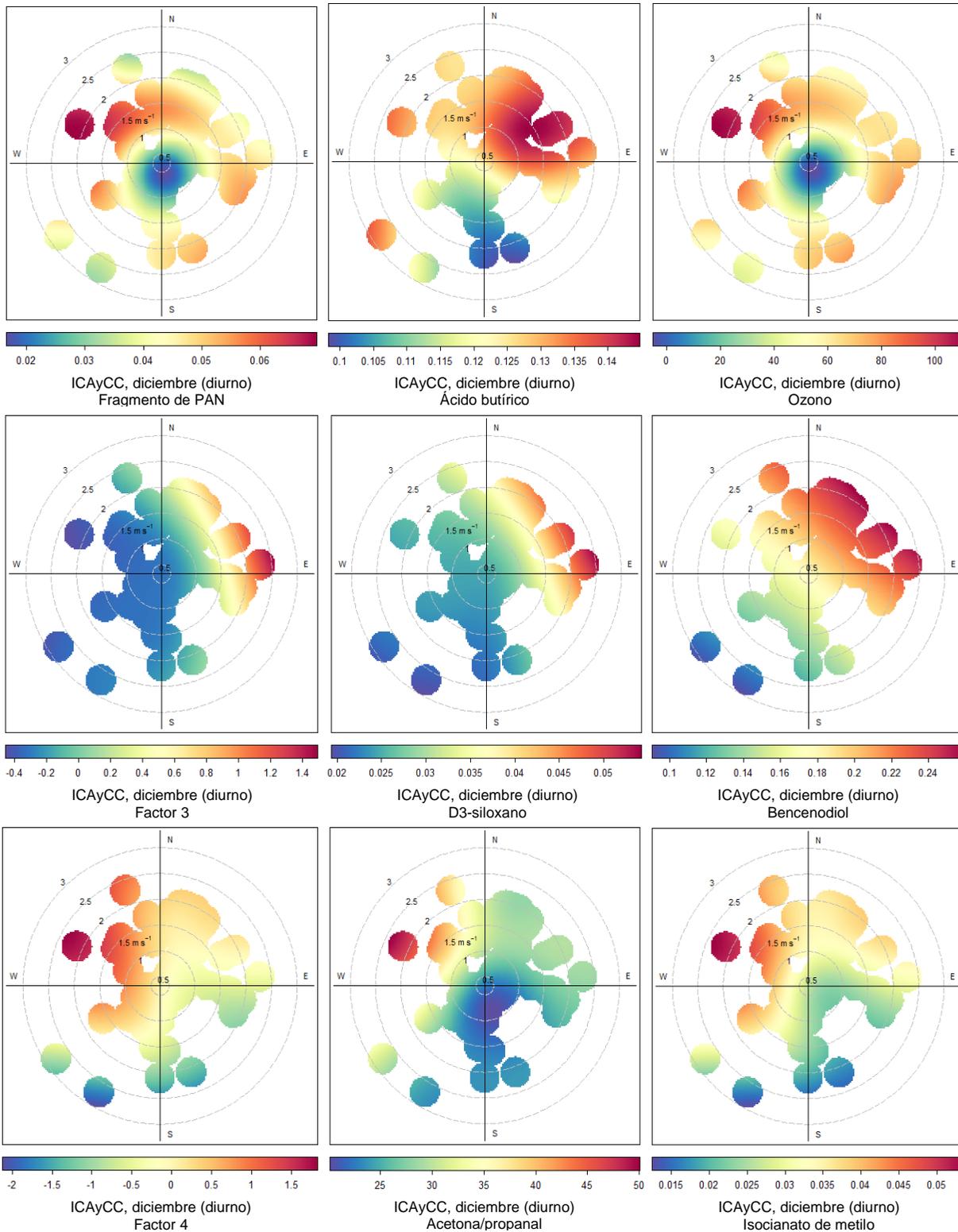
| | | | | | | |
|---|--|--------------|--------------|-------------|--------------|-------------|
| C ₄ H ₆ H ⁺ | 1,3-butadieno/fragmento de alquilo | 0.29 | 0.63 | 0.32 | 0.61 | 0.00 |
| C ₄ H ₆ OH ⁺ | Carbonilos insaturados (p. ej. MVK) | 0.29 | 0.76 | 0.14 | 0.30 | 0.27 |
| C ₄ H ₆ O ₂ H ⁺ | Diacetilo/otros | 0.54 | 0.68 | 0.12 | 0.14 | 0.39 |
| C ₄ H ₈ H ⁺ | Buteno/fragmento de butanol | 0.79 | 0.38 | 0.27 | 0.32 | 0.11 |
| C ₄ H ₈ OH ⁺ | Carbonilos saturados de 4C (butanal/otros) | 0.29 | 0.83 | 0.24 | 0.34 | -0.04 |
| C ₄ H ₈ O ₂ H ⁺ | Ácido butírico | 0.41 | 0.65 | 0.45 | 0.15 | 0.05 |
| C ₅ H ₄ O ₂ H ⁺ | Furfural | 0.35 | 0.48 | 0.33 | 0.02 | 0.65 |
| C ₅ H ₆ OH ⁺ | Metilfurano | 0.39 | 0.71 | -0.04 | 0.32 | 0.25 |
| C ₅ H ₆ O ₂ H ⁺ | Furfuranol | 0.39 | 0.81 | -0.21 | -0.17 | 0.23 |
| C ₅ H ₈ H ⁺ | Isopreno | 0.11 | 0.45 | 0.42 | 0.72 | 0.07 |
| C ₅ H ₈ OH ⁺ | Ciclopentanona/otros | 0.42 | 0.78 | 0.19 | 0.30 | 0.19 |
| C ₅ H ₁₀ OH ⁺ | Carbonilos saturados de 5C (pentanona/otros) | 0.17 | 0.84 | 0.22 | 0.31 | 0.13 |
| C ₅ H ₁₀ O ₂ H ⁺ | Ácido valérico | 0.62 | 0.54 | 0.23 | 0.19 | 0.34 |
| C ₆ H ₅ NO ₃ H ⁺ | Nitrofenol | 0.30 | 0.09 | -0.07 | -0.75 | -0.02 |
| C ₆ H ₆ H ⁺ | Benceno | 0.96 | 0.23 | 0.09 | -0.03 | -0.02 |
| C ₆ H ₆ OH ⁺ | Fenol | 0.92 | 0.27 | 0.18 | 0.02 | -0.05 |
| C ₆ H ₆ O ₂ H ⁺ | Bencenodiol | 0.19 | 0.39 | 0.74 | 0.11 | 0.40 |
| C ₆ H ₁₀ OH ⁺ | Cis-3-hexenal/otros | 0.02 | 0.78 | 0.20 | 0.17 | -0.13 |
| C ₆ H ₁₈ O ₃ Si ₃ H ⁺ | D3-siloxano | -0.04 | 0.10 | 0.92 | 0.07 | -0.06 |
| C ₇ H ₅ NH ⁺ | Benzonitrilo | 0.75 | 0.30 | -0.13 | -0.13 | 0.31 |
| C ₇ H ₈ H ⁺ | Tolueno | 0.93 | 0.21 | 0.16 | 0.02 | -0.07 |
| C ₇ H ₈ OH ⁺ | Cresol | 0.88 | 0.39 | 0.16 | 0.14 | 0.05 |
| C ₇ H ₈ O ₂ H ⁺ | Guaiacol | 0.50 | 0.74 | 0.21 | -0.06 | 0.27 |
| C ₈ H ₇ NH ⁺ | Indol | 0.92 | 0.11 | -0.20 | -0.07 | 0.22 |
| C ₈ H ₈ H ⁺ | Estireno | 0.99 | -0.03 | 0.04 | -0.01 | 0.01 |
| C ₈ H ₈ OH ⁺ | Acetofenona | 0.46 | 0.79 | 0.25 | 0.22 | 0.08 |
| C ₈ H ₁₀ H ⁺ | C8 aromáticos | 0.97 | 0.03 | 0.09 | 0.00 | -0.11 |
| C ₈ H ₁₀ OH ⁺ | C8 fenol | 0.84 | 0.33 | 0.05 | -0.20 | 0.31 |
| C ₈ H ₂₄ O ₄ Si ₄ H ⁺ | D4-siloxano | 0.10 | 0.21 | 0.93 | -0.01 | 0.00 |
| C ₉ H ₁₂ H ⁺ | C9 aromáticos | 0.86 | -0.01 | -0.18 | -0.02 | -0.09 |
| C ₉ H ₁₄ OH ⁺ | Nopinona/otros | 0.91 | -0.01 | 0.09 | 0.05 | 0.34 |
| C ₁₀ H ₈ H ⁺ | Naftaleno | 0.97 | 0.05 | -0.02 | -0.13 | 0.08 |
| C ₁₀ H ₁₂ OH ⁺ | Metilcavicol/otros | 0.97 | 0.03 | 0.03 | -0.07 | 0.18 |
| C ₁₀ H ₁₆ H ⁺ | Monoterpenos | 0.48 | -0.52 | -0.07 | 0.06 | 0.03 |
| C ₁₀ H ₁₆ O ₂ H ⁺ | Pinonaldehído/otros | 0.89 | -0.16 | -0.15 | 0.06 | 0.27 |
| C ₁₀ H ₁₈ OH ⁺ | Alcohol de monoterpenos (p. ej. linalool/geraniol) | 0.64 | 0.20 | 0.20 | 0.43 | 0.29 |
| C ₁₀ H ₃₀ O ₅ Si ₅ H ⁺ | D5-siloxano | 0.06 | 0.12 | 0.88 | 0.09 | 0.06 |
| C ₁₂ H ₃₆ O ₆ Si ₆ H ⁺ | D6-siloxano | -0.08 | 0.19 | 0.83 | 0.27 | 0.03 |
| CO | | 0.90 | 0.27 | -0.07 | -0.23 | -0.04 |
| NO ₂ | | 0.80 | 0.43 | 0.16 | -0.14 | 0.05 |
| O ₃ | | -0.73 | 0.54 | 0.03 | 0.25 | -0.27 |
| SO ₂ | | 0.13 | 0.38 | 0.46 | 0.11 | 0.39 |

La **tabla XX** muestra el porcentaje de contribución de la varianza explicada por cada factor, así como la fuente de emisión o proceso atmosférico propuesto.

Tabla XX. Eigenvalores, porcentaje de la varianza explicada y posibles fuentes de los COVs estimados en el periodo diurno de diciembre, 2021.

| Factor | Eigenvalor | % Total de la varianza | Eigenvalor acumulado | % de la varianza acumulada | Fuente | Referencia |
|--------|------------|------------------------|----------------------|----------------------------|---|---|
| 1 | 25.7 | 45.8 | 25.7 | 45.8 | Quema ó evaporación de combustibles fósiles. Fuentes biogénicas | Wathne 1983, Bono <i>et al.</i> 2003, Amin 2012, Sahu <i>et al.</i> 2017, Zhang <i>et al.</i> 2021. |
| 2 | 13.7 | 24.5 | 39.4 | 70.4 | Formación secundaria | Mellouki <i>et al.</i> 2015, Liggio <i>et al.</i> 2017. |
| 3 | 4.4 | 7.8 | 43.8 | 78.2 | Productos de cuidado personal | Horii y Kannan 2008, Wang <i>et al.</i> 2009, Tran <i>et al.</i> 2019. |
| 4 | 2.7 | 4.9 | 46.5 | 83.1 | Fuente industrial | Cheremisinoff 2003, Healy <i>et al.</i> 2022, Bryant <i>et al.</i> 2023. |
| 5 | 2.1 | 3.7 | 48.6 | 86.8 | Quema de biomasa | Vorotnikov <i>et al.</i> 2012, Sun <i>et al.</i> 2017, Koss <i>et al.</i> 2018, Huo <i>et al.</i> 2021. |





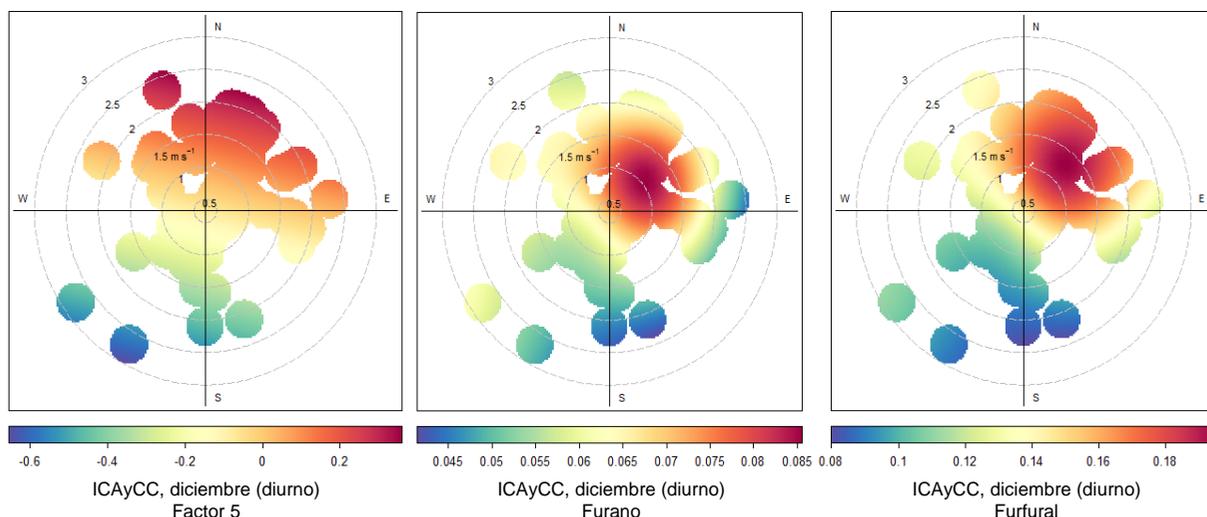


Figura 47. Gráficas polares bivariadas de los 5 factores obtenidos por AFPC, con sus respectivos marcadores, en el periodo diurno de diciembre, 2021.

La **tabla XXI** muestra el AFPC de los COVs y contaminantes criterio en el periodo nocturno de diciembre. Se obtuvieron 4 factores que explicaron el 84.8 % de la varianza total. El factor 1 explicó el 49.9 % de la varianza. Contiene COVs con 1, 2 y 3 oxígenos, como los ácidos fórmico, acético y propiónico, fragmento de PAN, carbonilos, así como isopreno, siloxanos, ozono; además de metil isocianato, 1,3-butadieno y acetona/propanal. Lo que vincula a este factor con la formación secundaria, uso de productos de limpieza, entre otros, y fuentes industriales. El origen de las variables fue predominantemente del noroeste. Los máximos fueron observados entre 2 y 2.5 m s⁻¹ (**Figura 48**). Aparentemente, el sitio de colecta actuó como reservorio de contaminantes generados en otros sitios y transportados a éste.

El factor 2 explicó el 15.8 % de la varianza; fue explicado por las variables relacionadas con la quema combustibles fósiles (COVs aromáticos, NO₂, CO). No se emitieron alrededor del sitio de monitoreo como se observó en el periodo diurno. Fueron transportados al sitio desde el noroeste-oeste (**Figura 48**).

El factor 3 explicó el 13.2 % y contiene COVs biogénicos. Contrario al factor 2, las variables relacionadas con las emisiones biogénicas fueron localmente emitidas (**Figura 48**).

Finalmente, el factor 4 explicó el 6.0 % de la varianza; contiene a los COVs de las familias del furfural y furano, productos asociados con la quema de biomasa, que de acuerdo con las gráficas bivariadas, se originaron al oeste del sitio de medición (**Figura 48**).

Tabla XXI. AFCP de los COVs estimados en el periodo nocturno de diciembre, 2021.

| Fórmula | Nombre sugerido | Factor 1 | Factor 2 | Factor 3 | Factor 4 |
|--|---|--------------|-------------|--------------|-------------|
| CH ₂ O ₂ H ⁺ | Ácido fórmico | 0.85 | -0.12 | -0.04 | 0.36 |
| C ₂ H ₃ NOH ⁺ | Isocianato de metilo | 0.82 | -0.33 | 0.05 | 0.35 |
| C ₂ H ₄ O ₂ H ⁺ | Ácido acético | 0.77 | 0.46 | -0.23 | 0.18 |
| C ₂ H ₄ O ₃ H ⁺ | Fragmento de PAN | 0.68 | 0.27 | -0.52 | 0.30 |
| C ₂ H ₅ NOH ⁺ | Acetamida | 0.82 | 0.37 | -0.35 | 0.15 |
| C ₂ H ₆ SH ⁺ | DMS/etanotiol | 0.29 | 0.06 | 0.82 | -0.24 |
| C ₃ H ₄ O ₂ H ⁺ | Ácido acrílico | 0.85 | 0.16 | -0.21 | 0.38 |
| C ₃ H ₄ O ₃ H ⁺ | Ácido pirúvico | 0.73 | -0.24 | 0.16 | 0.07 |
| C ₃ H ₆ OH ⁺ | Acetona/Propanal | 0.81 | 0.40 | -0.36 | 0.09 |
| C ₃ H ₆ O ₂ H ⁺ | Ácido propiónico | 0.71 | 0.36 | -0.30 | 0.38 |
| C ₄ H ₂ O ₃ H ⁺ | Anhídrido maleico | 0.39 | 0.41 | -0.66 | 0.24 |
| C ₄ H ₄ OH ⁺ | Furano | 0.36 | 0.29 | -0.09 | 0.84 |
| C ₄ H ₄ O ₂ H ⁺ | Furanona | 0.30 | 0.18 | -0.40 | 0.81 |
| C ₄ H ₅ NH ⁺ | Pirrol | 0.00 | 0.45 | 0.76 | 0.22 |
| C ₄ H ₆ H ⁺ | 1,3-butadieno/fragmento de alquilo | 0.92 | 0.27 | 0.05 | 0.19 |
| C ₄ H ₆ OH ⁺ | Carbonilos insaturados (p. ej. MVK) | 0.62 | -0.13 | -0.08 | 0.60 |
| C ₄ H ₆ O ₂ H ⁺ | Diacetilo/otros | 0.57 | 0.17 | 0.55 | 0.36 |
| C ₄ H ₈ H ⁺ | Buteno/fragmento de butanol | 0.81 | 0.52 | 0.07 | 0.13 |
| C ₄ H ₈ OH ⁺ | Carbonilos saturados de 4C (butanal/otros) | 0.83 | 0.40 | -0.09 | 0.15 |
| C ₄ H ₈ O ₂ H ⁺ | Ácido butírico | 0.83 | 0.37 | -0.01 | 0.14 |
| C ₅ H ₄ O ₂ H ⁺ | Furfural | 0.37 | 0.33 | -0.29 | 0.70 |
| C ₅ H ₆ OH ⁺ | Metilfurano | 0.58 | 0.32 | -0.12 | 0.69 |
| C ₅ H ₆ O ₂ H ⁺ | Furfuranol | 0.33 | 0.21 | -0.35 | 0.81 |
| C ₅ H ₈ H ⁺ | Isopreno | 0.94 | 0.07 | 0.24 | 0.12 |
| C ₅ H ₈ OH ⁺ | Ciclopentanona/otros | 0.79 | 0.37 | 0.20 | 0.29 |
| C ₅ H ₁₀ OH ⁺ | Carbonilos saturados de 5C (pentanona/ otros) | 0.83 | 0.32 | -0.10 | 0.22 |
| C ₅ H ₁₀ O ₂ H ⁺ | Ácido valérico | 0.83 | 0.14 | 0.43 | 0.23 |
| C ₆ H ₅ NO ₃ H ⁺ | Nitrofenol | -0.59 | 0.30 | -0.41 | 0.29 |
| C ₆ H ₆ H ⁺ | Benceno | 0.36 | 0.91 | 0.01 | 0.14 |
| C ₆ H ₆ OH ⁺ | Fenol | 0.38 | 0.90 | -0.03 | -0.04 |
| C ₆ H ₆ O ₂ H ⁺ | Bencenodiol | 0.85 | 0.24 | 0.07 | 0.33 |
| C ₆ H ₁₀ OH ⁺ | Cis-3-hexenal/otros | 0.92 | 0.29 | 0.05 | 0.12 |
| C ₆ H ₁₈ O ₃ Si ₃ H ⁺ | D3-siloxano | 0.78 | 0.18 | 0.05 | -0.02 |
| C ₇ H ₅ NH ⁺ | Benzonitrilo | 0.19 | 0.32 | 0.01 | 0.77 |
| C ₇ H ₈ H ⁺ | Tolueno | 0.36 | 0.88 | -0.05 | -0.11 |
| C ₇ H ₈ OH ⁺ | Cresol | 0.55 | 0.80 | 0.02 | 0.13 |
| C ₇ H ₈ O ₂ H ⁺ | Guaiacol | 0.39 | 0.77 | -0.03 | 0.31 |
| C ₈ H ₇ NH ⁺ | Indol | 0.08 | 0.64 | 0.20 | 0.65 |
| C ₈ H ₈ H ⁺ | Estireno | 0.37 | 0.88 | 0.13 | 0.03 |
| C ₈ H ₈ OH ⁺ | Acetofenona | 0.76 | 0.55 | -0.09 | 0.30 |
| C ₈ H ₁₀ H ⁺ | C8 aromáticos | 0.38 | 0.90 | -0.05 | 0.05 |
| C ₈ H ₁₀ OH ⁺ | C8 fenol | -0.03 | 0.90 | 0.38 | 0.15 |
| C ₈ H ₂₄ O ₄ Si ₄ H ⁺ | D4-siloxano | 0.60 | 0.50 | -0.20 | -0.02 |
| C ₉ H ₁₂ H ⁺ | C9 aromáticos | 0.13 | 0.85 | 0.15 | 0.20 |

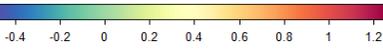
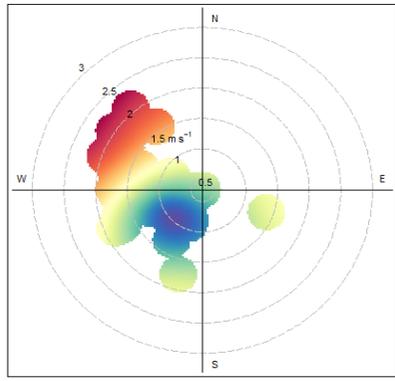
| | | | | | |
|---|--|-------------|-------------|--------------|-------|
| C ₉ H ₁₄ OH ⁺ | Nopinona/otros | 0.02 | 0.10 | 0.89 | -0.23 |
| C ₁₀ H ₈ H ⁺ | Naftaleno | 0.03 | 0.92 | 0.04 | 0.30 |
| C ₁₀ H ₁₂ OH ⁺ | Metilcavicol/otros | -0.05 | 0.82 | 0.50 | 0.00 |
| C ₁₀ H ₁₄ H ⁺ | C10 aromáticos | 0.00 | 0.78 | 0.25 | 0.29 |
| C ₁₀ H ₁₆ H ⁺ | Monoterpenos | -0.19 | 0.03 | 0.73 | -0.48 |
| C ₁₀ H ₁₆ O ₂ H ⁺ | Pinonaldehído/otros | -0.09 | 0.19 | 0.77 | -0.07 |
| C ₁₀ H ₁₈ OH ⁺ | Alcohol de monoterpenos (p. ej. linalool/ geraniol) | 0.58 | 0.07 | 0.68 | -0.20 |
| C ₁₀ H ₃₀ O ₅ Si ₅ H ⁺ | D5-siloxano | 0.88 | 0.32 | -0.05 | -0.13 |
| C ₁₂ H ₃₆ O ₆ Si ₆ H ⁺ | D6-siloxano | 0.64 | 0.24 | 0.03 | 0.03 |
| CO | | 0.03 | 0.85 | -0.22 | 0.37 |
| NO ₂ | | 0.24 | 0.84 | -0.29 | 0.21 |
| O ₃ | | 0.56 | -0.15 | -0.55 | 0.24 |
| SO ₂ | | 0.40 | 0.04 | -0.21 | -0.12 |

La **tabla XXII** muestra el porcentaje de contribución de la varianza explicada por cada factor, así como su probable fuente de emisión o proceso atmosférico.

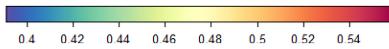
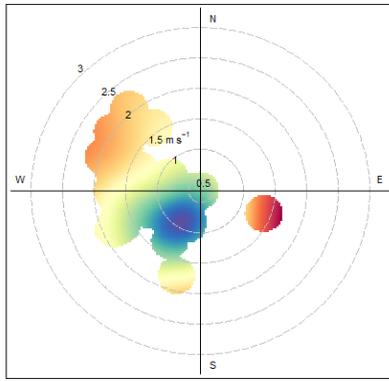
Tabla XXII. Eigenvalores, porcentaje de la varianza explicada y posibles fuentes de los COVs estimados en el periodo nocturno de diciembre, 2021.

| Factor | Eigenvalor | % Total de la varianza | Eigenvalor acumulado | % de la varianza acumulada | Fuente | Referencia |
|--------|------------|------------------------|----------------------|----------------------------|--|---|
| 1 | 28.4 | 49.9 | 28.4 | 49.9 | Productos remanentes de oxidación. Productos de cuidado personal y fuentes industriales. | Cheremisinoff 2003, Horii y Kannan 2008, Wang <i>et al.</i> 2009, Mellouki <i>et al.</i> 2015, Liggio <i>et al.</i> 2017, Tran <i>et al.</i> 2019, Healy <i>et al.</i> 2022, Bryant <i>et al.</i> 2023. |
| 2 | 9.0 | 15.8 | 37.4 | 65.7 | Quema de combustibles fósiles | Wathne 1983, Bono <i>et al.</i> 2003, Zhang <i>et al.</i> 2021. |
| 3 | 7.5 | 13.2 | 44.9 | 78.8 | Emisiones biogénicas | Amin 2012, Sahu <i>et al.</i> 2017. |
| 4 | 3.4 | 6.0 | 48.3 | 84.8 | Quema de biomasa | Vorotnikov <i>et al.</i> 2012, Sun <i>et al.</i> 2017, Koss <i>et al.</i> 2018, Huo <i>et al.</i> 2021. |

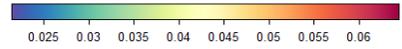
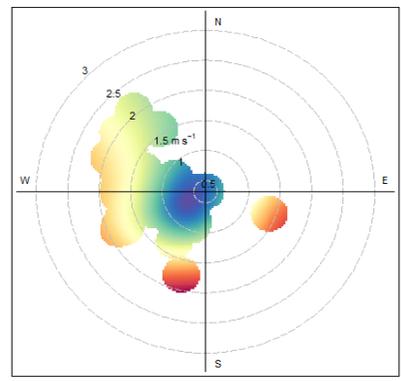
La **figura 49** muestra la rosa de los vientos del periodo de medición en abril, con vientos dominantes provenientes del noreste durante el día y aportaciones del sur. Mientras que durante la noche se originaron principalmente del suroeste-oeste.



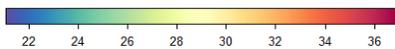
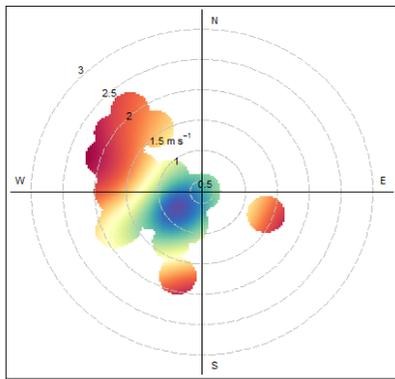
ICAyCC, diciembre (nocturno)
Factor 1



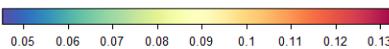
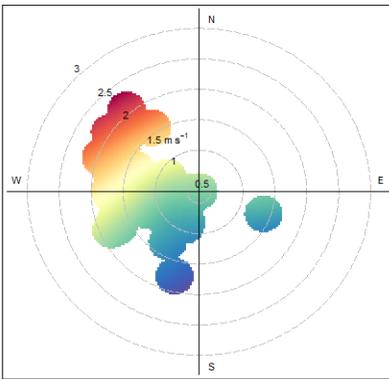
ICAyCC, diciembre (nocturno)
Ácido fórmico



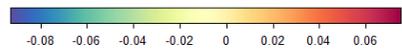
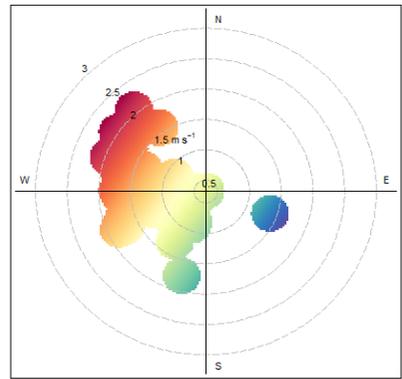
ICAyCC, diciembre (nocturno)
Fragmento de PAN



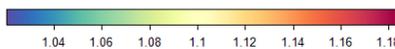
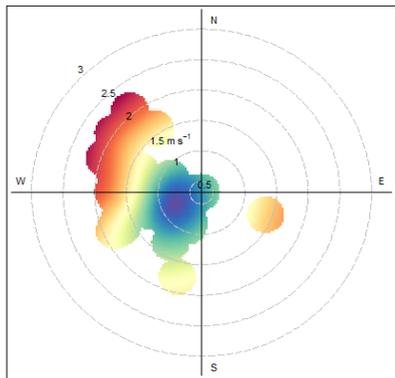
ICAyCC, diciembre (nocturno)
Acetona/propanal



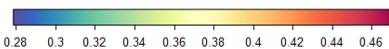
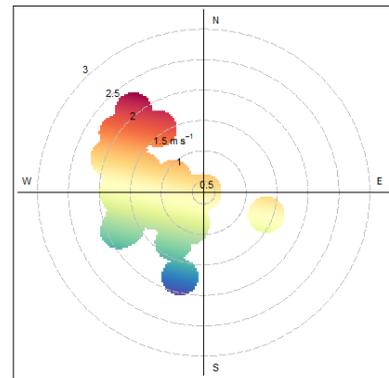
ICAyCC, diciembre (nocturno)
D5-siloxano



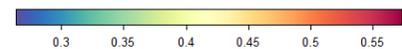
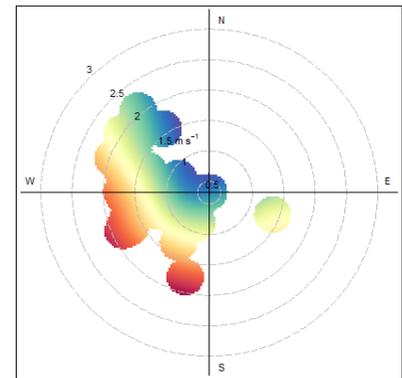
ICAyCC, diciembre (nocturno)
Factor 2



ICAyCC, diciembre (nocturno)
Benceno



ICAyCC, diciembre (nocturno)
C9 aromáticos



ICAyCC, diciembre (nocturno)
CO

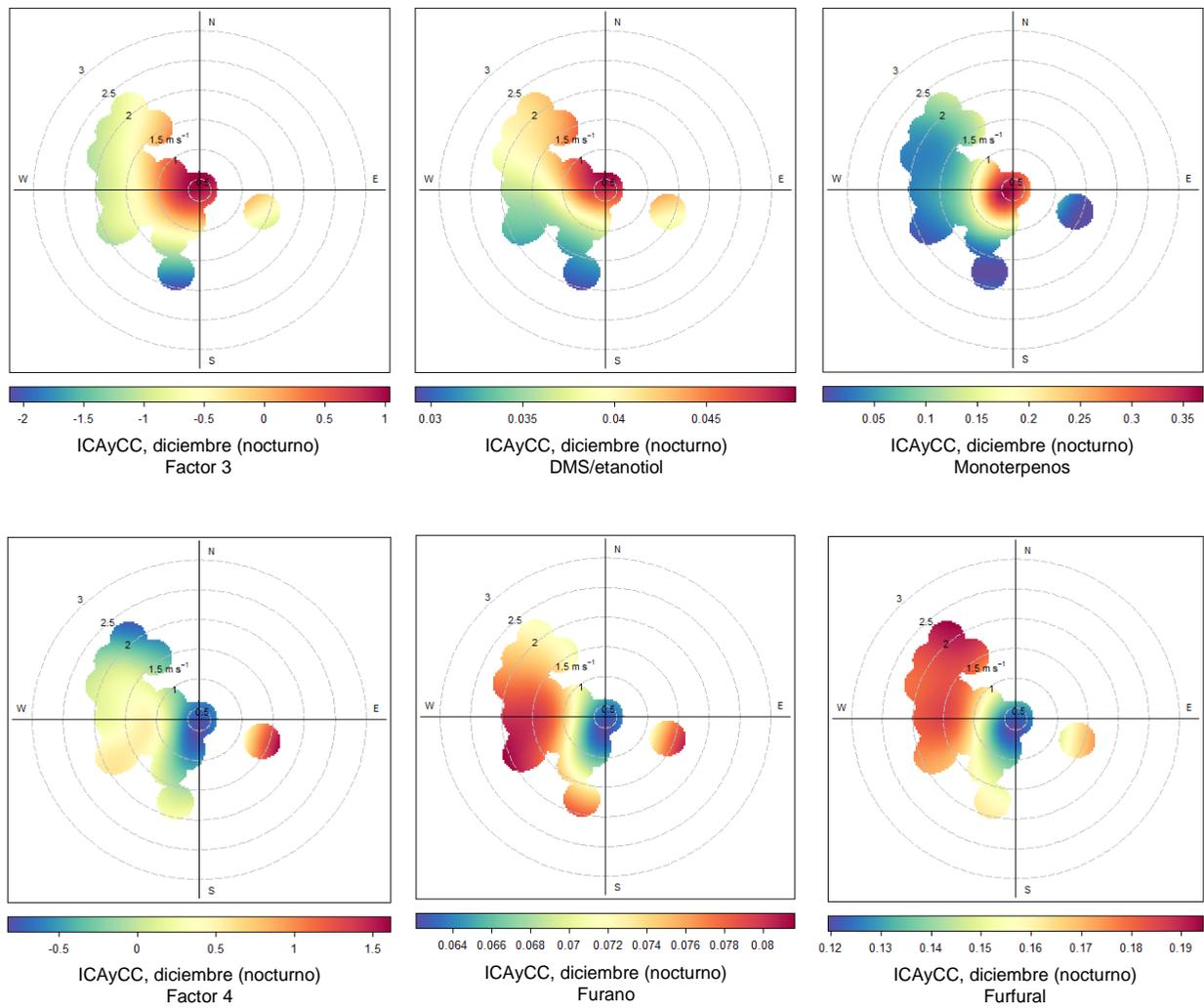


Figura 48. Gráficas polares bivariadas de los 4 factores obtenidos por AFCP, con sus respectivos marcadores, en el periodo nocturno de diciembre, 2021.

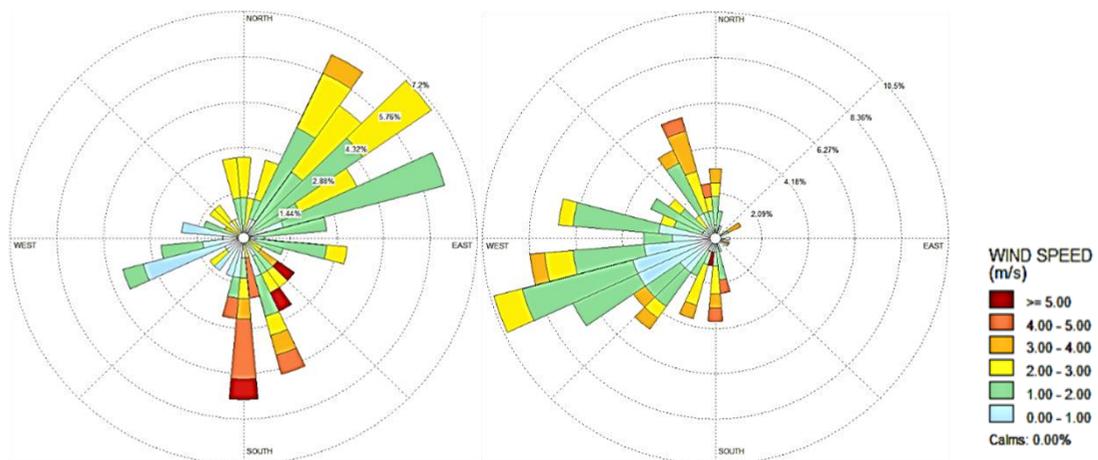


Figura 49. Rosas de viento diurna (izquierda) y nocturna (derecha) de la temporada seca cálida.

La **tabla XXIII** muestra el AFCP de los COVs y contaminantes criterio en el periodo diurno de abril 2022. Se obtuvieron 4 factores que explicaron el 85.1 % de la varianza total (**Tabla XXIV**). El factor 1 explicó el 56.0 % de la varianza total. Contiene las variables relacionadas con la quema combustibles fósiles (COVs aromáticos, NO₂, CO), así como algunos COVs relacionados con procesos biogénicos durante la fermentación de materia orgánica (ácidos butírico y valérico), productos de cuidado personal y emisiones biogénicas. Las gráficas polares (**Figura 50**) indican que el origen de la fuente es principalmente local, con una contribución del noroeste.

El factor 2 explicó el 18.4 % de la varianza; fue construido principalmente por COVs oxigenados sobre todo de tipo secundario. A este factor también se asoció el ozono, aunque su carga no fue mayor a 0.5. Las gráficas polares (**Figura 50**) indican que estos compuestos fueron transportados desde el norte-noreste-este de la ciudad, justo en la dirección dominante del viento en este periodo.

El factor 3 explicó el 7.2 % de la varianza y se encontró asociado con especies altamente oxidadas, como el bencenodiol. Este compuesto también conocido como catecol se puede emitir naturalmente por microorganismos o plantas como parte de su metabolismo y por descomposición de materia orgánica. En la industria se emplea como disolvente, como intermediario en la fabricación de diversos productos (farmacéuticos, tintas) y en procesos de combustión. Asimismo, se asoció nitrofenol, cuyas posibles fuentes de emisión son las emisiones industriales, vehiculares y la quema de biomasa, así como la formación secundaria (Peng *et al.* 2023). De acuerdo con las gráficas bivariadas, estas emisiones provienen del suroeste-sur y también emitidas localmente (**Figura 50**).

El factor 4 explicó el 3.4 % de la varianza y se encuentra vinculado con la quema de biomasa por su relación con el furano y el furfural. Las gráficas polares bivariadas indican que su principal fuente proviene del norte-noroeste, aunque hay emisiones locales, pero en menor magnitud (**Figura 50**).

Tabla XXIII. AFCP de los COVs estimados en el periodo diurno de abril, 2022.

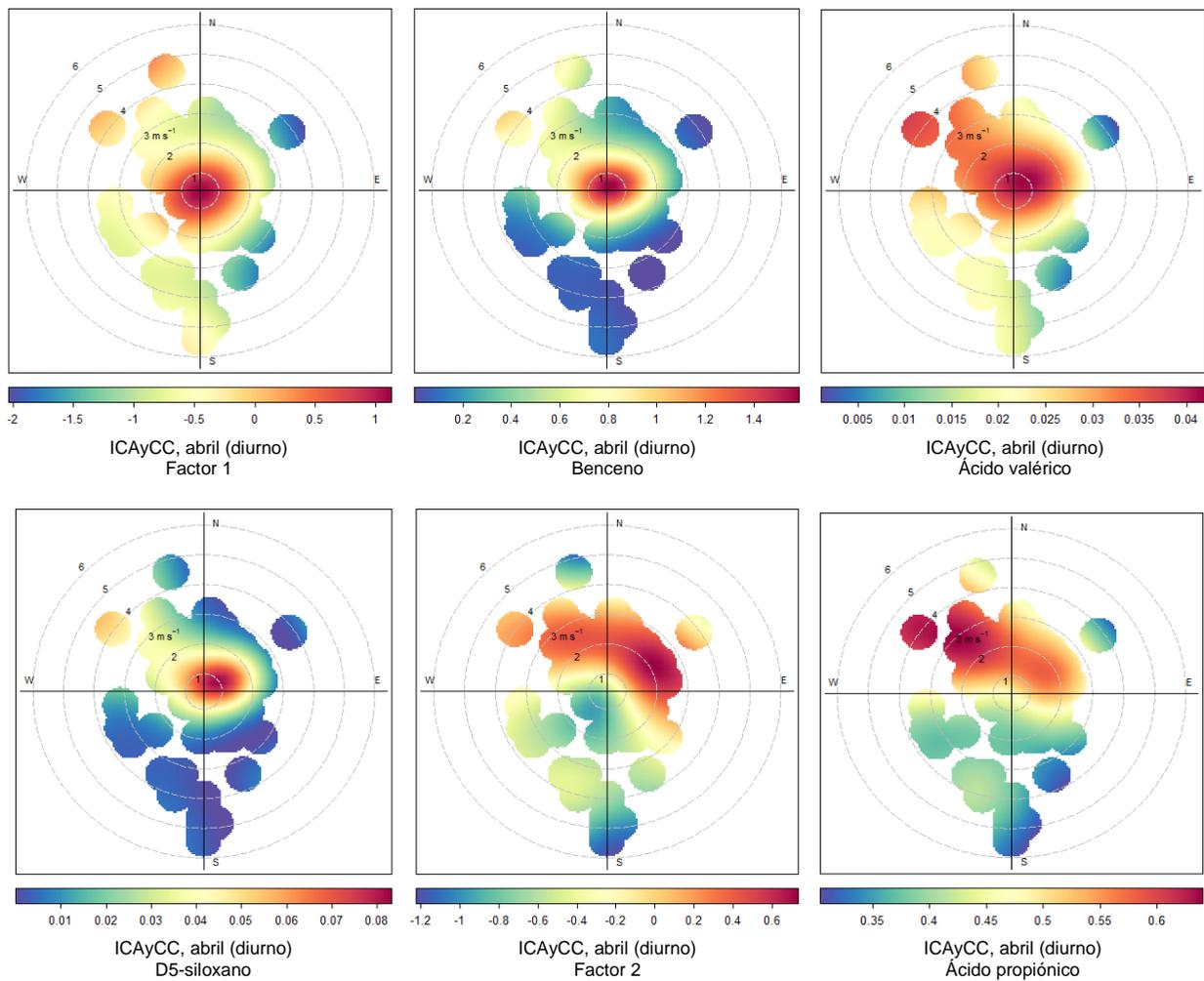
| Fórmula | Nombre sugerido | Factor 1 | Factor 2 | Factor 3 | Factor 4 |
|---|----------------------|-------------|-------------|-------------|----------|
| CH ₂ O ₂ H ⁺ | Ácido fórmico | -0.54 | 0.74 | 0.11 | 0.14 |
| C ₂ H ₃ NOH ⁺ | Isocianato de metilo | -0.07 | 0.68 | 0.57 | 0.05 |
| C ₂ H ₄ O ₂ H ⁺ | Ácido acético | 0.44 | 0.73 | -0.20 | 0.32 |
| C ₂ H ₄ O ₃ H ⁺ | Fragmento de PAN | -0.46 | 0.74 | -0.18 | -0.11 |
| C ₂ H ₅ NOH ⁺ | Acetamida | 0.16 | 0.79 | 0.49 | 0.13 |
| C ₂ H ₆ SH ⁺ | DMS/etanotiol | 0.81 | 0.00 | 0.26 | 0.00 |
| C ₃ H ₄ O ₂ H ⁺ | Ácido acrílico | 0.12 | 0.88 | 0.35 | 0.05 |
| C ₃ H ₄ O ₃ H ⁺ | Ácido pirúvico | -0.25 | 0.21 | 0.75 | -0.14 |
| C ₃ H ₆ OH ⁺ | Acetona/Propanal | 0.16 | 0.86 | 0.21 | 0.07 |

| | | | | | |
|---|--|--------------|-------------|-------------|-------------|
| C ₃ H ₆ O ₂ H ⁺ | Ácido propiónico | 0.24 | 0.82 | 0.00 | 0.43 |
| C ₄ H ₂ O ₃ H ⁺ | Anhídrido maleico | -0.36 | 0.83 | -0.02 | -0.17 |
| C ₄ H ₄ OH ⁺ | Furano | 0.37 | 0.36 | -0.02 | 0.81 |
| C ₄ H ₄ O ₂ H ⁺ | Furanona | 0.16 | 0.72 | -0.05 | 0.62 |
| C ₄ H ₅ NH ⁺ | Pirrol | 0.70 | 0.18 | 0.06 | 0.64 |
| C ₄ H ₆ H ⁺ | 1,3-butadieno/fragmento de alquilo | 0.57 | 0.77 | 0.11 | 0.21 |
| C ₄ H ₆ OH ⁺ | Carbonilos insaturados (p. ej. MVK) | 0.45 | 0.64 | 0.07 | 0.45 |
| C ₄ H ₆ O ₂ H ⁺ | Diacetilo/otros | 0.22 | 0.88 | 0.13 | 0.35 |
| C ₄ H ₈ H ⁺ | Buteno/fragmento de butanol (-H ₂ O) | 0.88 | 0.33 | -0.05 | 0.17 |
| C ₄ H ₈ OH ⁺ | Carbonilos saturados de 4C (butanal/otros) | 0.35 | 0.91 | -0.03 | 0.12 |
| C ₄ H ₈ O ₂ H ⁺ | Ácido butírico | 0.66 | 0.57 | -0.11 | 0.28 |
| C ₅ H ₄ O ₂ H ⁺ | Furfural | 0.18 | 0.15 | -0.13 | 0.73 |
| C ₅ H ₆ OH ⁺ | Metilfurano | 0.52 | 0.52 | 0.19 | 0.62 |
| C ₅ H ₆ O ₂ H ⁺ | Furfuranol | 0.22 | 0.76 | 0.13 | 0.50 |
| C ₅ H ₈ H ⁺ | Isopreno | 0.63 | 0.64 | 0.20 | 0.23 |
| C ₅ H ₈ OH ⁺ | Ciclopentanona/otros | 0.49 | 0.80 | 0.13 | 0.27 |
| C ₅ H ₁₀ OH ⁺ | Carbonilos saturados de 5C (pentanona/ otros) | 0.38 | 0.88 | 0.11 | 0.10 |
| C ₅ H ₁₀ O ₂ H ⁺ | Ácido valérico | 0.74 | 0.54 | 0.02 | 0.36 |
| C ₆ H ₅ NO ₃ H ⁺ | Nitrofenol | 0.26 | 0.41 | 0.62 | -0.10 |
| C ₆ H ₆ H ⁺ | Benceno | 0.92 | 0.16 | 0.00 | 0.17 |
| C ₆ H ₆ OH ⁺ | Fenol | 0.90 | 0.31 | -0.05 | 0.13 |
| C ₆ H ₆ O ₂ H ⁺ | Bencenodiol | 0.31 | 0.31 | 0.79 | 0.03 |
| C ₆ H ₁₀ OH ⁺ | Cis-3-hexenal/otros | 0.36 | 0.87 | 0.04 | 0.12 |
| C ₇ H ₅ NH ⁺ | Benzonitrilo | 0.58 | 0.29 | -0.23 | 0.62 |
| C ₇ H ₈ H ⁺ | Tolueno | 0.86 | 0.25 | -0.25 | 0.20 |
| C ₇ H ₈ OH ⁺ | Cresol | 0.89 | 0.33 | 0.06 | 0.18 |
| C ₇ H ₈ O ₂ H ⁺ | Guaiacol | 0.62 | 0.48 | 0.22 | 0.49 |
| C ₈ H ₇ NH ⁺ | Indol | 0.86 | 0.15 | -0.08 | 0.42 |
| C ₈ H ₈ OH ⁺ | Acetofenona | 0.53 | 0.79 | 0.13 | 0.21 |
| C ₈ H ₁₀ OH ⁺ | C8 fenol | 0.92 | 0.25 | 0.10 | 0.20 |
| C ₈ H ₂₄ O ₄ Si ₄ H ⁺ | D4-siloxano | 0.60 | 0.46 | 0.20 | -0.01 |
| C ₉ H ₁₄ OH ⁺ | Nopinona/otros | 0.88 | 0.14 | 0.33 | 0.04 |
| C ₁₀ H ₈ H ⁺ | Naftaleno | 0.92 | 0.07 | -0.10 | 0.22 |
| C ₁₀ H ₁₂ OH ⁺ | Metilcavicol/otros | 0.94 | 0.08 | 0.21 | 0.12 |
| C ₁₀ H ₁₆ O ₂ H ⁺ | Pinonaldehído/otros | 0.81 | 0.12 | 0.42 | 0.08 |
| C ₁₀ H ₁₈ OH ⁺ | Alcohol de monoterpenos (p. ej. linalool/geraniol) | 0.49 | 0.70 | 0.33 | 0.07 |
| C ₁₀ H ₃₀ O ₅ Si ₅ H ⁺ | D5-siloxano | 0.73 | 0.28 | -0.27 | 0.25 |
| CO | | 0.77 | 0.13 | 0.16 | -0.11 |
| NO ₂ | | 0.73 | 0.36 | -0.09 | 0.26 |
| O ₃ | | -0.76 | 0.49 | -0.09 | -0.24 |
| SO ₂ | | 0.01 | 0.28 | 0.10 | -0.20 |

La **tabla XXIV** muestra el porcentaje de contribución de la varianza explicada por cada factor, así como su probable fuente de emisión o proceso atmosférico.

Tabla XXIV. Eigenvalores, porcentaje de la varianza explicada y posibles fuentes de los COVs estimados en el periodo diurno de abril, 2022.

| Factor | Eigenvalor | % Total de la varianza | Eigenvalor acumulado | % de la varianza acumulada | Fuente | Referencia |
|--------|------------|------------------------|----------------------|----------------------------|---|--|
| 1 | 28.0 | 56.0 | 28.0 | 56.0 | Quema ó evaporación de combustibles fósiles. Emisiones biogénicas. Uso de productos de cuidado personal | Zhang <i>et al.</i> (2021), Wathne 1983, Bono <i>et al.</i> 2003, Amin 2012, Sahu <i>et al.</i> 2017, Tran <i>et al.</i> 2019, Wang <i>et al.</i> 2009 |
| 2 | 9.2 | 18.4 | 37.2 | 74.4 | Fotooxidación | Mellouki <i>et al.</i> 2015, Liggio <i>et al.</i> 2017 |
| 3 | 3.6 | 7.2 | 40.8 | 81.6 | Fuente industrial. Descomposición o fermentación de materia orgánica | Healy <i>et al.</i> 2022, Bryant <i>et al.</i> 2023. |
| 4 | 1.7 | 3.4 | 42.5 | 85.1 | Quema de biomasa | Vorotnikov <i>et al.</i> 2012, Sun <i>et al.</i> 2017, Koss <i>et al.</i> 2018, Huo <i>et al.</i> 2021. |



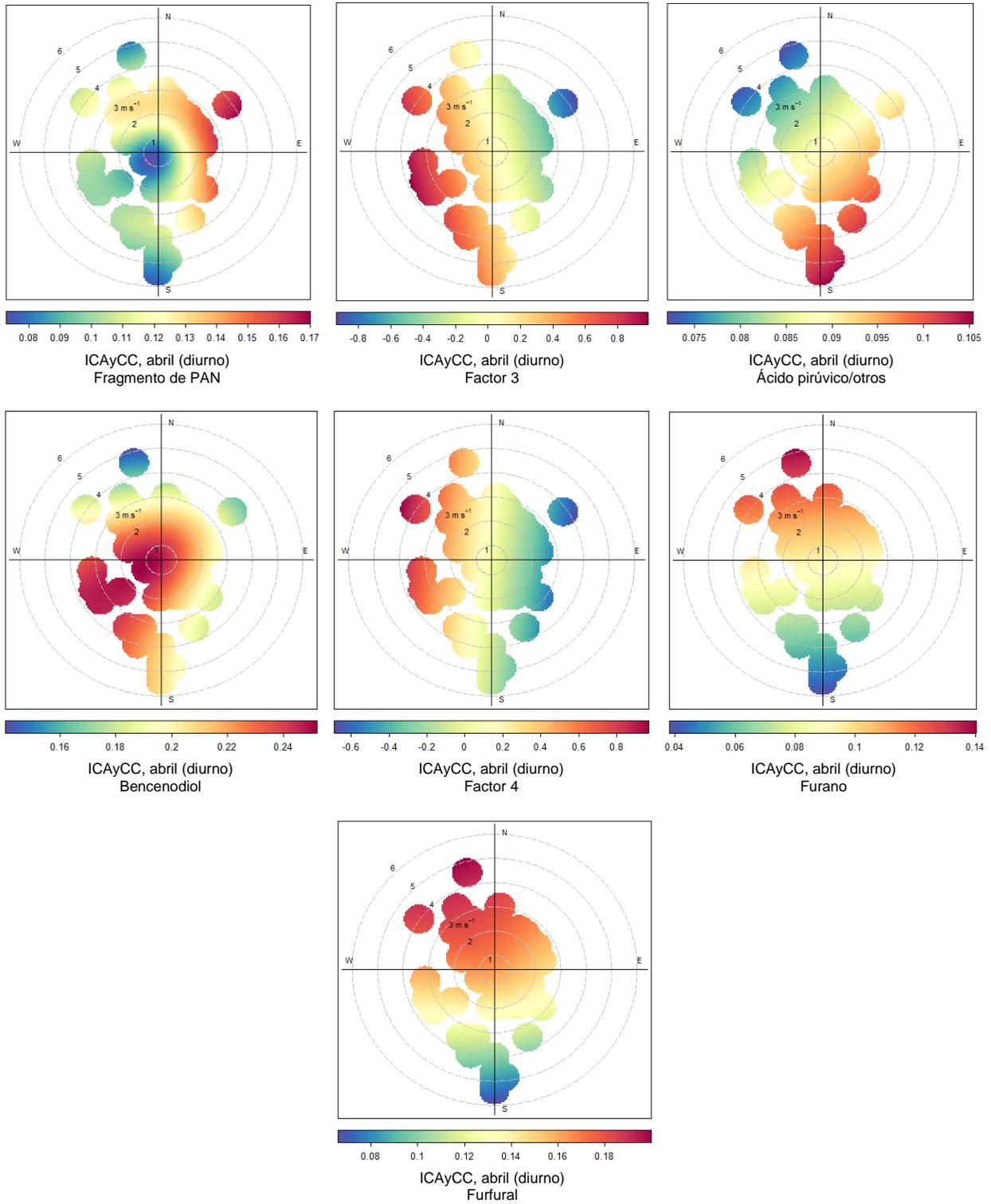


Figura 50. Gráficas polares bivariadas de los 4 factores obtenidos por AFCP, con sus respectivos marcadores, en el periodo diurno de abril, 2022.

La **tabla XXV** muestra el AFCP de los COVs y contaminantes criterio en el periodo nocturno de abril, 2022. Se obtuvieron 4 factores que explicaron el 80.9 % de la varianza total (**Tabla XVI**). El factor 1 explicó el 44.1 % de la varianza. Contiene COVs aromáticos, monoterpenos, isopreno, siloxanos y algunos oxigenados; que se vinculan con fuentes de quema de combustibles fósiles, uso de productos de cuidado personal y fuentes biogénicas. Las gráficas polares bivariadas señalan que la principal fuente de emisión fue local, con una contribución del este (**Figura 51**). El factor 2 explicó el 19.6 %; contiene COVs oxigenados de las familias de los furanos y furfurales. Este comportamiento es similar al observado en el análisis de cúmulos. Este componente se encuentra asociado con la combustión incompleta de compuestos orgánicos y biomasa. Las gráficas bivariadas indican que las fuentes de emisión provienen del norte-este y sur (**Figura 51**). El factor 3 explicó el 10.5 %; contiene compuestos altamente oxigenados y con los formados en la atmósfera. También contiene al ozono, aunque no tiene una carga superior a 0.5. Por lo que se le puede asociar con la formación secundaria residual. Su principal fuente proviene del sur-suroeste (**Figura 51**).

El factor 4 explicó el 6.8 %; contiene ácido acético, ácido valérico, ácido butírico, 1,3-butadieno, butanal, acetato de etilo, y hexenal, que indica emisiones industriales y descomposición/fermentación de materia orgánica. Las gráficas polares bivariadas señalan que hay una fuerte contribución proveniente del norte-noreste-este, además de la local (**Figura 51**).

Tabla XXV. AFCP de los COVs estimados en el periodo nocturno de abril, 2022.

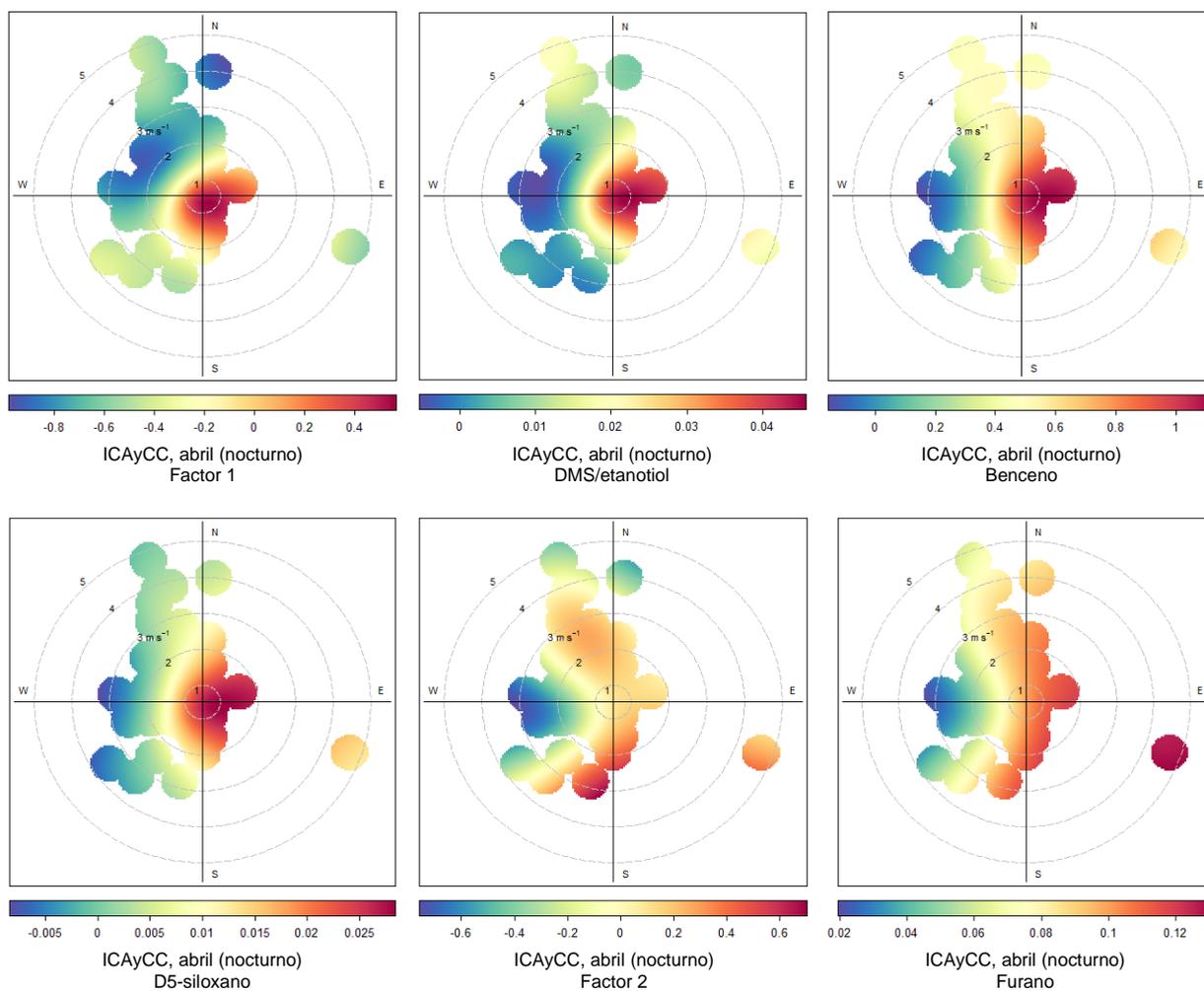
| Fórmula | Nombre sugerido | Factor 1 | Factor 2 | Factor 3 | Factor 4 |
|---|---|-------------|-------------|-------------|-------------|
| CH ₂ O ₂ H ⁺ | Ácido fórmico | -0.45 | 0.19 | 0.74 | 0.23 |
| C ₂ H ₃ NOH ⁺ | Isocianato de metilo | 0.01 | -0.01 | 0.91 | 0.19 |
| C ₂ H ₄ O ₂ H ⁺ | Ácido acético | -0.22 | 0.26 | 0.06 | 0.86 |
| C ₂ H ₄ O ₃ H ⁺ | Fragmento de PAN | -0.16 | 0.13 | 0.53 | 0.38 |
| C ₂ H ₅ NOH ⁺ | Acetamida | 0.52 | -0.07 | 0.67 | 0.41 |
| C ₂ H ₆ SH ⁺ | DMS/etanotiol | 0.94 | -0.03 | -0.06 | 0.02 |
| C ₃ H ₄ O ₂ H ⁺ | Ácido acrílico | 0.21 | -0.02 | 0.88 | 0.28 |
| C ₃ H ₄ O ₃ H ⁺ | Ácido pirúvico | 0.16 | -0.12 | 0.65 | -0.23 |
| C ₃ H ₆ OH ⁺ | Acetona/Propanal | 0.62 | 0.15 | 0.34 | 0.42 |
| C ₃ H ₆ O ₂ H ⁺ | Ácido propiónico | -0.24 | 0.51 | 0.28 | 0.63 |
| C ₄ H ₂ O ₃ H ⁺ | Anhídrido maleico | -0.13 | -0.01 | 0.82 | -0.06 |
| C ₄ H ₄ OH ⁺ | Furano | 0.03 | 0.98 | -0.08 | 0.09 |
| C ₄ H ₄ O ₂ H ⁺ | Furanona | -0.19 | 0.85 | 0.23 | 0.33 |
| C ₄ H ₅ NH ⁺ | Pirrol | 0.45 | 0.85 | -0.13 | 0.17 |
| C ₄ H ₆ H ⁺ | 1,3-butadieno/fragmento de alquilo | 0.57 | 0.16 | 0.27 | 0.73 |
| C ₄ H ₆ OH ⁺ | Carbonilos insaturados (p. ej. MVK) | -0.18 | 0.45 | 0.51 | 0.53 |
| C ₄ H ₆ O ₂ H ⁺ | Diacetilo/otros | 0.02 | 0.55 | 0.38 | 0.69 |
| C ₄ H ₈ H ⁺ | Buteno/fragmento de butanol (-H ₂ O) | 0.76 | 0.09 | 0.08 | 0.44 |
| C ₄ H ₈ OH ⁺ | Carbonilos saturados de 4C (butanal/otros) | 0.30 | 0.20 | 0.22 | 0.85 |

| | | | | | |
|---|--|-------------|-------------|-------------|-------------|
| C ₄ H ₈ O ₂ H ⁺ | Ácido butírico | 0.08 | 0.20 | -0.06 | 0.89 |
| C ₅ H ₄ O ₂ H ⁺ | Furfural | -0.15 | 0.94 | -0.17 | 0.00 |
| C ₅ H ₆ OH ⁺ | Metilfurano | 0.17 | 0.84 | 0.19 | 0.41 |
| C ₅ H ₆ O ₂ H ⁺ | Furfuranol | -0.03 | 0.69 | 0.51 | 0.47 |
| C ₅ H ₈ H ⁺ | Isopreno | 0.79 | 0.10 | 0.24 | 0.51 |
| C ₅ H ₈ OH ⁺ | Ciclopentanona/otros | 0.43 | 0.44 | 0.32 | 0.67 |
| C ₅ H ₁₀ OH ⁺ | Carbonilos saturados de 5C (pentanona/ otros) | 0.48 | 0.22 | 0.35 | 0.68 |
| C ₅ H ₁₀ O ₂ H ⁺ | Ácido valérico | 0.31 | 0.39 | 0.04 | 0.83 |
| C ₆ H ₅ NO ₃ H ⁺ | Nitrofenol | 0.48 | -0.27 | 0.57 | 0.23 |
| C ₆ H ₆ H ⁺ | Benceno | 0.89 | 0.09 | 0.02 | 0.26 |
| C ₆ H ₆ OH ⁺ | Fenol | 0.65 | -0.05 | -0.02 | 0.59 |
| C ₆ H ₆ O ₂ H ⁺ | Bencenodiol | 0.40 | 0.31 | 0.55 | -0.21 |
| C ₆ H ₁₀ OH ⁺ | Cis-3-hexenal/otros | 0.50 | 0.18 | 0.30 | 0.74 |
| C ₇ H ₅ NH ⁺ | Benzonitrilo | 0.08 | 0.88 | 0.01 | 0.33 |
| C ₇ H ₈ H ⁺ | Tolueno | 0.48 | -0.05 | -0.22 | 0.69 |
| C ₇ H ₈ OH ⁺ | Cresol | 0.92 | 0.24 | 0.03 | 0.19 |
| C ₇ H ₈ O ₂ H ⁺ | Guaiacol | 0.50 | 0.80 | 0.00 | 0.05 |
| C ₈ H ₇ NH ⁺ | Indol | 0.68 | 0.48 | 0.03 | 0.46 |
| C ₈ H ₈ H ⁺ | Estireno | 0.85 | 0.01 | -0.12 | 0.24 |
| C ₈ H ₈ OH ⁺ | Acetofenona | 0.62 | 0.29 | 0.36 | 0.57 |
| C ₈ H ₁₀ H ⁺ | C8 aromáticos | 0.74 | -0.01 | 0.01 | 0.20 |
| C ₈ H ₁₀ OH ⁺ | C8 fenol | 0.94 | 0.26 | -0.04 | 0.08 |
| C ₉ H ₁₄ OH ⁺ | Nopinona/otros | 0.94 | 0.00 | 0.07 | 0.11 |
| C ₁₀ H ₈ H ⁺ | Naftaleno | 0.74 | 0.17 | -0.01 | 0.59 |
| C ₁₀ H ₁₂ OH ⁺ | Metilcavicol/otros | 0.96 | 0.05 | 0.00 | 0.09 |
| C ₁₀ H ₁₄ H ⁺ | C10 aromáticos | 0.93 | -0.06 | -0.03 | 0.07 |
| C ₁₀ H ₁₆ H ⁺ | Monoterpenos | 0.87 | 0.00 | -0.09 | -0.12 |
| C ₁₀ H ₁₆ O ₂ H ⁺ | Pinonaldehído/otros | 0.94 | -0.03 | 0.08 | 0.07 |
| C ₁₀ H ₁₈ OH ⁺ | Alcohol de monoterpenos (p. ej. linalool/geraniol) | 0.92 | -0.06 | 0.18 | 0.15 |
| C ₁₀ H ₃₀ O ₅ Si ₅ H ⁺ | D5-siloxano | 0.72 | 0.03 | -0.12 | -0.12 |
| CO | | 0.33 | 0.26 | 0.05 | 0.46 |
| NO ₂ | | 0.44 | 0.07 | -0.05 | 0.64 |
| O ₃ | | -0.43 | 0.12 | 0.49 | -0.21 |
| SO ₂ | | 0.25 | 0.17 | 0.00 | 0.23 |

La **tabla XXVI** muestra el porcentaje de contribución de la varianza explicada por cada factor, así como su probable fuente de emisión o proceso atmosférico.

Tabla XXVI. Eigenvalores, porcentaje de la varianza explicada y posibles fuentes de los COVs estimados en el periodo nocturno de abril, 2022.

| Factor | Eigenvalor | % Total de la varianza | Eigenvalor acumulado | % de la varianza acumulada | Fuente | Referencia |
|--------|------------|------------------------|----------------------|----------------------------|---|---|
| 1 | 23.4 | 44.1 | 23.4 | 44.1 | Quema ó evaporación de combustibles fósiles. Fuentes biogénicas. Uso de productos de cuidado personal | Wathne 1983, Bono et al. 2003, Horii y Kannan 2008, Wang <i>et al.</i> 2009, Amin 2012, Sahu <i>et al.</i> 2017, Tran <i>et al.</i> 2019, Zhang <i>et al.</i> 2021. |
| 2 | 10.4 | 19.6 | 33.7 | 63.7 | Quema de biomasa | Vorotnikov <i>et al.</i> 2012, Sun <i>et al.</i> 2017, Koss <i>et al.</i> 2018, Huo <i>et al.</i> 2021. |
| 3 | 5.6 | 10.5 | 39.3 | 74.2 | Productos remanentes de oxidación | Mellouki <i>et al.</i> 2015, Liggio <i>et al.</i> 2017. |
| 4 | 3.6 | 6.8 | 42.9 | 80.9 | Emisiones industriales. Descomposición o fermentación de materia orgánica | Cheremisinoff 2003, Healy <i>et al.</i> 2022, Bryant <i>et al.</i> 2023. |



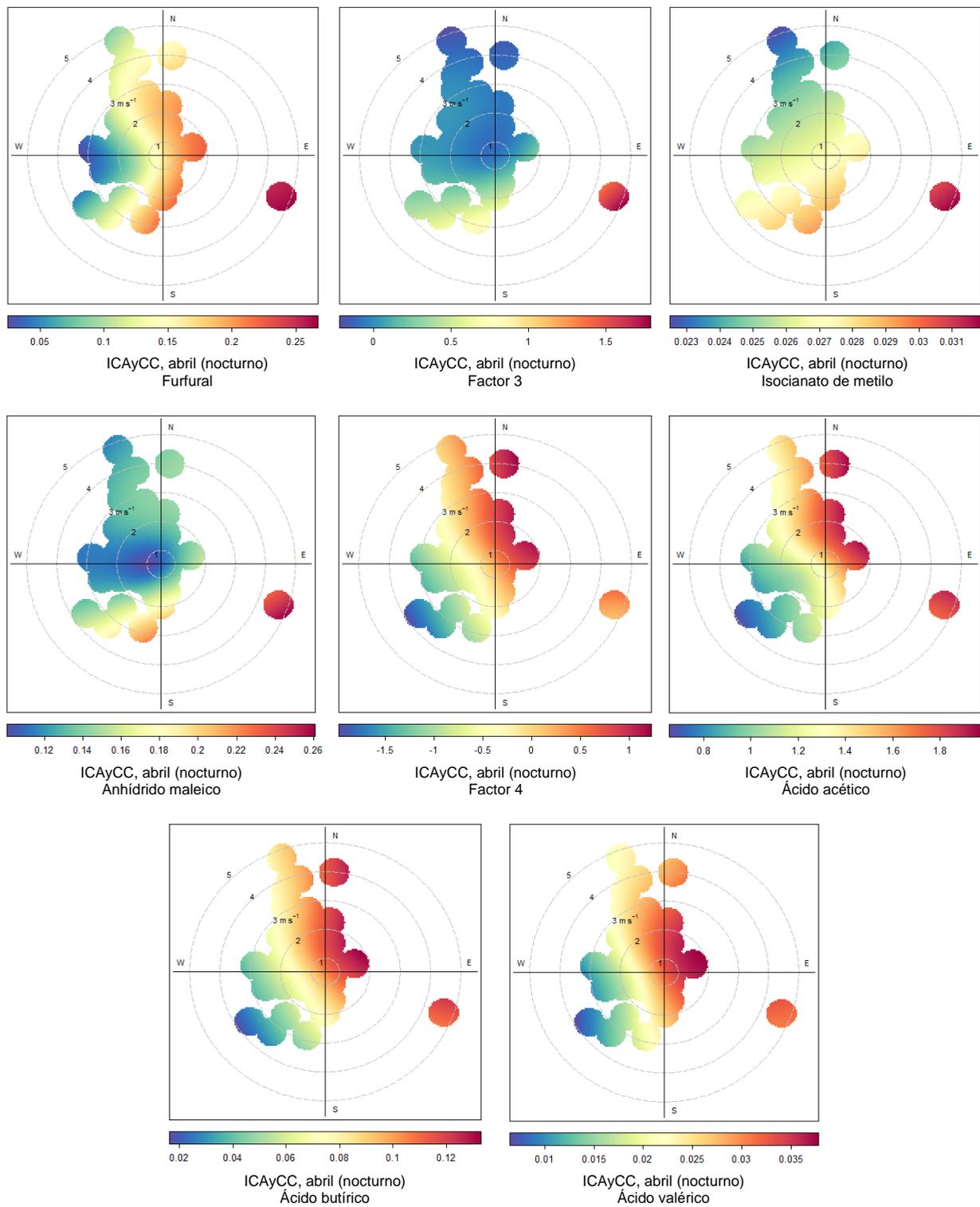


Figura 51. Gráficas polares bivariadas de los 4 factores obtenidos por AFPC, con sus respectivos marcadores, en el periodo nocturno de abril, 2022.

En el **Anexo B** se muestra la distribución horaria de los COVs con los contaminantes criterio seleccionados en el presente trabajo (CO, NO₂, SO₂ y O₃) y los parámetros meteorológicos (temperatura “T”, humedad relativa “H.R.”, velocidad del viento “V.V.” y radiación solar “Rad”), agrupados por posible fuente de emisión, para ambas temporadas. Asimismo, en el **Anexo C** se muestran las gráficas polares bivariadas de los factores obtenidos por AFCP para las temporadas completas.

8.5 Relación de concentración entre tolueno y benceno

Se determinó la relación entre las concentraciones cuantificadas de tolueno y benceno. Los resultados muestran que la principal fuente fueron las emisiones vehiculares locales, tal como se muestra en las **figuras 52 y 53**.

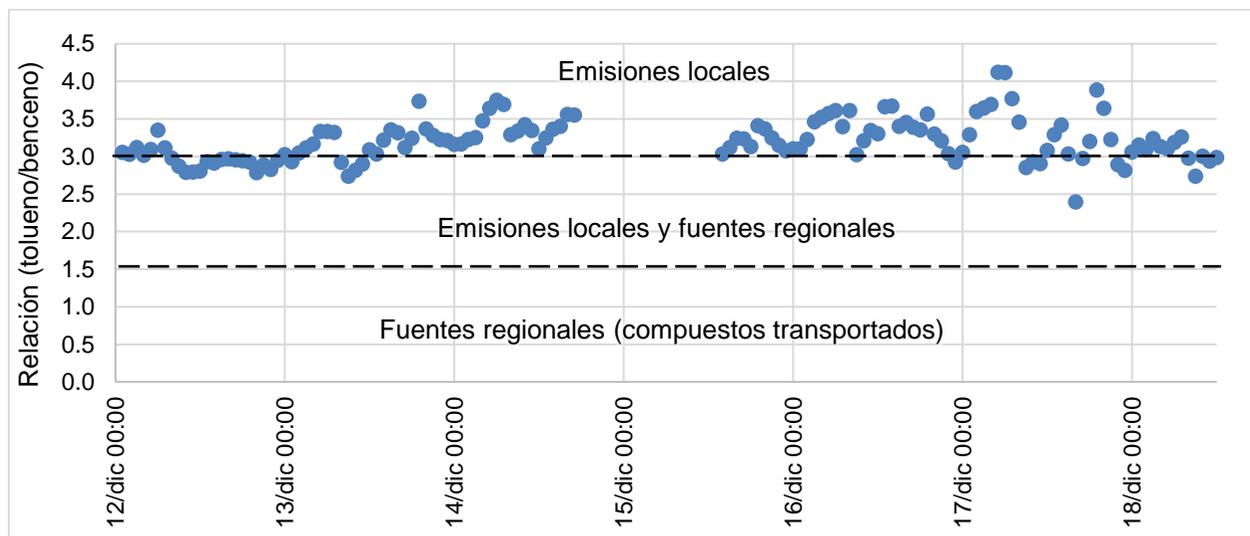


Figura 52. Relación tolueno/benceno para la temporada seca fría.

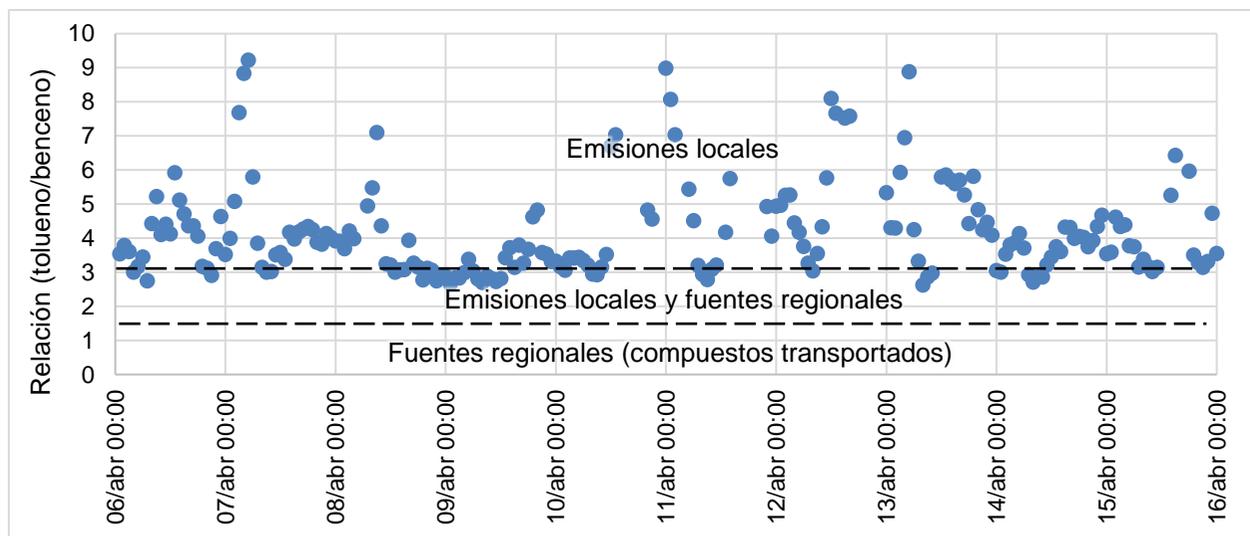


Figura 53. Relación tolueno/benceno para la temporada seca cálida.

En ambos periodos, las emisiones de benceno y tolueno fueron locales, sin embargo, en la temporada seca cálida, se observaron mayores concentraciones de tolueno que de benceno. Esto sugiere la presencia de una fuente local enriquecida con tolueno y su evaporación a la atmósfera estimulada por el incremento de la temperatura en abril. Esta hipótesis deberá verificarse en trabajos futuros.

8.6 Comparación entre los métodos de cuantificación y estimación de COVs en el aire

Con el objeto de observar las diferencias que existen en las concentraciones en el aire de los COVs cuantificados con el gas de calibración y estimados con la constante de protonación $k=2.5$, se llevó a cabo la comparación de sus valores. La **tabla XXVII** muestra la comparación de las medianas de la concentración de cada COV evaluadas con ambos métodos, en ambas temporadas, así como el valor de significancia de la comparación con Mann-Whitney (MW).

Tabla XXVII. Comparación de las medianas de la concentración de COVs entre diciembre 2021 y abril 2022. Se muestran los valores de significancia.

| ppb Compuesto | Diciembre, 2021 | | | Abril, 2022 | | | Porcentaje de subestimación(-) / sobrestimación(+) |
|--|------------------------|----------------------|--------------|------------------------|----------------------|--------------|--|
| | Cuantificado (cal gas) | Estimado (peak list) | MW (valor p) | Cuantificado (cal gas) | Estimado (peak list) | MW (valor p) | |
| DMS/etanotiol | 0.046 | 0.040 | p<0.001 | 0.012 | 0.014 | 0.117 | +4% |
| Acetona/ propanal | 14.618 | 23.716 | p<0.001 | 2.638 | 6.661 | p<0.001 | +107% |
| Carbonilos insaturados (p.ej. MVK) | 0.623 | 0.441 | p<0.001 | 0.454 | 0.414 | p<0.01 | -19% |
| Furfural | 0.090 | 0.144 | p<0.001 | 0.030 | 0.090 | p<0.001 | +131% |
| Isopreno | 3.197 | 0.406 | p<0.001 | 1.345 | 0.235 | p<0.001 | -85% |
| Benceno | 1.576 | 0.989 | p<0.001 | 0.584 | 0.611 | 0.574 | -16% |
| D3-siloxano | 0.024 | 0.026 | p<0.002 | i.d. | i.d. | N.A. | +7% |
| Tolueno | 5.049 | 3.471 | p<0.001 | 2.238 | 2.532 | p<0.05 | -9% |
| D4-siloxano | 0.016 | 0.012 | p<0.001 | i.d. | i.d. | N.A. | -26% |
| Alcohol de monoterpenos (p.ej. linalool) | 1.532 | 0.021 | p<0.001 | 1.000 | 0.013 | p<0.001 | -99% |
| D5-siloxano | 0.090 | 0.078 | p<0.02 | 0.011 | 0.017 | p<0.02 | +19% |
| D6-siloxano | 0.010 | 0.006 | p<0.001 | i.d. | i.d. | N.A. | -40% |

* N.A. – No aplica.

* i.d. – Insuficiencia de datos

Los resultados sugieren diferencias significativas entre la concentración cuantificada y la estimada para las 12 especies encontradas en la temporada seca fría (MW, $p<0.05$), mientras que, en la temporada seca cálida, se observaron diferencias significativas para 7 de los 9 compuestos que se encontraron. La estimación de la concentración de la mayoría de los COVs

utilizando la constante de protonación subestima la obtenida por el gas de calibración, siendo la más fuerte para los alcoholes de monoterpenos (hasta 99 %) e isopreno (80-90%). Para los carbonilos insaturados (p.ej. MVK y metacroleína), benceno y tolueno, la subestima entre 9 y 20 %. Sin embargo, para acetona/propanal y furfural, la sobrestima más del doble; mientras que para D3-siloxano, D4-siloxano y D5-siloxano, la sobrestima entre 20 y 50%. La **figura 54** ilustra la comparación entre las concentraciones obtenidas por cada método.

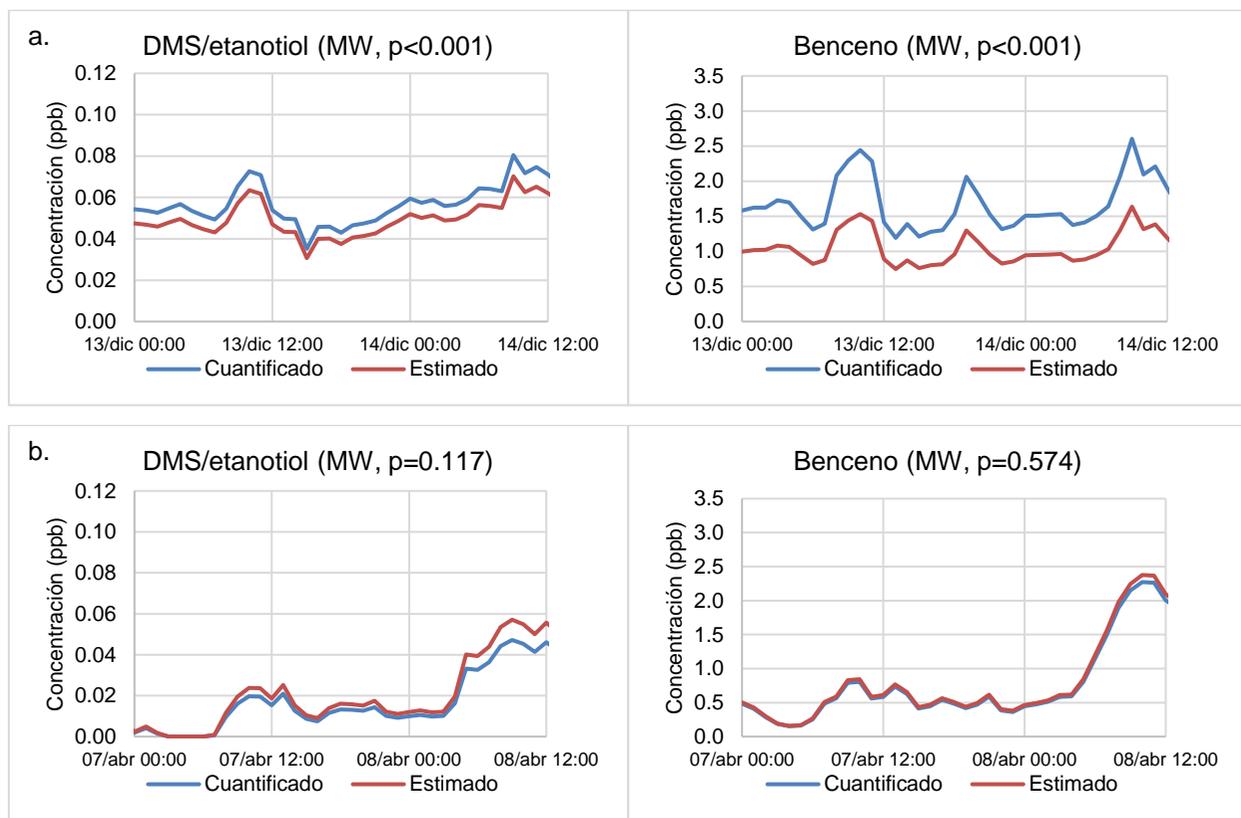


Figura 54. Comparación de la concentración en el aire de 2 COVs (tomados como ejemplo) estimados ($k=2.5$) y cuantificados (gas de calibración) por ambos métodos. Se indica la significancia de la comparación con Mann Whitney. a. Diciembre, 2021, b. Abril, 2022.

Los resultados muestran que los COVs analizados con el PTR-ToF-MS sólo pueden ser cuantificados si se cuenta con estándares de calibración. Al igual que la cromatografía de gases (CG), el PTR necesita de estándares para llevar a cabo el análisis cuantitativo de los COVs en el aire. Sin embargo, a diferencia de la CG, se puede conocer en tiempo real las tendencias y la dinámica de las especies en el aire, en función del tiempo.

8.7 Potencial de formación de ozono

De los 17 compuestos cuantificados, se obtuvo el valor MIR para 11 de ellos. Sin embargo, se descartaron el metanol y etanol, por la alta incertidumbre en su cuantificación. Asimismo, se descartaron el linalool (por tener diferentes isómeros como el geraniol) y la acetona (porque presenta los mismos iones que propanal), ya que el PTR no puede diferenciar entre isómeros. Para estimar el potencial de formación de ozono de metacroleína y MVK, se tomó el valor promedio de MIR (asumiendo que contribuyeron en la misma magnitud) y el intervalo entre el menor MIR (metacroleína) y el mayor MIR (MVK). El PFO indica la mayor cantidad de ozono que se podría producir a partir de un compuesto, no así la cantidad real de ozono generado. Sirve para ponderar los compuestos en cuanto a su contribución a la acumulación de ozono troposférico. Como se puede observar en las **tablas XXVIII y XXIX**, el isopreno y el tolueno fueron los compuestos que más contribuyeron en la formación de ozono en ambas temporadas, mientras que los siloxanos, fueron los que menos contribuyeron con su formación, incluso, los valores MIR de ambos compuestos fueron negativos, lo que sugiere la destrucción del mismo.

Tabla XXVIII. Potencial de formación de ozono de los compuestos del gas de calibración en la temporada seca fría.

| No. | Fórmula | Posible nombre | Concentración (ppb) | MIR | Potencial de formación de ozono (ppb) |
|-----|--|------------------|---------------------|--------------------|---------------------------------------|
| 1° | C ₅ H ₈ | Isopreno | 3.20 | 10.61 | 33.95 |
| 2° | C ₇ H ₈ | Tolueno | 5.05 | 4.00 | 20.20 |
| 3° | C ₄ H ₆ O | Metacroleína/MVK | 0.62 | 7.83 (6.01 – 9.65) | 4.85 (3.73 – 5.98) |
| 4° | C ₆ H ₆ | Benceno | 1.58 | 0.720 | 1.14 |
| 5° | C ₈ H ₂₄ O ₄ Si ₄ | D4-siloxano | 0.02 | -0.058 | -0.001 |
| 6° | C ₁₀ H ₃₀ O ₅ Si ₅ | D5-siloxano | 0.09 | -0.069 | -0.006 |
| | | | | Total | 60.133 |

Tabla XXIX. Potencial de formación de ozono de los compuestos del gas de calibración en la temporada seca cálida.

| No. | Fórmula | Posible nombre | Concentración (ppb) | MIR | Potencial de formación de ozono (ppb) |
|-----|--|------------------|---------------------|--------------------|---------------------------------------|
| 1° | C ₅ H ₈ | Isopreno | 1.35 | 10.61 | 14.32 |
| 2° | C ₇ H ₈ | Tolueno | 2.24 | 4.00 | 8.96 |
| 3° | C ₄ H ₆ O | Metacroleína/MVK | 0.45 | 7.83 (6.01 – 9.65) | 3.52 (2.70 – 4.34) |
| 4° | C ₆ H ₆ | Benceno | 0.58 | 0.72 | 0.42 |
| 5° | C ₁₀ H ₃₀ O ₅ Si ₅ | D5-siloxano | 0.01 | -0.069 | -0.001 |
| | | | | Total | 27.219 |

Las tablas XXVIII y XXIX sugieren que los COVs biogénicos contribuyen más a la PFO que los antropogénicos. Este comportamiento del isopreno como precursor de ozono fue reportado por Akther *et al.* (2023), durante un evento de contingencia ambiental por ozono en la Ciudad de México durante 2016.

9. Conclusiones

El presente estudio determinó COVs en el aire ambiente de forma continua por PTR-ToF-MS (Proton Transfer Reaction – Time of Flight – Mass Spectrometer) en un sitio receptor de contaminantes al sur del Área Metropolitana de la Ciudad de México, en dos temporadas: seca fría (12 al 18 de diciembre, 2021) y seca cálida (6 al 15 de abril, 2022). Se cuantificaron 12 COVs y estimaron 54 COVs. De los COVs cuantificados, la acetona/propanal fue la más abundante en ambas temporadas, seguida del tolueno, isopreno y benceno. Sugiriendo emisiones importantes de combustión incompleta de gasolina por vehículos y emisiones biogénicas, así como formación secundaria. Todos los compuestos mostraron variación horaria en ambas temporadas, excepto en diciembre para isopreno y alcohol de monoterpenos. Se observaron diferencias significativas en las concentraciones de COVs entre ambas temporadas, siendo más abundantes en diciembre que en abril. Probablemente por la menor altura de la capa de mezcla en diciembre, que incrementa la abundancia de los COVs. Las concentraciones de los COVs cuantificados se encontraron en el intervalo de lo descrito en otros estudios, excepto el alcohol de monoterpenos, que tuvo una concentración dos órdenes de magnitud mayor a lo reportado en la literatura.

En el modo de ionización por transferencia de protones (PTR, en inglés), se detectaron 292 masas en la temporada seca fría, durante el periodo diurno y 275 en el nocturno. Mientras que en la temporada seca cálida se encontraron 338 masas en el diurno y 333 en el nocturno. Se observó un predominio de los compuestos oxigenados ($C_xH_yO_z$), con mayor contribución nominal de los COVs con 1 y 2 oxígenos (C_xH_yO y $C_xH_yO_2$). En PTR no se detectan COVs menos afines que el agua, por ello, los alcanos no fueron identificados.

Se estimaron las concentraciones de 54 COVs comúnmente reportados en la literatura, y se encontró que los más abundantes fueron acetona/propanal (C_3H_6O), tolueno (C_7H_8), ácido acético ($C_2H_4O_2$), ácido fórmico (CH_2O_2), 1,3-butadieno (o fragmento de alquilo, C_4H_6), buteno (o fragmento de butanol, C_4H_8), carbonilos saturados de cuatro carbonos (p.ej. butanal, C_4H_8O), benceno (C_6H_6), fenol (C_6H_6O), y compuestos aromáticos de 8 carbonos (C_8H_{10}). Algunos compuestos presentaron un perfil de emisión primaria (buteno/fragmento de butanol, benceno, tolueno y compuestos aromáticos de 8 carbonos), asociados a la quema de combustibles fósiles. Otros mostraron un perfil de formación secundaria (fragmento de PAN, ácidos fórmico y acético) y otros con perfiles de transporte (acetona/propanal, 1,3-butadieno/fragmento de alquilo y carbonilos saturados de cuatro carbonos, p.ej. butanal).

Las principales fuentes de emisión fueron, 1. Quema de combustibles fósiles y biogénicos, 2. Fotooxidación, 3. Uso de productos de cuidado personal, 4. Quema de biomasa, 5. Fermentación/descomposición de materia orgánica y 6. Fuentes industriales. Su origen fue

función de la temporada y periodo de observación. Se evidenció la formación de ozono y $C_2H_4O_3$ (fragmento de PAN), así como la disminución de la concentración de estireno, C9 y C10 aromáticos y monoterpenos, posterior a la incidencia de la radiación y aumento de la temperatura.

La cuantificación de los COVs mediante el PTR-ToF-MS, basada en estándares de calibración, es el mejor método para conocer su concentración en el aire. Mientras que la estimación a partir de una constante de protonación es una buena alternativa para aproximarse a la concentración. Este último da información detallada sobre la fuente de emisión, origen y procesos de formación sin tratamiento de la muestra, requerida en otras técnicas como la cromatografía de gases.

De los COVs cuantificados, los que más contribuyeron al potencial formación de ozono fueron isopreno y tolueno, mientras que los de menor impacto fueron D4-siloxano y D5-siloxano.

El PTR-ToF-MS es una poderosa herramienta para el análisis COVs en forma continua, es ultrasensible (desde ppt), rápida (desde milisegundos), no requiere tratamiento de la muestra, maximiza la eficiencia en la medición, es selectivo y capaz de hacer análisis no dirigidos. Este estudio es el primero en México que aplica esta novedosa tecnología para el análisis de COVs en el aire.

10. Recomendaciones

- Se recomienda profundizar en el decaimiento de los COVs después del máximo observado en la mañana, para comprender si el fenómeno dominante es por foto descomposición por la radiación incidente, dilución por el aumento de la capa de mezcla, o evaporación por el incremento de la temperatura.
- Se recomienda detallar y en su caso, descartar los fragmentos combinados con las masas de los COVs presentes en el aire. Para ello, se sugiere correlacionar todas las masas y aplicar análisis multivariados para descartar o confirmar COVs parentales.
- Se recomienda incluir más estándares de calibración para minimizar la incertidumbre en el cuantitativo.
- Se recomienda combinar el modo de ionización por transferencia de protón con la de abstracción de hidruros, así como la inclusión de otros agentes ionizantes para incrementar la especificidad y corroborar la identificación de las especies encontradas.

11. Referencias

- Akther T., Rappenglueck B., Osibanjo O., Retama A., Rivera-Hernández O. (2023). Ozone precursors and boundary layer meteorology before and during a severe ozone episode in Mexico city. *Chemosphere* 318, 137978.
- Amador-Muñoz O., Martínez-Domínguez Y.M., Reyes-Gutiérrez J.A., Franco-Hernández A.I. (2020). Especiación química horaria de aerosoles orgánicos atmosféricos. Caso de estudio: Análisis de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos en PM_{2.5}. Resultados de la campaña EQAA1, 2018. En: Informe de la Calidad del Aire 2018. Secretaría de Medio Ambiente del Gobierno de la Ciudad de México. Cap 6., Pp. 117-132. ISBN 9789283212324 <http://www.aire.cdmx.gob.mx/descargas/publicaciones/informe-anual-calidad-del-aire-2018.pdf>
- Amin H. (2012). Speciation studies for biogenic volatile organic compounds and secondary organic aerosol generated by ozonolysis of volatile organic compound mixtures. *Dissertations*. Paper 528.
- Arriaga-Colina J.L., West J., Sosa G., Escalona S.S., Ordúñez R.M., Cervantes A.D.M. (2004). Measurements of VOCs in Mexico City (1992–2001) and evaluation of VOCs and CO in the emissions inventory. *Atmospheric Environment* 38, 2523–2533.
- Atkinson R. (2000). Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x. *Atmospheric Environment* 34, 2063-2101.
- Baasandorj M., Millet D.B., Hu L., Mitroo D., Williams B.J. (2015). Measuring acetic and formic acid by proton-transfer-reaction mass spectrometry: sensitivity, humidity dependence, and quantifying interferences. *Atmospheric Measurement Techniques* 8, 1303–1321.
- Bartlett M.S. (1950). Tests of significance in factor analysis. *British Journal of Psychology* 3, 77–85.
- Bono R., Scursatone E., Schilirò T., Gilli G. (2003). Ambient air levels and occupational exposure to benzene, toluene, and xylenes in northwestern Italy. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A* 66, 519–531
- Bonyadi Z., Arfaenia H., Ramavandi B., Omidvar M., Asadi R. (2020). Quantification of mortality and morbidity attributed to the ambient air criteria pollutants in Shiraz city, Iran. *Chemosphere* 257, 127233.
- Borbon A., Gilman J.B., Kuster W.C., Grand N., Chevaillier S., Colomb A., Dolgorouky C., Gros V., Lopez M., Sarda-Esteve R., Holloway J., Stutz J., Petetin H., McKeen S., Beekmann M., Warneke C., Parrish D.D., de Gouw J.A. (2013). Emission ratios of anthropogenic volatile organic compounds in northern mid-latitude megacities: Observations versus emission inventories in Los Angeles and Paris. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 118, 2041-2057.
- Brilli F., Gioli B., Ciccioli P., Zona D., Loreto F., Janssens I.A., Ceulemans R. (2014). Proton Transfer Reaction Time-of-Flight Mass Spectrometric (PTR-TOF-MS) determination of volatile organic compounds (VOCs) emitted from a biomass fire developed under stable nocturnal conditions. *Atmospheric Environment* 97, 54-67.
- Brook R.D., Franklin B., Cascio W., Hong Y., Howard G., Lipsett M., Luepker R., Mittleman M., Samet J., Smith Jr. S.C., Tager I. (2004). Air pollution and cardiovascular disease: a statement for healthcare professionals from the Expert Panel on Population and Prevention Science of the American Heart Association. *Circulation* 109(21), 2655–2671.

- Bryant D., Nelson B., Swift S., Budisulistiorini S., Drysdale W., Vaughan A., Newland M., Hopkins J., Cash J., Langford B., Nemitz E., Acton W., Hewitt C., Mandal T., Gurjar B., Shivani, Gadi R., Lee J., Rickard A., Hamilton J. (2023). Biogenic and anthropogenic sources of isoprene and monoterpenes and their secondary organic aerosol in Delhi, India. *Atmospheric Chemistry and Physics* 23, 61–83.
- Carslaw D. C., Beevers S. D. (2013). Characterising and understanding emission sources using bivariate polar plots and k-means clustering. *Environmental Modelling and Software* 40, 325-239.
- Carslaw D.C., Ropkins K. (2012). Openair—An R Package for Air Quality Data Analysis. *Environmental Modelling and Software* 27-28, 52-61.
- Carter W.P.L. (1994). Development of Ozone Reactivity Scales for Volatile Organic Compounds. *Air & Waste* 44(7), 881-899.
- Carter W.P.L. (2010). Updated maximum incremental reactivity scale and hydrocarbon bin reactivities for regulatory applications. *California Air Resources Board Contract* 07-339.
- Cheremisinoff N. (2003). *Industrial Solvents Handbook, Revised and Expanded* (2nd ed.). CRC Press.
- Coggon M., Lim C., Koss A., Sekimoto K., Yuan B., Gilman J., Hagan D., Selimovic V., Zarzana K., Brown S., Roberts J., Müller M., Yokelson R., Wisthaler A., Krechmer J., Jimenez J., Cappa C., Kroll J., de Gouw J., Warneke C. (2019). OH chemistry of non-methane organic gases (NMOGs) emitted from laboratory and ambient biomass burning smoke: evaluating the influence of furans and oxygenated aromatics on ozone and secondary NMOG formation. *Atmospheric Chemistry and Physics* 19, 14875–14899.
- Cotter R.J. (1989). Time-of-Flight Mass Spectrometry: An Increasing Role in the Life Sciences. *Biomedical and Environmental Mass Spectrometry* 18, 513-532.
- Curren K., Dann T., Wang D. (2006). Ambient air 1,3-butadiene concentrations in Canada (1995–2003): seasonal, day of week variations, trends, and source influences. *Atmospheric Environment* 40, 170–181.
- Darnell K.R., Lloyd A.C., Winer A.M., Pitts Jr. J.N. (1976). Reactivity scale for atmospheric hydrocarbons based on reaction with hydroxyl radical. *Environmental Science and Technology* 10, 692–696.
- De Gouw J., Warneke C., Karl T., Eerdekens G., Van der Veen C., Fall R. (2003). Sensitivity and specificity of atmospheric trace gas detection by proton-transfer-reaction mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry* 223–224, 365–382.
- Dearden A.C. (2023). Multi-Day Evolution of Organic Aerosol Mass and Composition from Biomass Burning Emissions. [Tesis de maestría, Colorado State University].
- Debevec C., Sauvage S., Gros V., Sellegri K., Sciare J., Pikridas M., Stavroulas I., Leonardis T., Gaudion V., Depelchin L., Fronval I., Sarda-Esteve R., Baisnée D., Bonsang B., Savvides C., Vrekoussis M., Locoge N. (2018). Driving parameters of biogenic volatile organic compounds and consequences on new particle formation observed at an eastern Mediterranean background site. *Atmospheric Chemistry and Physics* 18(19), 14297–14325.

- Dolgorouky C., Gros V., Sarda-Esteve R., Sinha V., Williams J., Marchand N., Sauvage S., Poulain L., Sciare J., Bonsang B. (2012). Total OH reactivity measurements in Paris during the 2010 MEGAPOLI winter campaign. *Atmospheric Chemistry and Physics* 12, 9593-9612.
- Dollard G.J., Dore C.J., Jenkin M.E. (2001). Ambient concentrations of 1,3-butadiene in the UK. *Chemico-Biological Interactions* 135–136, 177–206.
- Dominguez-Taylor P., Ruiz-Suarez L.G., Rosas-Perez I., Hernández-Solis J.M., Steinbrecher R. (2007). Monoterpene and isoprene emissions from typical tree species in forests around Mexico City. *Atmospheric Environment* 41, 2780–2790.
- Ellis A.M., Mayhew C.A. (2013). *Proton transfer reaction mass spectrometry: principles and applications*. John Wiley & Sons.
- Esquivel-Hernández G., Madrigal-Carballo S., Alfaro-Solís R., Sibaja-Brenes J.P., Valdés-González J. (2011). First Measurements of Biogenic Hydrocarbons in Air in a Tropical Cloudy Forest, Monteverde, Costa Rica. *Journal of Chemistry and Chemical Engineering* 5, 1097-1106.
- Fabris A., Biasioli F., Granitto P.M., Aprea E., Cappellin L., Schuhfried E., Soukoulis C., Märk T.D., Gasperi F., Endrizzi I. (2010). PTR-TOF-MS and data-mining methods for rapid characterisation of agro-industrial samples: influence of milk storage conditions on the volatile compounds profile of Trentingrana cheese. *Journal of Mass Spectrometry* 45, 1065–1074.
- Fehsenfeld F., Calvert J., Fall R., Goldan P., Guenther A., Hewitt C.N., Lamb B., Liu S., Trainer M., Westberg H., Zimmerman P. (1992). Emissions of volatile organic compounds from vegetation and the implications for atmospheric chemistry. *Global Biogeochemical Cycles* 6(4), 389-430.
- Finlayson-Pitts B.J. y Pitts Jr. J.N. (2000). *Chemistry of the upper and lower atmosphere: theory, experiments, and applications*. Academic Press, United States of America.
- Garzón J.P., Huertas J.I., Magaña M., Huertas M.E., Cárdenas B., Watanabe T., Maeda T., Wakamatsu S., Blanco S. (2015). Volatile organic compounds in the atmosphere of Mexico City. *Atmospheric Environment* 119, 415–429.
- Gibbs J.E.M. (2019). Essential oils, asthma, thunderstorms, and plant gases: a prospective study of respiratory response to ambient biogenic volatile organic compounds (BVOCs). *Journal of Asthma and Allergy* 12, 169–182.
- Gilman J.B., Lerner B.M., Kuster W.C., Goldan P.D., Warneke C., Veres P.R., Roberts J.M., de Gouw J.A., Burling I.R., Yokelson R.J. (2015). Biomass burning emissions and potential air quality impacts of volatile organic compounds and other trace gases from fuels common in the US. *Atmospheric Chemistry and Physics* 15, 13915-13938.
- Gkatzelis G.I., Coggon M.M., McDonald B.C., Peischl J., Aikin K.C., Gilman J.B., Trainer M., Warneke C. (2021). Identifying Volatile Chemical Product Tracer Compounds in U.S. Cities. *Environmental Science and Technology* 55(1), 188-199.
- Goldstein A.H., Schade G.W. (2000). Quantifying biogenic and anthropogenic contributions to acetone mixing ratios in a rural environment. *Atmospheric Environment* 34(29-30), 4997-5006.

- Guo T., Cheng G., Tan G., Xu L., Huang Z., Cheng P., Zhou Z. (2021). Real-time analysis of intermediate products from non-thermal plasma degradation of ethyl acetate in air using PTR-MS: Performance evaluation and mechanism study. *Chemosphere* 264(1), 128430.
- Hallquist M., Wenger J.C., Baltensperger U., Rudich Y., Simpson D., Claeys M., Dommen J., Donahue N.M., George C., Goldstein A.H., Hamilton J.F., Herrmann H., Hoffmann T., Iinuma Y., Jang M., Jenkin M.E., Jimenez J.L., Kiendler-Scharr A., Maenhaut W., McFiggans G., Mentel T.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.
- Han C., Liu R., Luo H., Li G., Ma S., Chen J., An T. (2019). Pollution profiles of volatile organic compounds from different urban functional areas in Guangzhou China based on GC/MS and PTR-TOF-MS: Atmospheric environmental implications. *Atmospheric Environment* 214, 116843.
- Hastie D.R., Gray J., Langford V.S., Maclagan R.G.A.R., Milligan D.B., McEwan M.J. (2010). Real-time measurement of peroxyacetyl nitrate using selected ion flow tube mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 24, 343–348.
- Hatanaka A., Harada T. (1973). Formation of cis-3-hexenal, trans-2-hexenal and cis-3-hexenol in macerated *Thea sinensis* leaves. *Phytochemistry* 12(10), 2341-2346.
- Health and Safety Laboratory. (2000). 96 Volatile organic compounds in air. *Health and Safety Executive*, pp. 24.
- Healy R.M., Sofowote U.M., Wang J.M., Chen Q., Todd A. (2022). Spatially Resolved Source Apportionment of Industrial VOCs Using a Mobile Monitoring Platform. *Atmosphere* 13, 1722.
- Horii Y., Kannan K. (2008). Survey of Organosilicone Compounds, Including Cyclic and Linear Siloxanes, in Personal-Care and Household Products. *Archives of environmental contamination and toxicology* 55, 701–710.
- Hu X., Yang G., Liu Y., Lu Y., Wang Y., Chen H., Chen J., Wang L. (2022). Atmospheric gaseous organic acids in winter in a rural site of the North China Plain. *Journal of environmental sciences* 113, 190–203.
- Huang G., Brook R., Crippa M., Janssens-Maenhout G., Schieberle C., Dore C., Guizzardi D., Muntean M., Schaaf E., Friedrich R. (2017). Speciation of anthropogenic emissions of non-methane volatile organic compounds: a global gridded data set for 1970–2012. *Atmospheric Chemistry and Physics* 17(12), 7683–7701.
- Huang H., Wang Z., Guo J., Wang C., Zhang X. (2022) Composition, seasonal variation and sources attribution of volatile organic compounds in urban air in southwestern china. *Urban Climate* 45, 101241.
- Huo Y., Guo Z., Liu Y., Wu D., Ding X., Zhao Z., Wu M., Wang L., Feng Y., Chen Y., Wang S., Li Q., Chen J. (2021). Addressing unresolved complex mixture of I/SVOCs emitted from incomplete combustion of solid fuels by nontarget analysis. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 126, e2021JD035835.
- INEGI. (2023). *Espacio y Datos de México*. Instituto Nacional de Estadística y Geografía. <https://www.inegi.org.mx/app/mapa/espacioydatos/default.aspx>

- Jaimes-López J.L., González-Ávalos E., Ramírez-Garnica M.A. (2015). Derivation of volatile organic compounds surrogate for the maximum incremental ozone reactivity in Mexico City Metropolitan Area. *Revista internacional de contaminación ambiental* 31(1) 63-77.
- Jaoui M., Kamens R.M. (2003). Gaseous and Particulate Oxidation Products Analysis of a Mixture of α -pinene + β -pinene/O₃/Air in the Absence of Light and α -pinene + β -pinene/NO_x/Air in the Presence of Natural Sunlight. *Journal of Atmospheric Chemistry* 44, 259-297.
- Jordan A., Haidacher S., Hanel G., Hartungen E., Märk L., Seehauser H., Schottkowsky R., Sulzer P., Märk T.D. (2009). A high resolution and high sensitivity proton-transfer-reaction time-of-flight mass spectrometer (PTR-TOF-MS). *International Journal of Mass Spectrometry* 286(2-3), 122–128.
- Kaiser H. F. (1974). An index of factorial simplicity. *Psychometrika* 39(1), 31–36.
- Karimi G., Vahabzadeh M. (2014). Butyric acid. *Encyclopedia of Toxicology (Third Edition)*, volume 1, 368-370.
- Katsouyanni K., Gryparis A., Samoli E. (2011). Short-Term Effects of Air Pollution on Health. En Nriagu J.O. (Ed.), *Encyclopedia of Environmental Health* (51-60). Elsevier B.V.
- Kesselmeier J., Staudt M. (1999). Biogenic Volatile Organic Compounds (VOC): An Overview on Emission, Physiology and Ecology. *Journal of Atmospheric Chemistry* 33, 23-88.
- Khare P., Kumar N., Kumari K.M., Srivastava S.S. (1999). Atmospheric formic and acetic acids: An overview. *Geophysics* 37(2), 227–248.
- Khoder M.I. (2007). Ambient levels of volatile organic compounds in the atmosphere of Greater Cairo. *Atmospheric Environment* 41(3), 554-566.
- Koppmann R. (2007). *Volatile organic compounds in the atmosphere* (1st ed.). Blackwell Publishing, Oxford, UK.
- Koss A.R., Sekimoto K., Gilman J.B., Selimovic V., Coggon M.M., Zarzana K.J., Yuan B., Lerner B.M., Brown S.S., Jimenez J.L., Krechmer J., Roberts J.M., Warneke C., Yokelson R.J., de Gouw J. (2018). Non-methane organic gas emissions from biomass burning: identification, quantification, and emission factors from PTR-ToF during the FIREX 2016 laboratory experiment. *Atmospheric Chemistry and Physics* 18, 3299-3319.
- Krechmer J., Lopez-Hilfiker F., Koss A., Hutterli M., Stoermer C., Deming B., Kimmel J., Warneke C., Holzinger R., Jayne J., Worsnop D., Fuhrer K., Gonin M., de Gouw J. (2018). Evaluation of a New Reagent-Ion Source and Focusing Ion-Molecule Reactor for use in Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry* 90(20), 12011-12018.
- Lal S., Naja M., Subbaraya B.H. (2000). Seasonal variations in surface ozone and its precursors over an urban site in India. *Atmospheric Environment* 34, 2713-2724.
- Laowagul W., Yoshizumi K. (2008). Characterization of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylene concentrations in the ambient atmosphere of Tokyo, Japan. *Seikatsu Eisei (Journal of Urban Living and Health Association)* 52(5), 290-299.

- Levy H. (1971). Normal atmosphere: Large radical and formaldehyde concentrations predicted. *Science* 173(3992), 141-143.
- Li H., Canagaratna M., Riva M., Rantala P., Zhang Y., Thomas S., Heikkinen L., Flaud P., Villenave E., Perraudin E., Worsnop D., Kulmala M., Ehn M., Bianchi F. (2021). Atmospheric organic vapors in two European pine forests measured by a Vocus PTR-TOF: insights into monoterpene and sesquiterpene oxidation processes. *Atmospheric Chemistry and Physics* 21, 4123–4147.
- Li H., Riva M., Rantala P., Heikkinen L., Daellenbach K., Krechmer J.E., Flaud P.M., Worsnop D., Kulmala M., Villenave E., Perraudin E., Ehn M., Bianchi F. (2020). Terpenes and their oxidation products in the French Landes forest: insights from Vocus PTR-TOF measurements. *Atmospheric Chemistry and Physics* 20(4), 1941–1959.
- Li J., Deng S., Li G., Lu Z., Song H., Gao J., Sun Z., Xu K. (2022). VOCs characteristics and their ozone and SOA formation potentials in autumn and winter at Weinan, China. *Environmental Research* 203, 111821.
- Li K., Li J., Tong S., Wang W., Huang R.J., Ge M. (2019). Characteristics of wintertime VOCs in suburban and urban Beijing: concentrations, emission ratios, and festival effects. *Atmospheric Chemistry and Physics* 19, 8021-8036.
- Li Q., Han Y., Huang D., Zhou J., Che H., Zhang L., Lu K., Yang F., Chen Y. (2023). Springtime reactive volatile organic compounds (VOCs) and impacts on ozone in urban areas of Yunnan-Guizhou plateau, China: A PTR-TOF-MS study. *Atmospheric Environment* 307, 119800.
- Liang Q., Bao X., Sun Q., Zhang Q., Zou X., Huang C., Shen C., Chu Y. (2020). Imaging VOC distribution in cities and tracing VOC emission sources with a novel mobile proton transfer reaction mass spectrometer. *Environmental Pollution* 265, 114628.
- Liang Y. (2022). *Emissions of Particulate Matter and Volatile Organic Compounds from Wildfires and their Air Quality Impacts*. University of California, Berkeley.
- Liggio J., Moussa S., Wentzell J., Darlington A., Liu P., Leithead A., Hayden K., O'Brien J., Mittermeier R., Staebler R., Wolde M., Li S. (2017). Understanding the Primary Emissions and Secondary Formation of Gaseous Organic Acids in the Oil Sands Region of Alberta, Canada. *Atmospheric Chemistry and Physics* 17, 8411–8427.
- Lindfors V., Laurila T. (2000). Biogenic volatile organic compound (VOC) emissions from forests in Finland. *Boreal Environment Research* 5(2), 95-113.
- Ling Z., He Z., Wang Z., Shao M., Wang X. (2019). Sources of methacrolein and methyl vinyl ketone and their contributions to methylglyoxal and formaldehyde at a receptor site in Pearl River Delta. *Journal of Environmental Sciences* 79, 1-10.
- Liu Y., Misztal P., Xiong J., Tian Y., Arata C., Weber R., Nazaroff W., Goldstein A. (2019). Characterizing sources and emissions of volatile organic compounds in a northern California residence using space- and time-resolved measurements. *Indoor Air* 29, 630–644.
- Lonneman W.A., Bufalini J.J., Seila R.L. (1976). PAN and oxidant measurement in ambient atmospheres. *Environmental Science and Technology* 10(4), 374-380.

- Magaña-Reyes M., Hernández-Flores A.L., González-Vargas S., Cárdenas-González B. (2015). Evaluación de Compuestos Orgánicos Volátiles en la Zona Metropolitana del Valle de México. Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático. *INECC* 52(5000), 1-74.
- Maji S., Beig G., Yadav R. (2020). Winter VOCs and OVOCs measured with PTR-MS at an urban site of India: Role of emissions, meteorology and photochemical sources. *Environmental Pollution* 258, 113651.
- Martínez J. (2022). Cómo dar cumplimiento a la regulación de límites máximos permisibles de contenido de compuestos orgánicos volátiles (COV). *Aerosol la Revista* 123, 14-20.
- McCulloch R., Herr A., Dacey J., Tortell P. (2020). Application of purge and trap-atmospheric pressure chemical ionization-tandem mass spectrometry for the determination of dimethyl sulfide in seawater. *Limnology and Oceanography: Methods* 18, 547-559.
- Mellouki A., Le Bras G., Sidebottom H. (2003). Kinetics and Mechanisms of the Oxidation of Oxygenated Organic Compounds in the Gas Phase. *Chemical Reviews* 103(12), 5077-5096.
- Mellouki A., Wallington T.J., Chen J. (2015). Atmospheric Chemistry of Oxygenated Volatile Organic Compounds: Impacts on Air Quality and Climate. *Chemical Reviews* 115(10), 3984–4014.
- Menchaca-Torre H.L., Mercado-Hernández R., Mendoza-Domínguez A. (2015). Diurnal and seasonal variation of volatile organic compounds in the atmosphere of Monterrey, Mexico. *Atmospheric Pollution Research* 6(6), 1073-1081.
- Miller L., Xu X., Wheeler A., Atari D.O., Grgicak-Mannion A., Luginaah I. (2011). Spatial Variability and Application of Ratios between BTEX in Two Canadian Cities. *The Scientific World Journal* 11, 2536-2549.
- Miller M. (2020). Oxidative stress and the cardiovascular effects of air pollution. *Free Radical Biology and Medicine* 151, 69-87.
- Molina L.T., Kolb C.E., de Foy B., Lamb B.K., Brune W.H., Jimenez J.L., Ramos-Villegas R., Sarmiento J., Paramo-Figueroa V.H., Cardenas B., Gutierrez-Avedoy V., Molina M.J. (2007). Air quality in North America's most populous city – overview of the MCMA-2003 campaign. *Atmospheric Chemistry and Physics* 7(10), 2447–2473.
- Molina L.T., Madronich S., Gaffney J.S., Apel E., de Foy B., Fast J., Ferrare R., Herndon S., Jimenez J.L., Lamb B., Osornio-Vargas A.R., Russell P., Schauer J.J., Stevens P.S., Volkamer R., Zavala M. (2010). An overview of the MILAGRO 2006 Campaign: Mexico City emissions and their transport and transformation. *Atmospheric Chemistry and Physics* 10(18), 8697–8760.
- Molinier B., Arata C., Katz E.F., Lunderberg D.M., Liu Y., Misztal P.K., Nazaroff W.W., Goldstein A.H. (2022). Volatile Methyl Siloxanes and Other Organosilicon Compounds in Residential Air. *Environmental Science and Technology* 56(22), 15427 – 15436.
- Montoya-Aguilera J., Horne J.R., Hinks M.L., Fleming L.T., Perraud V., Lin P., Laskin A., Laskin J., Dabdub D., Nizkorodov S.A. (2017). Secondary organic aerosol from atmospheric photooxidation of indole. *Atmospheric Chemistry and Physics* 17, 11605–11621.

- Mugica V., Vega E., Arriaga J.L., Ruiz M.E. (1998). Determination of Motor Vehicle Profiles for Non-Methane Organic Compounds in the Mexico City Metropolitan Area. *Journal of the Air & Waste Management Association* 48, 1060–1068.
- Mugica-Álvarez V., Magaña-Reyes M., Martínez-Reyes A., Figueroa-Lara J., Blanco-Jiménez S., Goytia-Leal V., Páramo-Figueroa V.H., García-Martínez R. (2020a). Updating Real-World Profiles of Volatile Organic Compounds and Their Reactivity Estimation in Tunnels of Mexico City. *Atmosphere* 11(12), 1339.
- Mugica-Álvarez V., Martínez-Reyes C.A., Santiago-Tello N.M., Martínez-Rodríguez I., Gutiérrez-Arzaluz M., Figueroa-Lara J.J. (2020b). Evaporative volatile organic compounds from gasoline in Mexico City: Characterization and atmospheric reactivity. *Energy Reports* 6, 825-830.
- Müller M., Graus M., Wisthaler A., Hansel A., Metzger A., Dommen J., Baltensperger U. (2012). Analysis of high mass resolution PTR-TOF mass spectra from 1,3,5-trimethylbenzene (TMB) environmental chamber experiments. *Atmospheric Chemistry and Physics* 12, 829-843.
- Murphy C., Allen D. (2005). Hydrocarbon emissions from industrial release events in the Houston-Galveston area and their impact on ozone formation. *Atmospheric Environment* 39, 3785–3798
- Murrells T., Derwent R.G. (2007). Climate change consequences of VOC emission controls. Report for The Department for Environment, Food and Rural Affairs, Welsh Assembly Government, the Scottish Executive and the Department of the Environment for Northern Ireland. *AEA Energy & Environment* 9, 1-19.
- National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). (1978). *Criteria for a Recommended Standard: Occupational Exposure to Ketones*. DHEW (NIOSH) Publication No. 78-173. U.S. Department of Health, Education, and Welfare, NIOSH, Cincinnati.
- Nguyen H.T., Kim K.H., Kim M.Y. (2009). Volatile organic compounds at an urban monitoring station in Korea. *Journal of Hazardous Materials* 161(1), 163–174.
- Noe S., Ciccioli P., Brancaleoni E., Loreto F., Niinemets Ü. (2006). Emissions of monoterpenes linalool and ocimene respond differently to environmental changes due to differences in physico-chemical characteristics. *Atmospheric Environment* 40, 4649–4662.
- NOM-010-STPS-2014. (2014). NORMA Oficial Mexicana NOM-010-STPS-2014, agentes químicos contaminantes del ambiente laboral-Reconocimiento, evaluación y control. Diario Oficial, Secretaría del Trabajo y Previsión Social.
- NOM-020-SSA1-2021. (2020). NORMA Oficial Mexicana NOM-020-SSA1-2021, Salud ambiental. Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente, con respecto al ozono (O₃). Valores normados para la concentración de ozono (O₃) en el aire ambiente, como medida de protección a la salud de la población. Diario Oficial, Secretaría de Salud.
- NOM-021-SSA1-2021. (2020). NORMA Oficial Mexicana NOM-021-SSA1-2021, Salud ambiental. Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente, con respecto al monóxido de carbono (CO). Valores normados para la concentración de monóxido de carbono (CO) en el aire ambiente, como medida de protección a la salud de la población. Diario Oficial, Secretaría de Salud.

NOM-022-SSA1-2019. (2018). NORMA Oficial Mexicana NOM-022-SSA1-2019, Salud ambiental. Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente, con respecto al dióxido de azufre (SO₂). Valores normados para la concentración de dióxido de azufre (SO₂) en el aire ambiente, como medida de protección a la salud de la población. Diario Oficial, Secretaría de Salud.

NOM-023-SSA1-2021. (2020). NORMA Oficial Mexicana NOM-023-SSA1-2021, Salud ambiental. Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente, con respecto al dióxido de nitrógeno (NO₂). Valores normados para la concentración de dióxido de nitrógeno (NO₂) en el aire ambiente, como medida de protección a la salud de la población. Diario Oficial, Secretaría de Salud.

NOM-025-SSA1-2021. (2020). NORMA Oficial Mexicana NOM-025-SSA1-2021, Salud ambiental. Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente, con respecto a las partículas suspendidas PM₁₀ y PM_{2.5}. Valores normados para la concentración de partículas suspendidas PM₁₀ y PM_{2.5} en el aire ambiente, como medida de protección a la salud de la población. Diario Oficial, Secretaría de Salud.

NOM-026-SSA1-2021. (2020). NORMA Oficial Mexicana NOM-026-SSA1-2021, Salud ambiental. Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente, con respecto al plomo (Pb). Valor normado para la concentración de plomo (Pb) en el aire ambiente, como medida de protección a la salud de la población. Diario Oficial, Secretaría de Salud.

NOM-041-SEMARNAT-2015. (2015). NORMA Oficial Mexicana NOM-041-SEMARNAT-2015, que establece los límites máximos permisibles de emisión de gases contaminantes provenientes del escape de los vehículos automotores en circulación que usan gasolina como combustible. Diario Oficial, Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales.

NOM-042-SEMARNAT-2003. (2005). NORMA Oficial Mexicana NOM-042-SEMARNAT-2003, que establece los límites máximos permisibles de emisión de hidrocarburos totales o no metano, monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno y partículas provenientes del escape de los vehículos automotores nuevos cuyo peso bruto vehicular no exceda los 3,857 kilogramos, que usan gasolina, gas licuado de petróleo, gas natural y diesel, así como de las emisiones de hidrocarburos evaporativos provenientes del sistema de combustible de dichos vehículos. Diario Oficial, Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales.

NOM-050-SEMARNAT-2018. (2018). NORMA Oficial Mexicana NOM-050-SEMARNAT-2018, que establece los límites máximos permisibles de emisión de gases contaminantes provenientes del escape de los vehículos automotores en circulación que usan gas licuado de petróleo, gas natural u otros combustibles alternos. Diario Oficial, Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales.

NOM-121-SEMARNAT-1997. (1998). NORMA Oficial Mexicana NOM-121-SEMARNAT-1997, que establece los límites máximos permisibles de emisión a la atmósfera de compuestos orgánicos volátiles (COVs) provenientes de las operaciones de recubrimiento de carrocerías nuevas en planta de automóviles, unidades de uso múltiple, de pasajeros y utilitarios; carga y camiones ligeros, así como el método para calcular sus emisiones. Diario Oficial, Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales.

NOM-123-SEMARNAT-1998. (2003). NORMA Oficial Mexicana NOM-123-SEMARNAT-1998, que establece el contenido máximo permisible de compuestos orgánicos volátiles (COVs), en la fabricación de pinturas de secado

al aire base disolvente para uso doméstico y los procedimientos para la determinación del contenido de los mismos en pinturas y recubrimientos. Diario Oficial, Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales.

- Pagonis D., Sekimoto K., de Gouw J. (2019). A Library of Proton-Transfer Reactions of H₃O⁺ Ions Used for Trace Gas Detection. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* 30(7), 1330-1335.
- Pandey A., Jain A. (2017). Comparative Analysis of KNN Algorithm using Various Normalization Techniques. *International Journal of Computer Network and Information Security* 9(11), 36-42.
- Papurello D., Schuhfried E., Lanzini A., Romano A., Cappellin L., Märk T.D., Silvestri S., Biasioli F. (2014). Influence of co-vapors on biogas filtration for fuel cells monitored with PTR-MS (Proton Transfer Reaction-Mass Spectrometry). *Fuel Processing Technology* 118, 133-140.
- Parrish D.D., Trainer M., Young V., Goldan P.D., Kuster W.C., Jobson B.T., Fehsenfeld F.C., Lonneman W.A., Zika R.D., Farmer C.T., Riemer D.D., Rodgers M.O. (1998). Internal consistency test for evaluation of measurements of anthropogenic hydrocarbons in the troposphere. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 103(D17), 22339–22359.
- Passant N. (2002). *Speciation of UK Emissions of Non-Methane Volatile Organic Compounds*. AEA Technology, Report No. AEAT/ENV/R/0545 Issue 1.
- Peng Y., Yuan B., Yang S., Wang S., Yang X., Wang W., Li J., Song X., Wu C., Qi J., Zheng E., Ye C., Huang S., Hu W., Song W., Wang X., Wang B., Shao M. (2023). Photolysis frequency of nitrophenols derived from ambient measurements. *Science of the Total Environment* 869, 161810.
- Permar W., Wielgasz C., Jin L., Chen X., Coggon M.M., Garofalo L.A., Gkatzelis G.I., Ketcherside D., Millet D.B., Palm B.B., Peng Q., Robinson M.A., Thornton J.A., Veres P., Warneke C., Yokelson R.J., Fischer E.V., Hu L. (2023). Assessing formic and acetic acid emissions and chemistry in western U.S. wildfire smoke: implications for atmospheric modeling. *Environmental Science: Atmospheres* 3, 97-114.
- R Core Team (2022). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. URL <https://www.R-project.org/>
- Reed N.R., Kwok E.S.C. (2014). Furfural. *Encyclopedia of Toxicology (Third Edition)*. Academic Press, 685-688.
- Reimann S., Lewis A. (2007). Anthropogenic VOCs. En: *Volatile Organic Compounds in the Atmosphere* (Koppman R., Ed.). Blackwell Publishing, 33-81.
- Rentería G. (2009). Museo de las Ingenierías en Ciudad Universitaria. (Tesis de licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México). Repositorio institucional de la Universidad Nacional Autónoma de México: https://tesiumam.dgb.unam.mx/F?func=direct¤t_base=TES01&doc_number=000649408
- Rosado-Reyes C.M., Francisco J.S. (2007). Atmospheric oxidation pathways of propane and its by-products: Acetone, acetaldehyde, and propionaldehyde. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 112, d14310.

- RSU Labsupply. (2017). Bomba de vacío Rocker 300. RSU Labsupply. Disponible en: <http://www.rsulab.mx/pdf/chemker/BombaVacioRocker300.pdf>
- Ruiz-Hernández A., Kuo C.C., Rentero-Garrido P., Tang W.Y., Redon J., Ordovas J.M., Navas-Acien A., Tellez-Plaza M. (2015). Environmental chemicals and DNA methylation in adults: a systematic review of the epidemiologic evidence. *Clinical Epigenetics* 7, 55.
- Sahu L., Tripathi N., Yadav R. (2017). Contribution of biogenic and photochemical sources to ambient VOCs during winter to summer transition at a semi-arid urban site in India. *Environmental Pollution* 229, 595-606.
- Sahu L.K., Saxena P. (2015). High time and mass resolved PTR-TOF-MS measurements of VOCs at an urban site of India during winter: Role of anthropogenic, biomass burning, biogenic and photochemical sources. *Atmospheric Research* 164-165, 84-94.
- Sahu L.K., Yadav R., Pal D. (2016). Source identification of VOCs at an urban site of western India: Effect of marathon events and anthropogenic emissions. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 121, 2416–2433.
- Santos F., Longo K., Guenther A., Kim S., Gu D., Oram D., Forster G., Lee J., Hopkins J., Brito J., Freitas S. (2018). Biomass burning emission disturbances of isoprene oxidation in a tropical forest. *Atmospheric Chemistry and Physics* 18, 12715–12734.
- Sarkar C., Sinha V., Kumar V., Rupakheti M., Panday A., Mahata K., Rupakheti D., Kathayat B., Lawrence M. (2016). Overview of VOC emissions and chemistry from PTR-TOF-MS measurements during the SusKat-ABC campaign: high acetaldehyde, isoprene and isocyanic acid in wintertime air of the Kathmandu Valley. *Atmospheric Chemistry and Physics* 16, 3979–4003.
- Schurenko N., Nurtidinova Z. (2017). Place of Russia in the world market of phenol. *Economics and Modern Management: Theory and Practice* 5, 18–25
- SEDATU. (2015). Secretaría de Desarrollo Agrario, Territorial y Urbano. Atlas de Riesgos Naturales, Delegación Coyoacán, Distrito Federal. *Municipium*, 1-83.
- SEDEMA (2017). Secretaría de Medio Ambiente de la Ciudad de México. Calidad del aire en la Ciudad de México, Informe anual 2016. Dirección General de Gestión de la Calidad del Aire, Dirección de Monitoreo Atmosférico. Ciudad de México.
- SEDEMA. (2021). Secretaría de Medio Ambiente de la Ciudad de México. Inventario de Emisiones de la Zona Metropolitana del Valle de México 2018. Dirección General de Calidad del Aire, Dirección de Proyectos de Calidad del Aire. Ciudad de México.
- SEDEMA. (2023). Secretaría de Medio Ambiente de la Ciudad de México. Calidad del aire en la Ciudad de México, Informe anual 2020. Dirección General de Calidad del Aire, Dirección de Monitoreo de Calidad del Aire.
- Sheng J., Zhao D., Ding D., Li X., Huang M., Gao Y., Quan J., Zhang Q. (2018). Characterizing the level, photochemical reactivity, emission, and source contribution of the volatile organic compounds based on PTR-TOF-MS during winter haze period in Beijing, China. *Atmospheric Research* 212, 54–63.

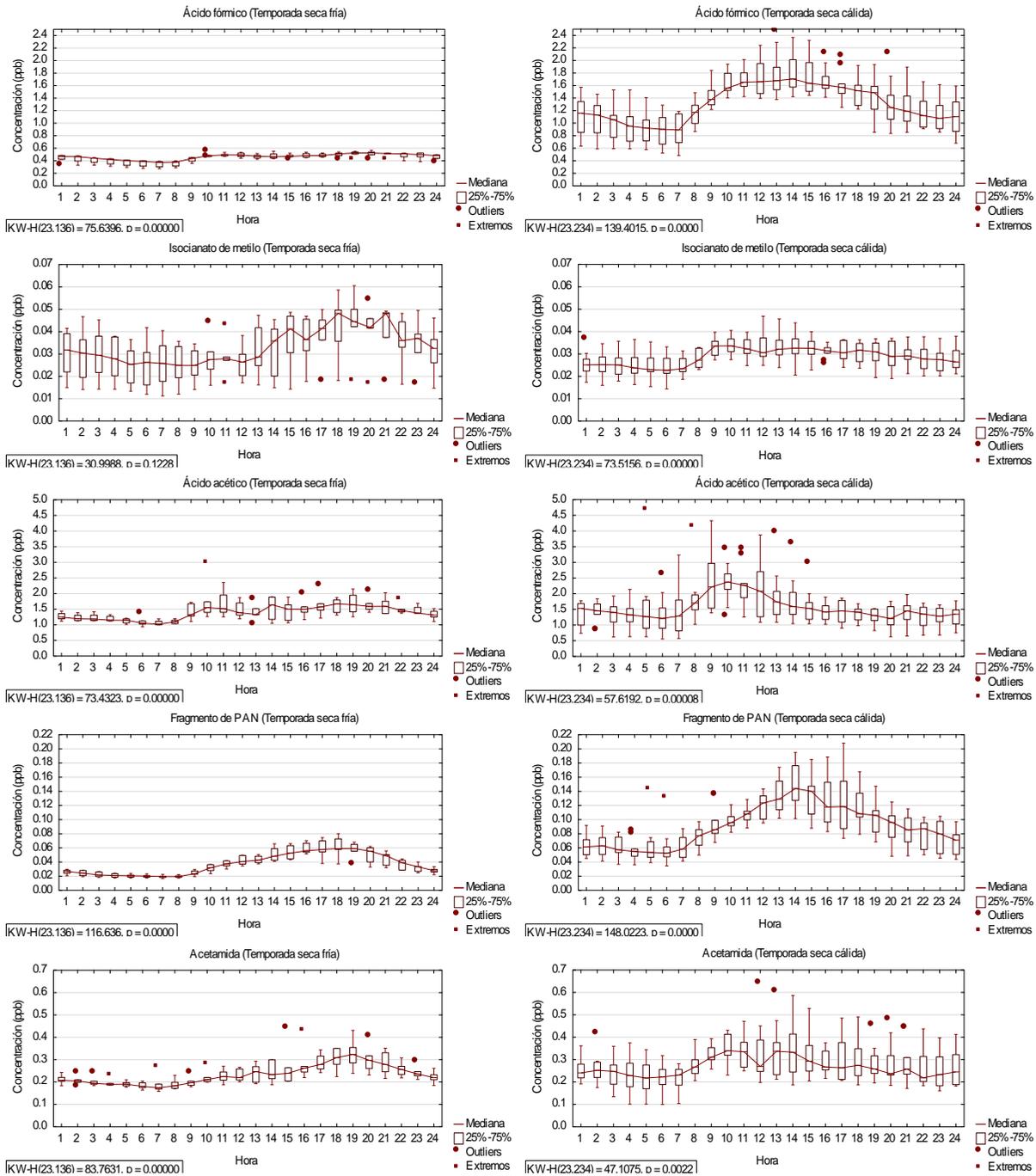
- Singh H.B., O'Hara D., Herlth D., Sachse W., Blake D.R., Bradshaw J.D., Kanakidou M., Crutzen P.J. (1994). Acetone in the atmosphere: Distribution, sources, and sinks. *Journal of Geophysical Research* 99(1), 1805-1819.
- Slade J.H., Knopf D.A. (2013). Heterogeneous OH oxidation of biomass burning organic aerosol surrogate compounds: assessment of volatilisation products and the role of OH concentration on the reactive uptake kinetics. *Physical Chemistry Chemical Physics* 15, 5898
- Solaz J.J. (2001). El ozono atmosférico, ¿benefactor o malhechor?. *Caderno Brasileiro de Ensino de Física* 18(3), 350-363.
- Soni V., Singh P., Shree V., Goel V. (2018). Effects of VOCs on Human Health. En Sharma N., Agarwal A.K., Eastwood P., Gupta T., Singh A.P. (Eds.), *Air Pollution and Control* (pp. 119-142). Springer.
- Stanton N., Tandon N. (2023). How does tropospheric VOC chemistry affect climate? An investigation of preindustrial control simulations using the Community Earth System Model version 2. *Atmospheric Chemistry and Physics* 23(16), 9191-9216.
- Steitz B. (2012). Experimental determination of the partitioning coefficient of nopinone as a marker substance in organic aerosol. *Forschungszentrum Jülich GmbH* 169, pp. 135.
- Stojić A., Stojić S.S., Šoštarić A., Ilić L., Mijić Z., Rajšić S. (2015). Characterization of VOC sources in an urban area based on PTR-MS measurements and receptor modelling. *Environmental Science and Pollution Research* 22, 13137–13152.
- Sturaro A., Rella R., Parvoli G., Ferrara D. (2010). Long-term phenol, cresols and BTEX monitoring in urban air. *Environmental monitoring and assessment* 164, 93–100
- Su L., Patton E.G., de Arellano J.V.G., Guenther A.B., Kaser L., Yuan B., Xiong F., Shepson P.B., Zhang L., Miller D.O., Brune W.H., Baumann K., Edgerton E., Weinheimer A., Misztal P.K., Park J.H., Goldstein A.H., Skog K.M., Keutsch F.N., Mak J.E. (2016). Understanding isoprene photooxidation using observations and modeling over a subtropical forest in the southeastern US. *Atmospheric Chemistry and Physics* 16, 7725-7741.
- Sun S., Yang R., Sun P., Ma C., Chen J. (2017). Kinetics of furfuryl alcohol condensation over acid catalyst for preparing diesel precursor. *Energy* 135, 577-584.
- Tanaka T., Samukawa T. (1996). The source characterization of C8 aromatic hydrocarbons in urban air. *Chemosphere* 33(11), 2291-2302.
- Temkin A., Geller S., Swanson S., Leiba N., Naidenko O., Andrews D. (2023). Volatile organic compounds emitted by conventional and “green” cleaning products in the U.S. market. *Chemosphere* 341, 139570.
- Tran T., Hoang A., Le S., Minh T., Kannan K. (2019). A review of contamination status, emission sources, and human exposure to volatile methyl siloxanes (VMSs) in indoor environments. *Science of The Total Environment* 691, 584-594.
- U.S. Environmental Protection Agency. (1998). 40 CFR Part 59. United States, Washington, D. C.

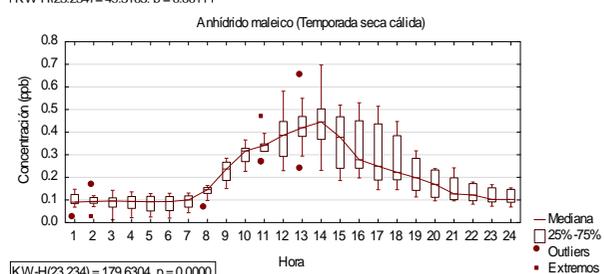
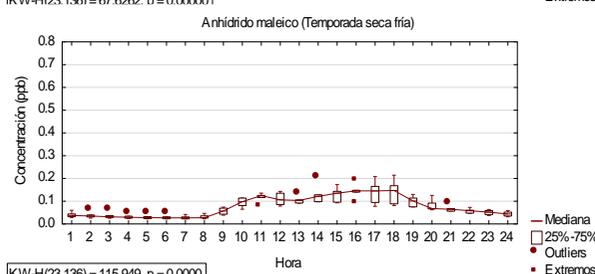
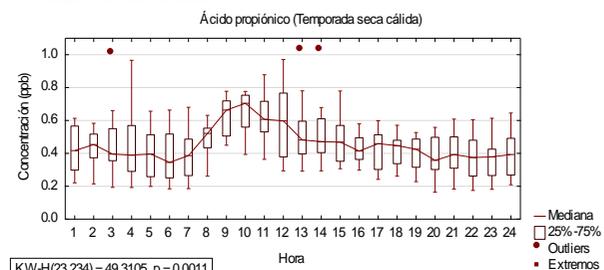
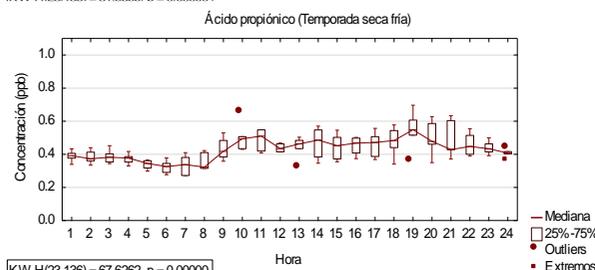
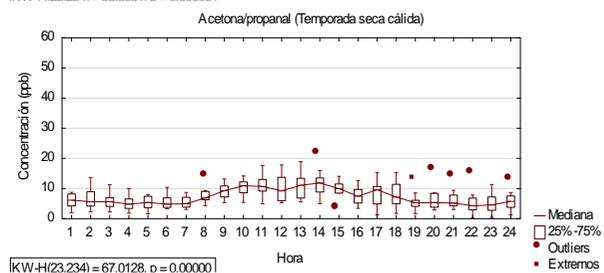
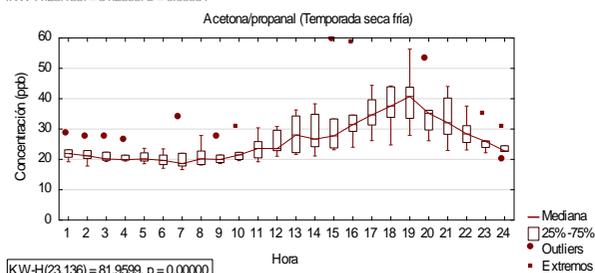
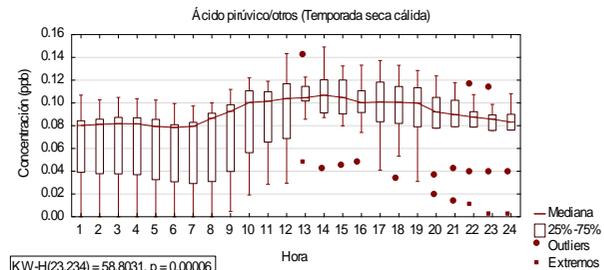
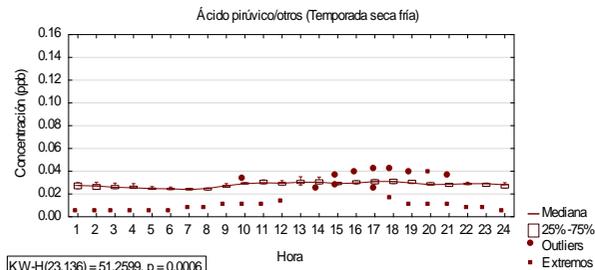
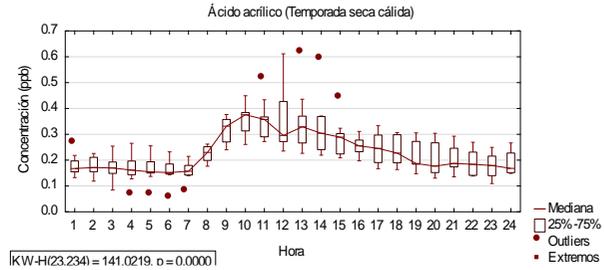
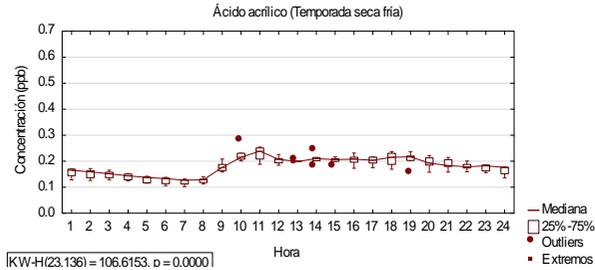
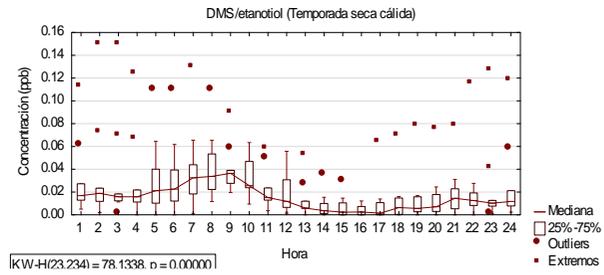
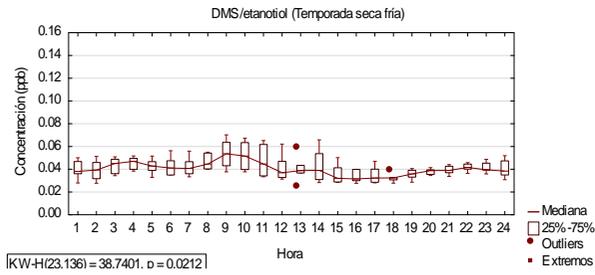
- U.S. Environmental Protection Agency. (1999). Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air: Compendium method TO-15. Report No. EPA/625/R-96/010b.
- U.S. Environmental Protection Agency. (2000a). Ethylbenzene. United States, Washington, D.C.
- U.S. Environmental Protection Agency. (2000b). Xylenes (Mixed Isomers). United States, Washington, D.C.
- U.S. Environmental Protection Agency. (2012). Toluene. United States, Washington, D.C.
- U.S. Environmental Protection Agency. (2020). Area sources of urban air toxics. United States, Washington, D.C.
- U.S. Environmental Protection Agency. (2022). Description and History of the MOBILE Highway Vehicle Emission Factor Model. United States, Washington, D.C.
- Velasco E., Márquez C., Bueno E., Bernabé R.M., Sánchez A., Fentanes O., Wöhrnschimmel H., Cárdenas B., Kamilla A., Wakamatsu S., Molina L.T. (2008). Vertical distribution of ozone and VOCs in the low boundary layer of Mexico City. *Atmospheric Chemistry and Physics* 8, 3061–3079.
- Veres P., Roberts J.M., Burling I.R., Warneke C., de Gouw J., Yokelson R.J. (2010). Measurements of gas-phase inorganic and organic acids from biomass fires by negative-ion proton-transfer chemical-ionization mass spectrometry. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 115, D23302.
- Vettikkat L., Sinha V., Datta S., Kumar A., Hakkim H., Yadav P., Sinha B. (2020). Significant emissions of dimethyl sulfide and monoterpenes by big-leaf mahogany trees: discovery of a missing dimethyl sulfide source to the atmospheric environment. *Atmospheric Chemistry and Physics* 20, 375–389.
- Villanueva F., Notario A., Tapia A., Albaladejo J., Cabañas B., Martínez E. (2015). Ambient levels of volatile organic compounds and criteria pollutants in the most industrialized area of central Iberian Peninsula: intercomparison with an urban site. *Environmental technology* 37(8), 983–996.
- Vorotnikov V., Mpourmpakis G., Vlachos D. (2012). DFT Study of Furfural Conversion to Furan, Furfuryl Alcohol, and 2-Methylfuran on Pd (111). *ACS Catalysis* 2, 2496–2504.
- Wang L., Slowik J.G., Tong Y., Duan J., Gu Y., Rai P., Qi L., Stefenelli G., Baltensperger U., Huang R.J., Cao J., Prévôt A.S.H. (2021). Characteristics of wintertime VOCs in urban Beijing: Composition and source apportionment. *Atmospheric Environment: X* 9, 100100.
- Wang L., Slowik J.G., Tripathi N., Bhattu D., Rai P., Kumar V., Vats P., Satish R., Baltensperger U., Ganguly D., Rastogi N., Sahu L.K., Tripathi S.N., Prévôt A.S.H. (2020). Source characterization of volatile organic compounds measured by proton-transfer-reaction time-of-flight mass spectrometers in Delhi, India. *Atmospheric Chemistry and Physics* 20, 9753-9770.
- Wang R., Moody R., Koniecki D., Zhu J. (2009). Low molecular weight cyclic volatile methylsiloxanes in cosmetic products sold in Canada: Implication for dermal exposure. *Environment International* 35(6), 900-904.
- Warneke C., Holzinger R., Hansel A., Jordan A., Lindinger W., Pöschl U., Williams J., Hoor P., Fischer H., Crutzen P.J., Scheeren H.A., Lelieveld J. (2001). Isoprene and Its Oxidation Products Methyl Vinyl Ketone, Methacrolein,

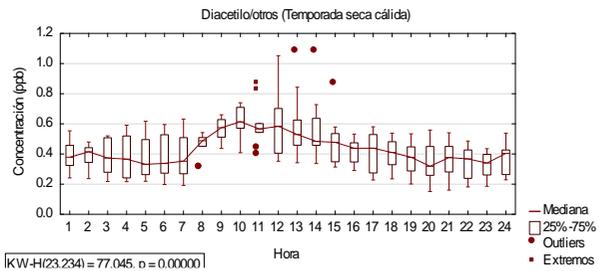
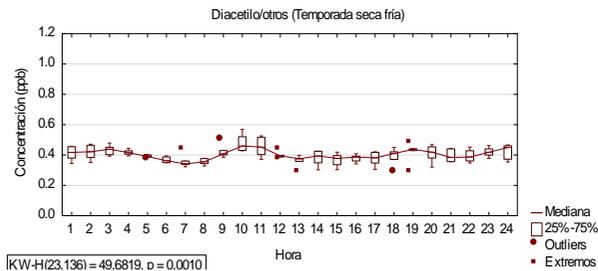
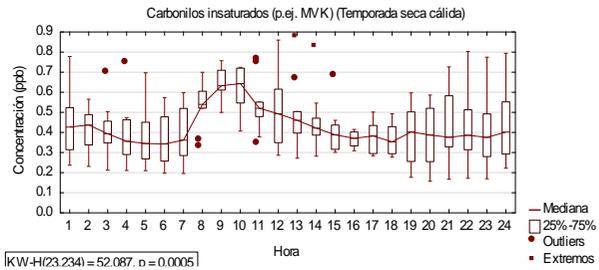
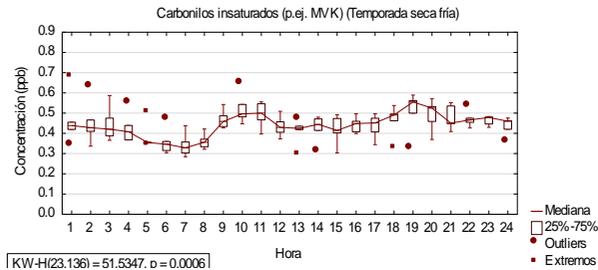
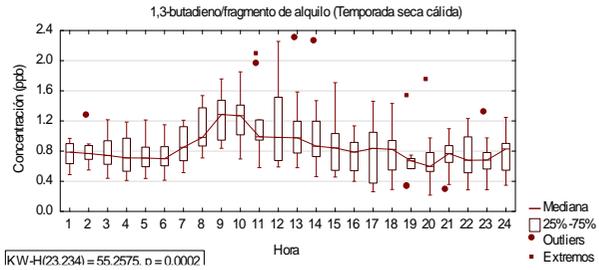
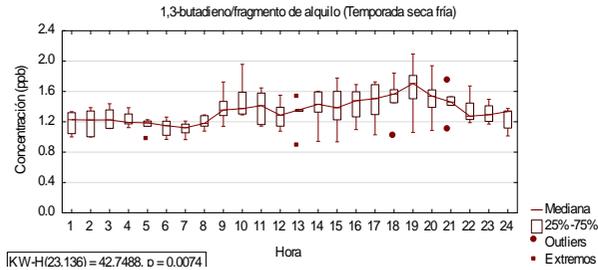
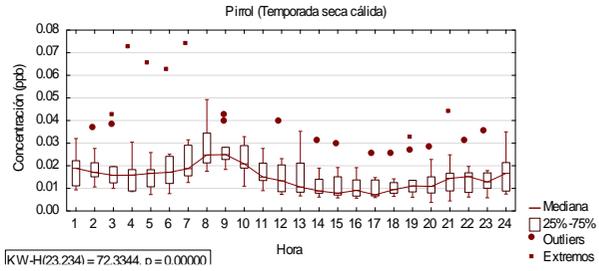
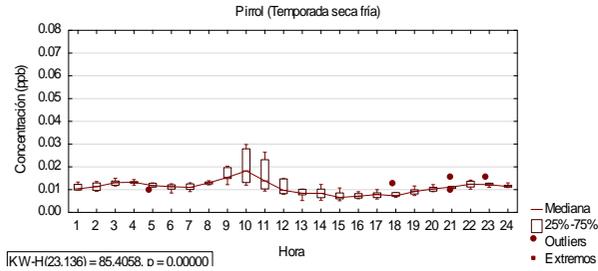
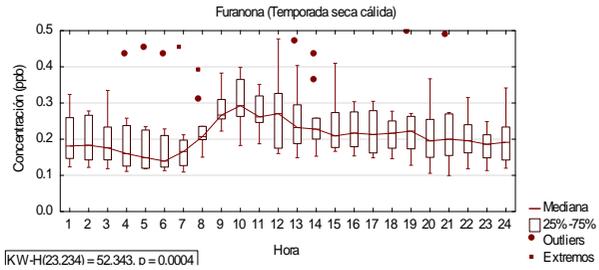
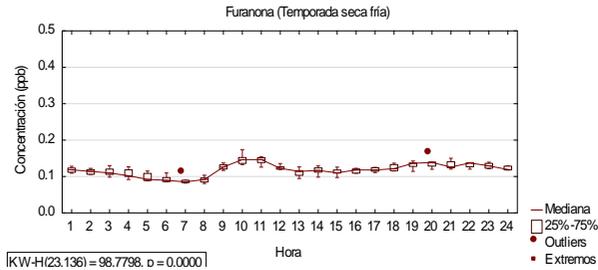
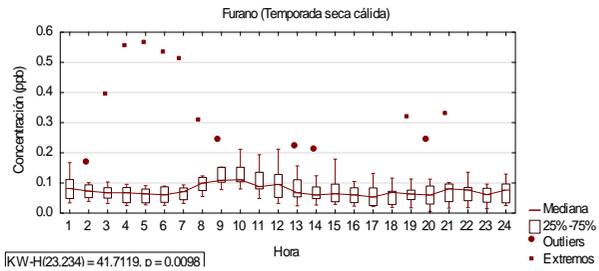
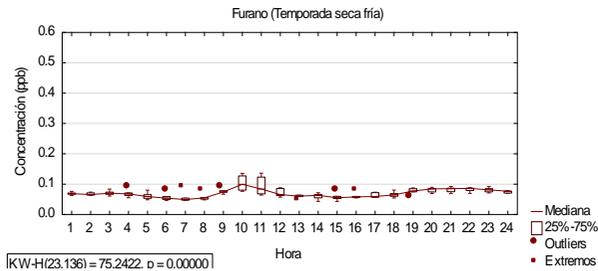
- and Isoprene Related Peroxides Measured Online over the Tropical Rain Forest of Surinam in March 1998. *Journal of Atmospheric Chemistry* 38, 167–185.
- Wathne B. (1983). Measurements of benzene, toluene and xylenes in urban air. *Atmospheric Environment* 17(9), 1713-1722.
- Watson A.Y., Bates R.R., Kennedy D. (1988). Health Effects of Aldehydes and Alcohols in Mobile Source Emissions. En: *Air Pollution, the Automobile, and Public Health*. National Academies Press (US).
- Wilks D.S. (2019). *Statistical Methods in the Atmospheric Sciences*, Academic Press.
- Williams A., Chambers S., Conen F., Reimann S., Hill M., Griffiths A., Crawford J. (2016). Radon as a tracer of atmospheric influences on traffic-related air pollution in a small inland city. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology* 68(1), 30967.
- Wu C., Wang C., Wang S., Wang W., Yuan B., Qi J., Wang B., Wang H., Wang C., Song W., Wang X., Hu W., Lou S., Ye C., Peng Y., Wang Z., Huangfu Y., Xie Y., Zhu M., Zheng J., Wang X., Jiang B., Zhang Z., Shao M. (2020). Measurement report: Important contributions of oxygenated compounds to emissions and chemistry of volatile organic compounds in urban air. *Atmospheric Chemistry and Physics* 20, 14769–14785.
- Yadav R., Pandey P. (2018). A Review on Volatile Organic Compounds (VOCs) as Environmental Pollutants: Fate and Distribution. *International Journal of Plant and Environment* 4(2), 14-26.
- Yendapally R., Ramsinghani S. (2014). Butyraldehyde. Encyclopedia of Toxicology, Third Edition, *Academic Press*, 595-596.
- Yuan B., Koss A.R., Warneke C., Coggon M., Sekimoto K., de Gouw J.A. (2017). Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry: Applications in Atmospheric Sciences. *Chemical Reviews* 117, 13187-13229.
- Zavala M., Brune W.H., Velasco E., Retama A., Cruz-Alavez L.A., Molina L.T. (2020). Changes in ozone production and VOC reactivity in the atmosphere of the Mexico City Metropolitan Area. *Atmospheric Environment* 238, 117747.
- Zhang M., Ge Y., Li J., Wang X., Tan J., Hao L., Xu H., Hao C., Wang J., Qian L. (2021). Effects of ethanol and aromatic contents of fuel on the non-regulated exhaust emissions and their ozone forming potential of E10-fueled China-6 compliant vehicles. *Atmospheric Environment* 264, 118688.
- Zhang Z., Man H., Duan F., Lv Z., Zheng S., Zhao J., Huang F., Luo Z., He K., Liu H. (2022). Evaluation of the VOC pollution pattern and emission characteristics during the Beijing resurgence of COVID-19 in summer 2020 based on the measurement of PTR-ToF-MS. *Environmental Research Letters* 17, 024002.

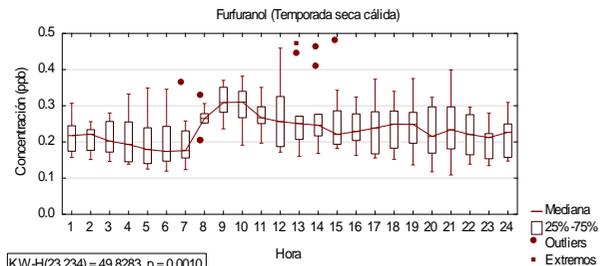
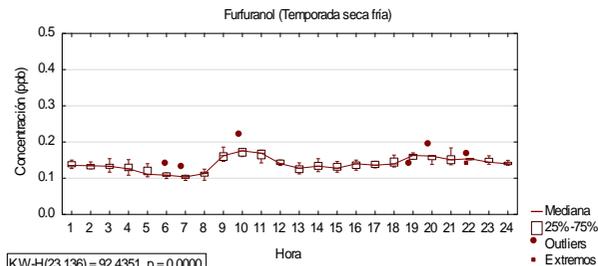
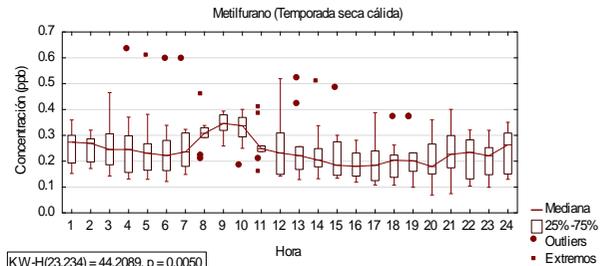
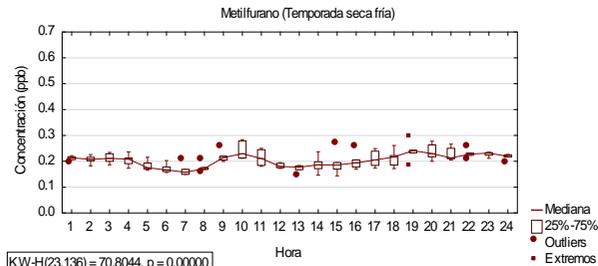
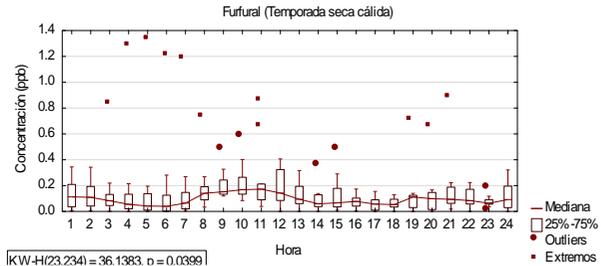
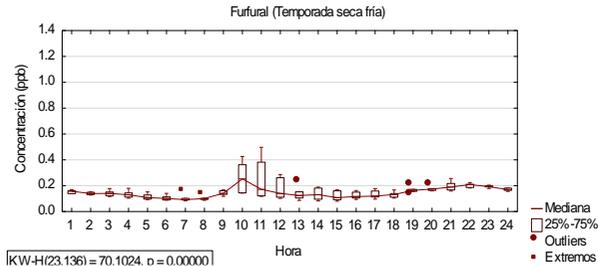
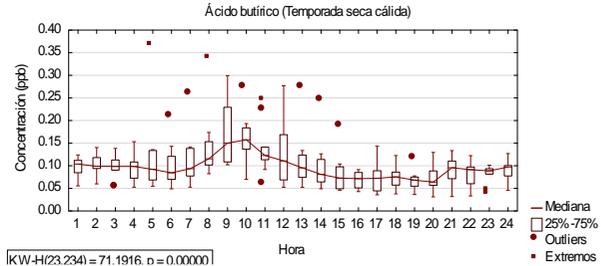
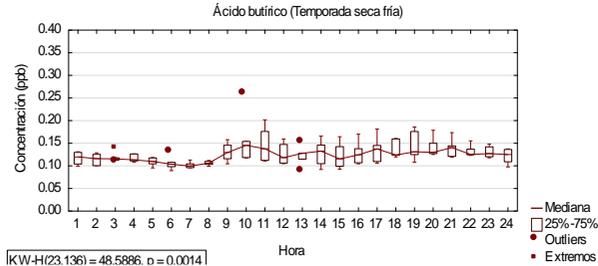
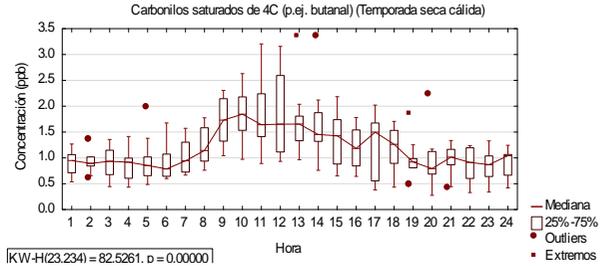
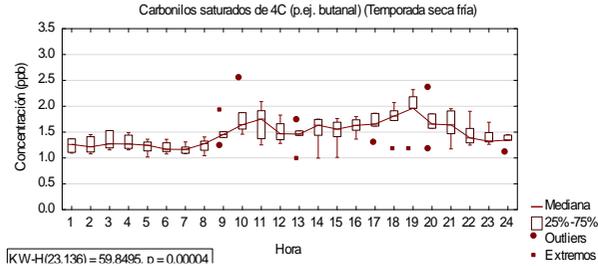
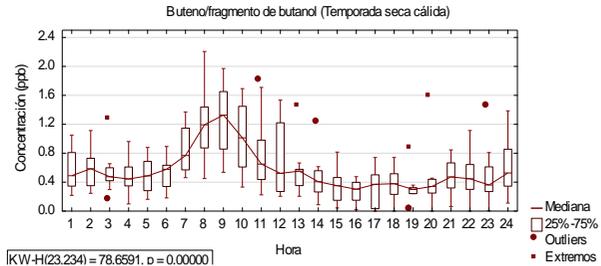
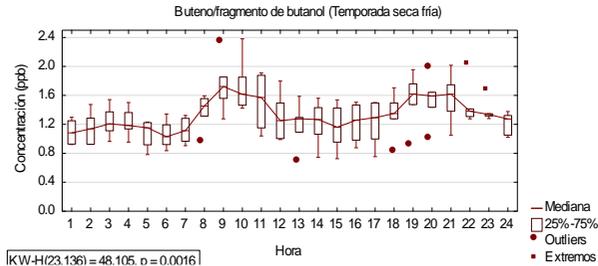
Anexo A

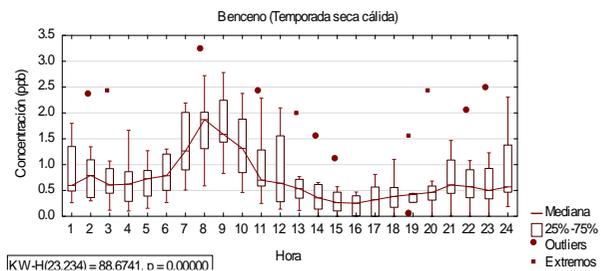
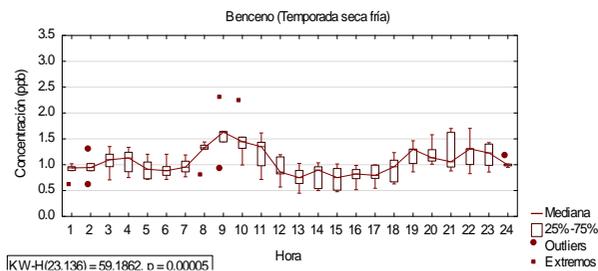
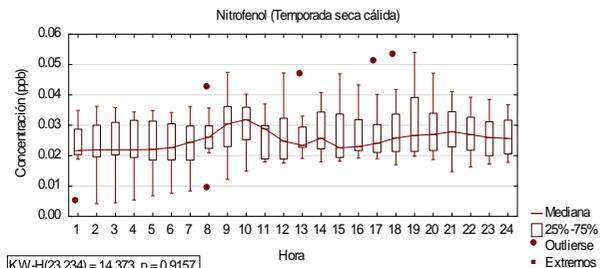
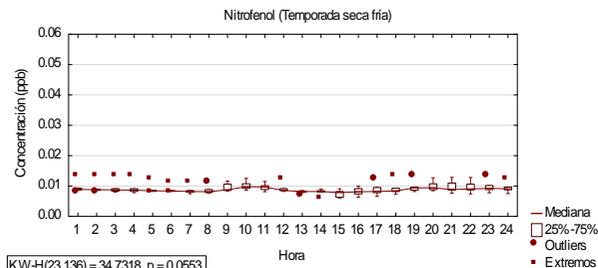
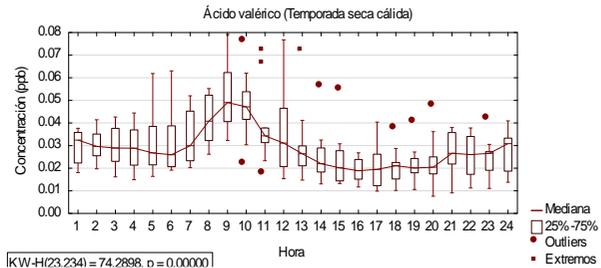
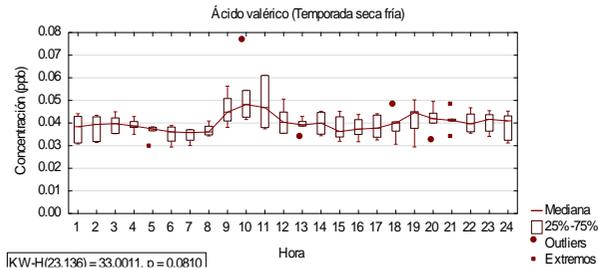
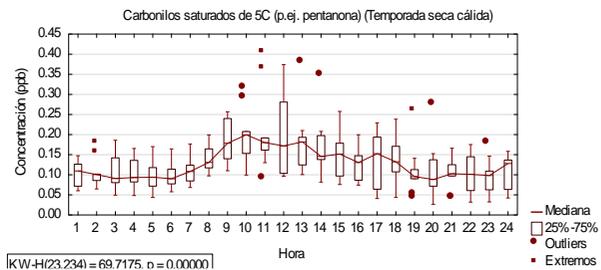
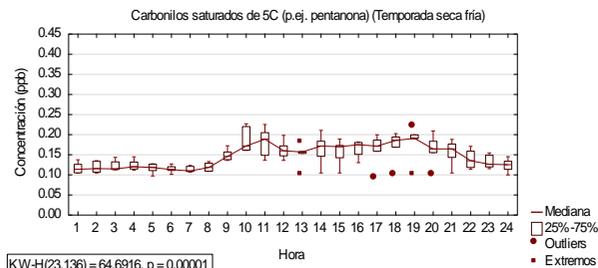
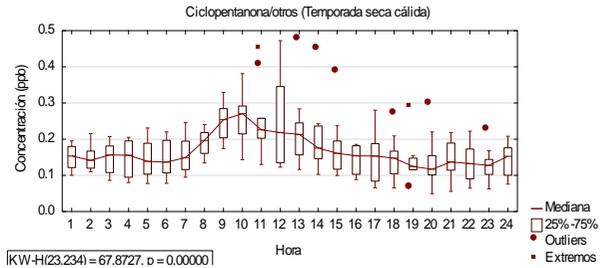
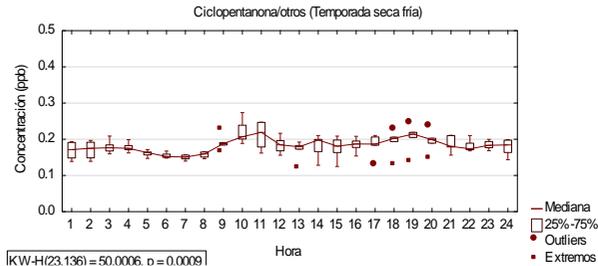
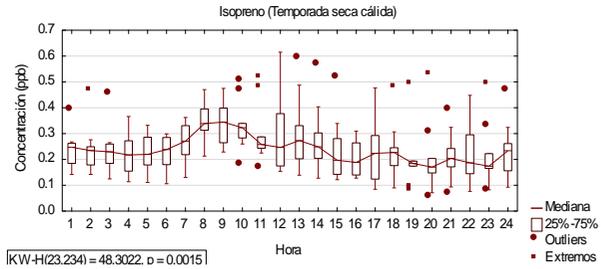
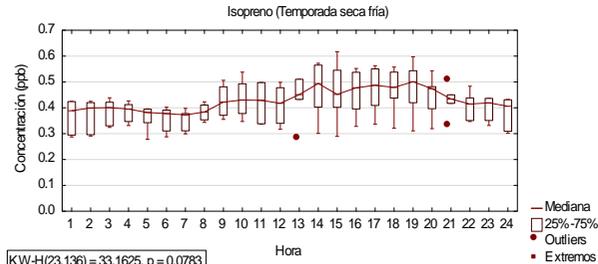
Variación horaria de los COVs estimados ($k=2.5 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$).

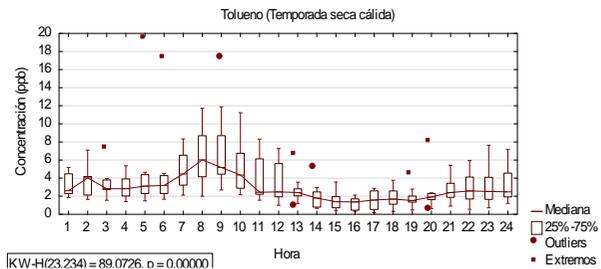
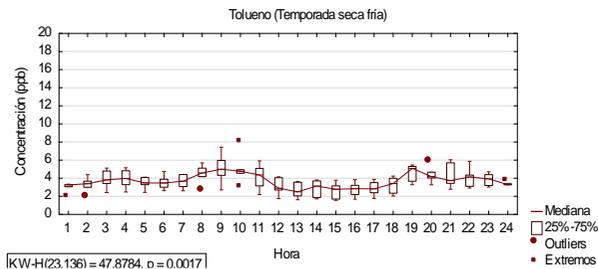
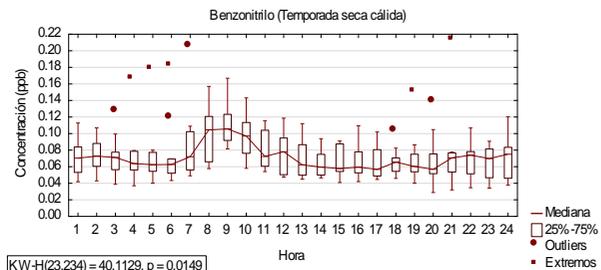
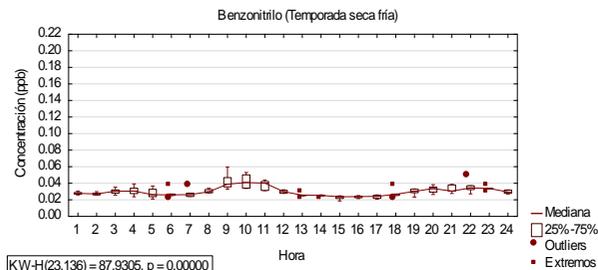
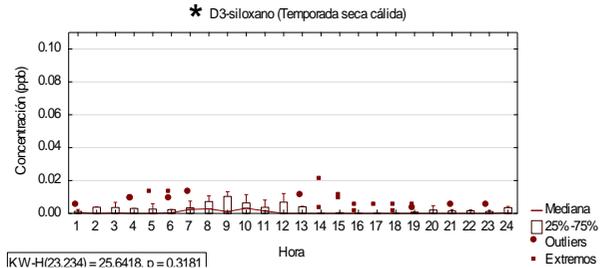
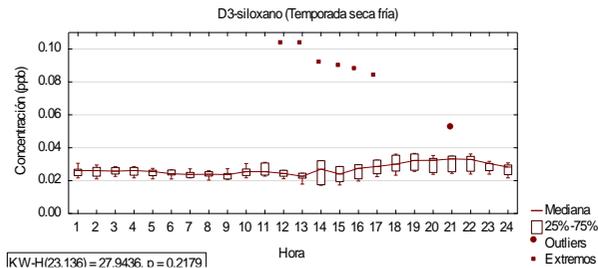
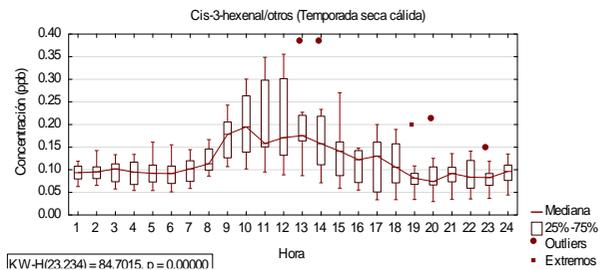
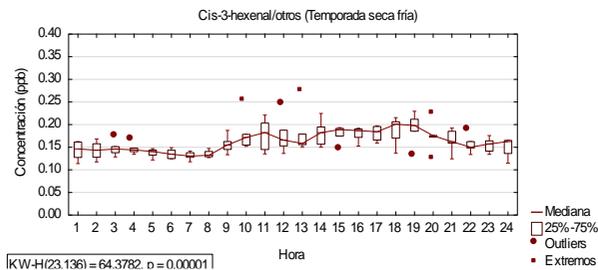
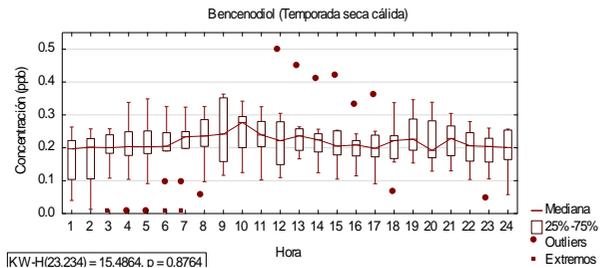
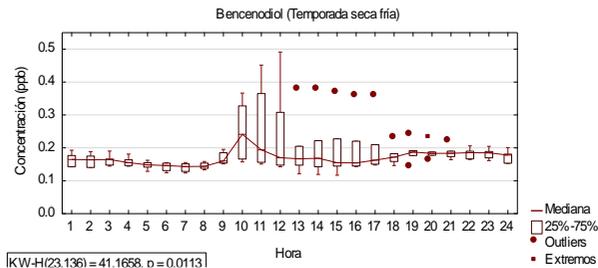
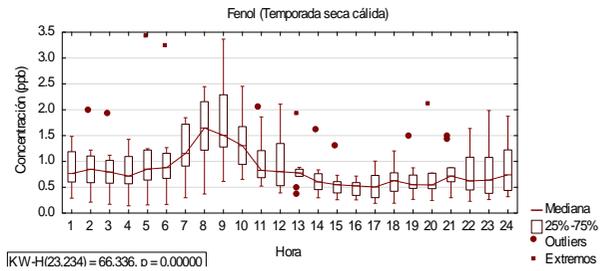
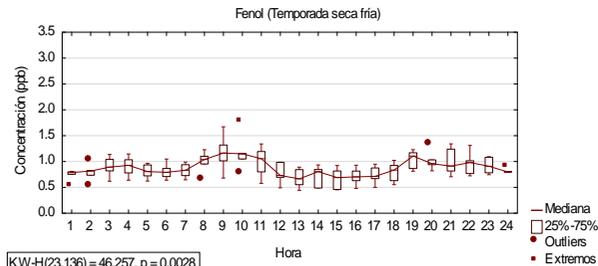


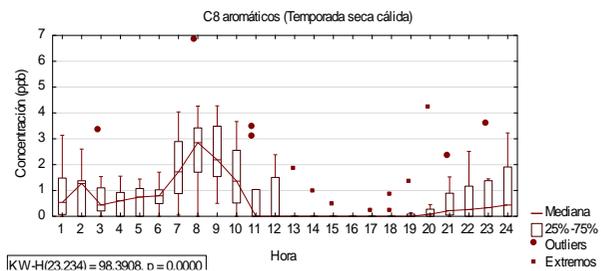
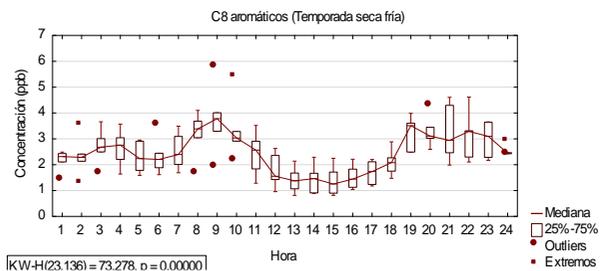
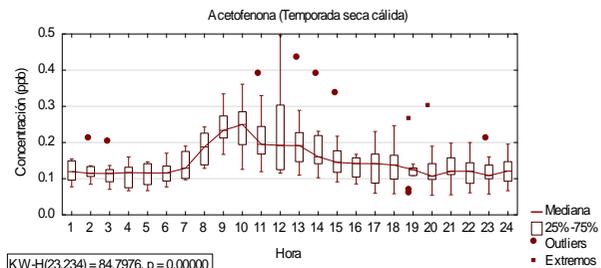
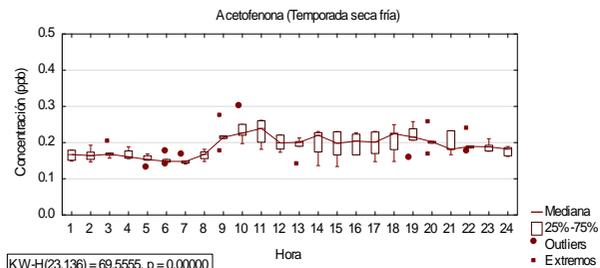
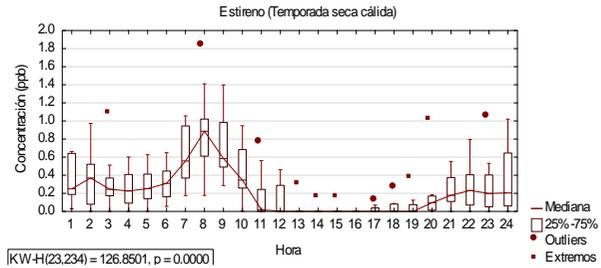
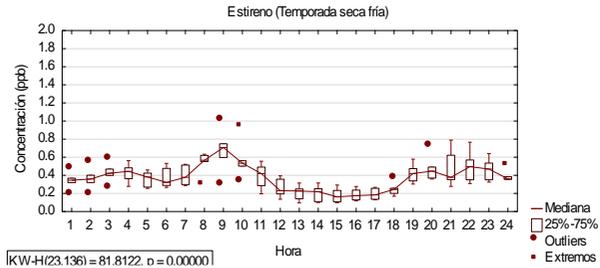
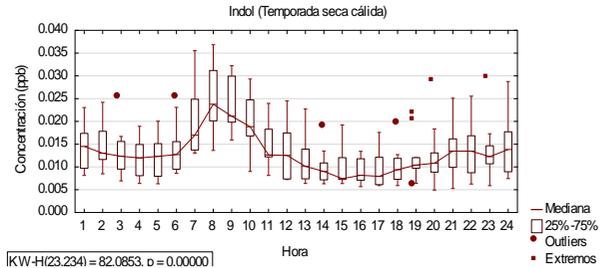
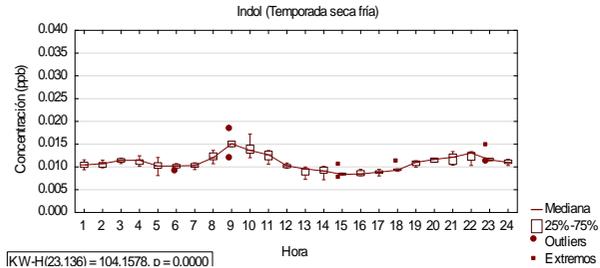
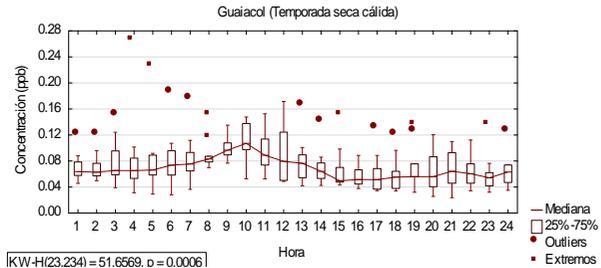
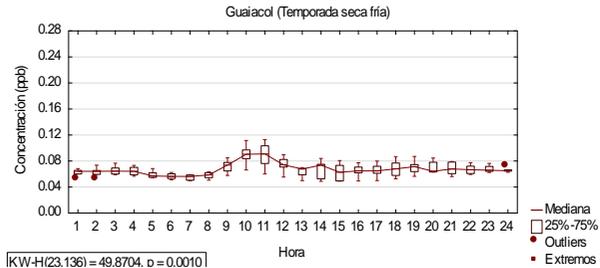
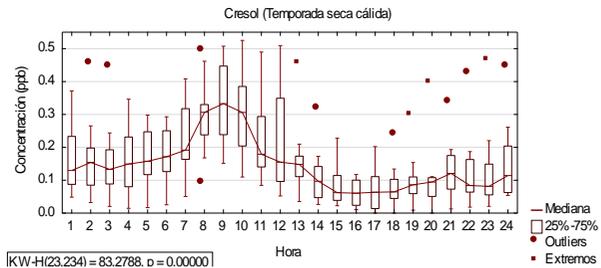
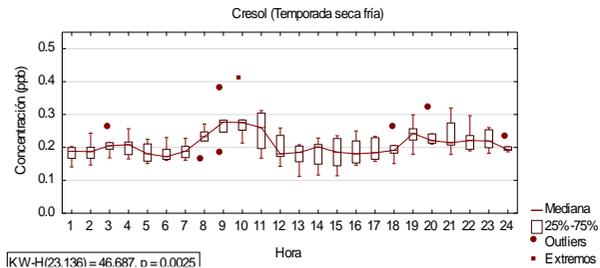


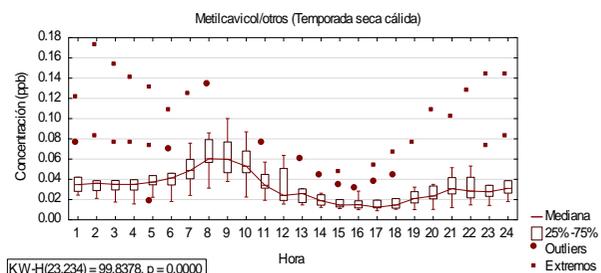
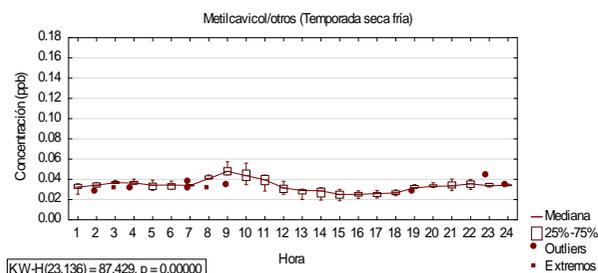
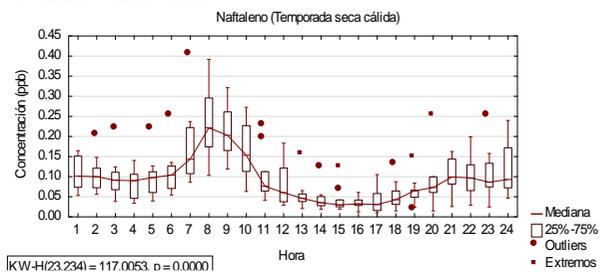
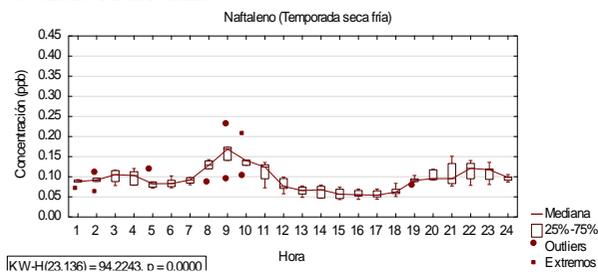
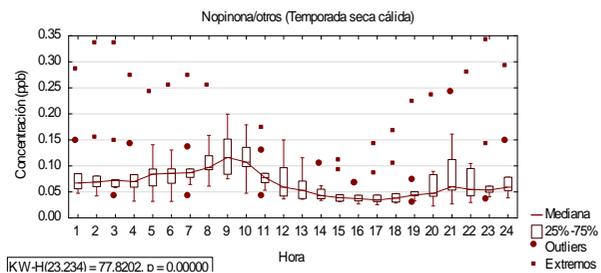
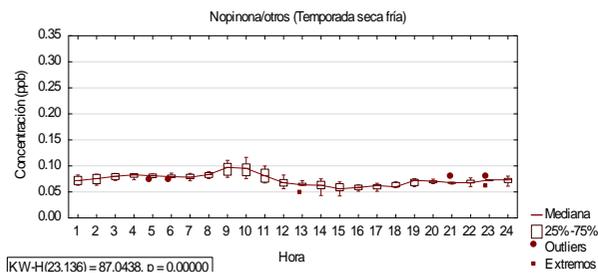
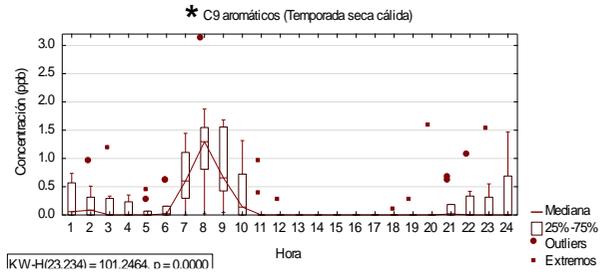
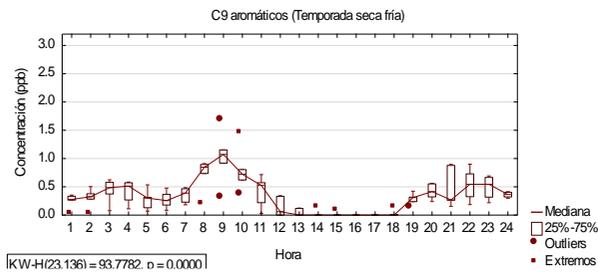
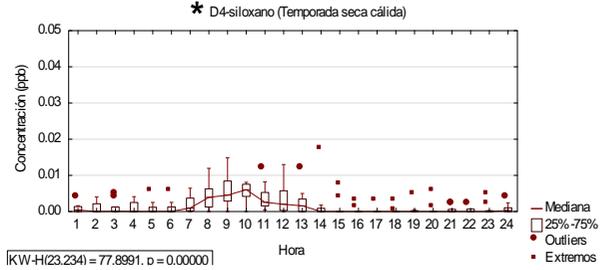
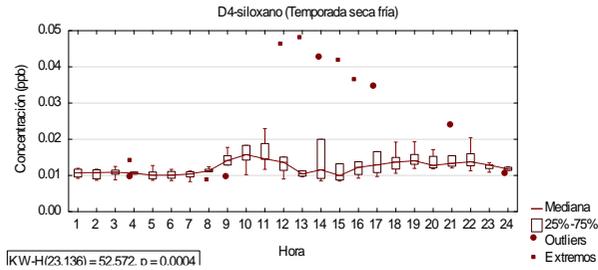
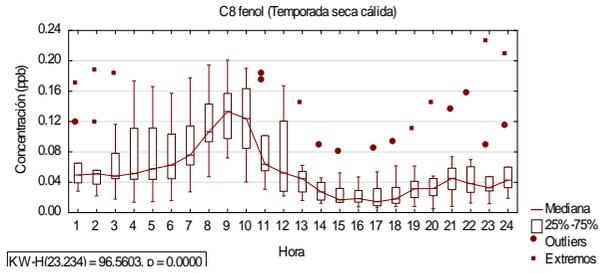
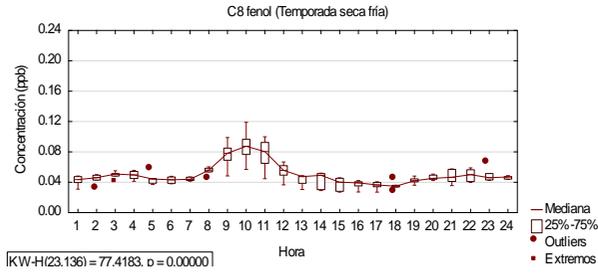












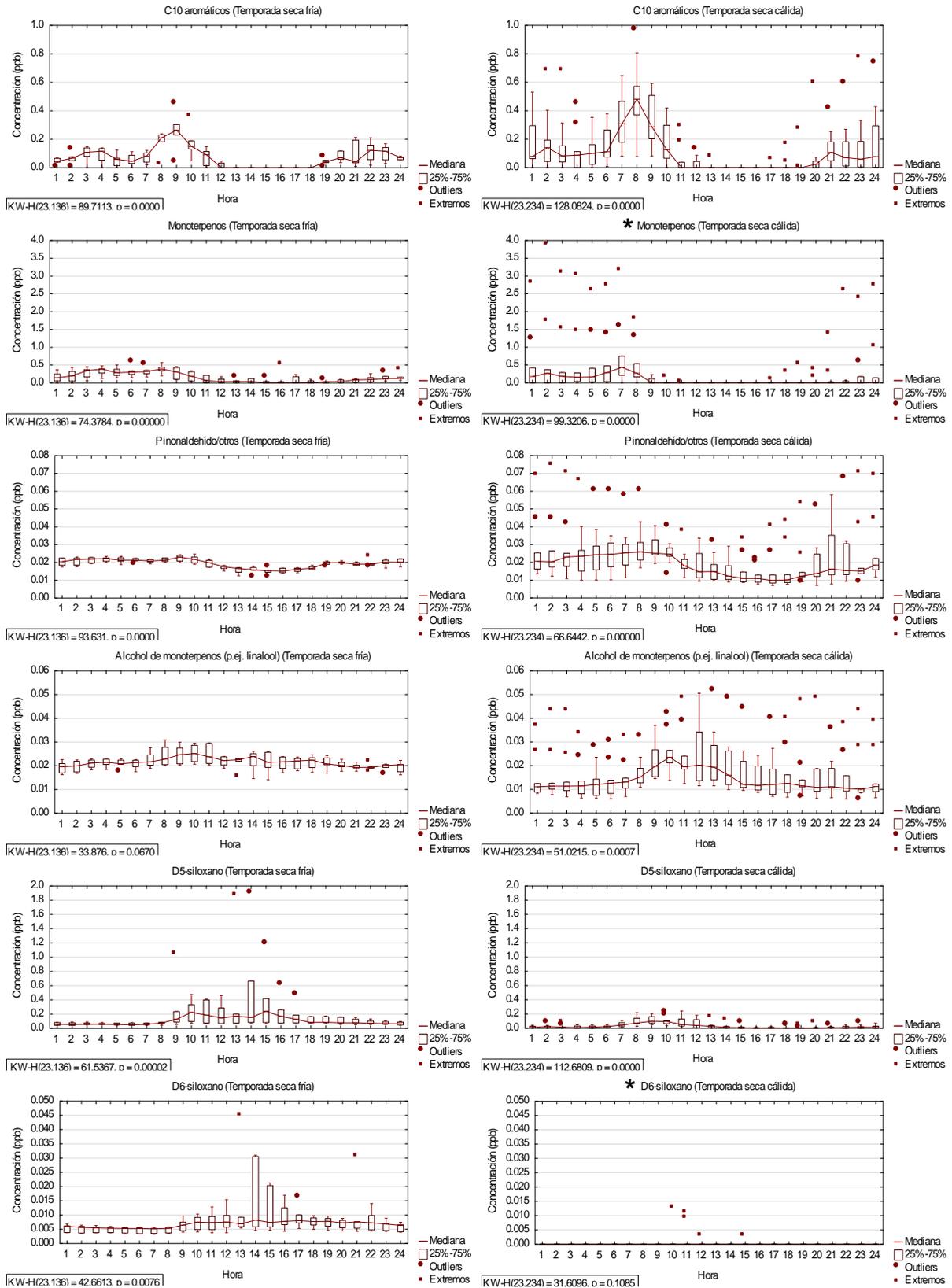


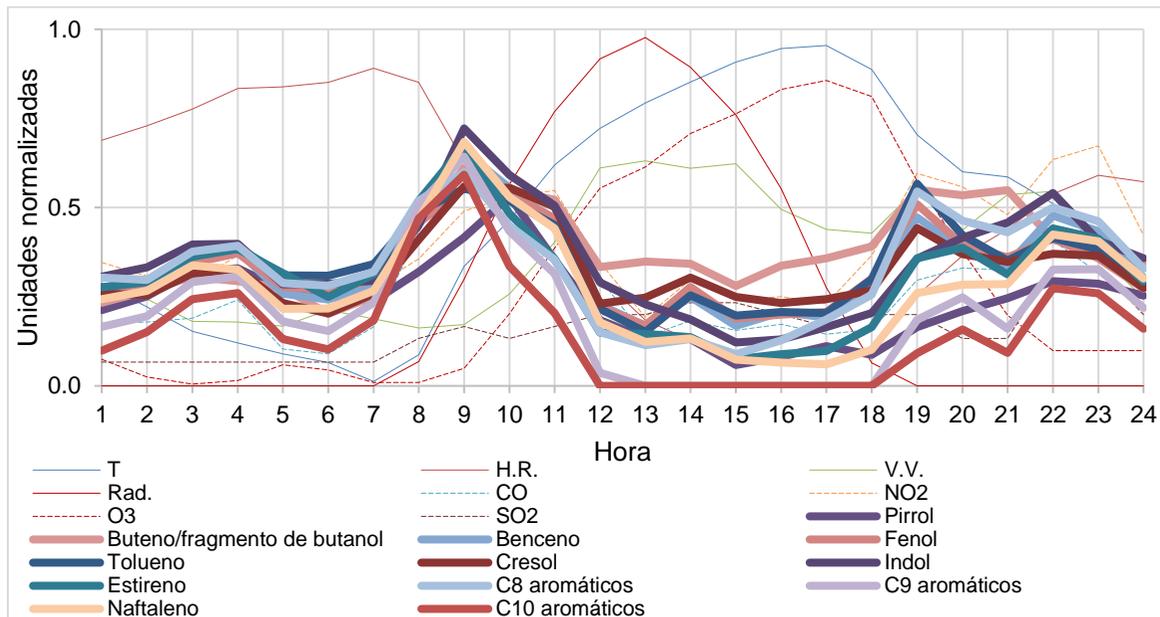
Figura 55 Variación horaria de los COVs estimados para la temporada seca fría (izquierda) y seca cálida (derecha).

* Variación horaria de los COVs que tuvieron insuficiencia de datos

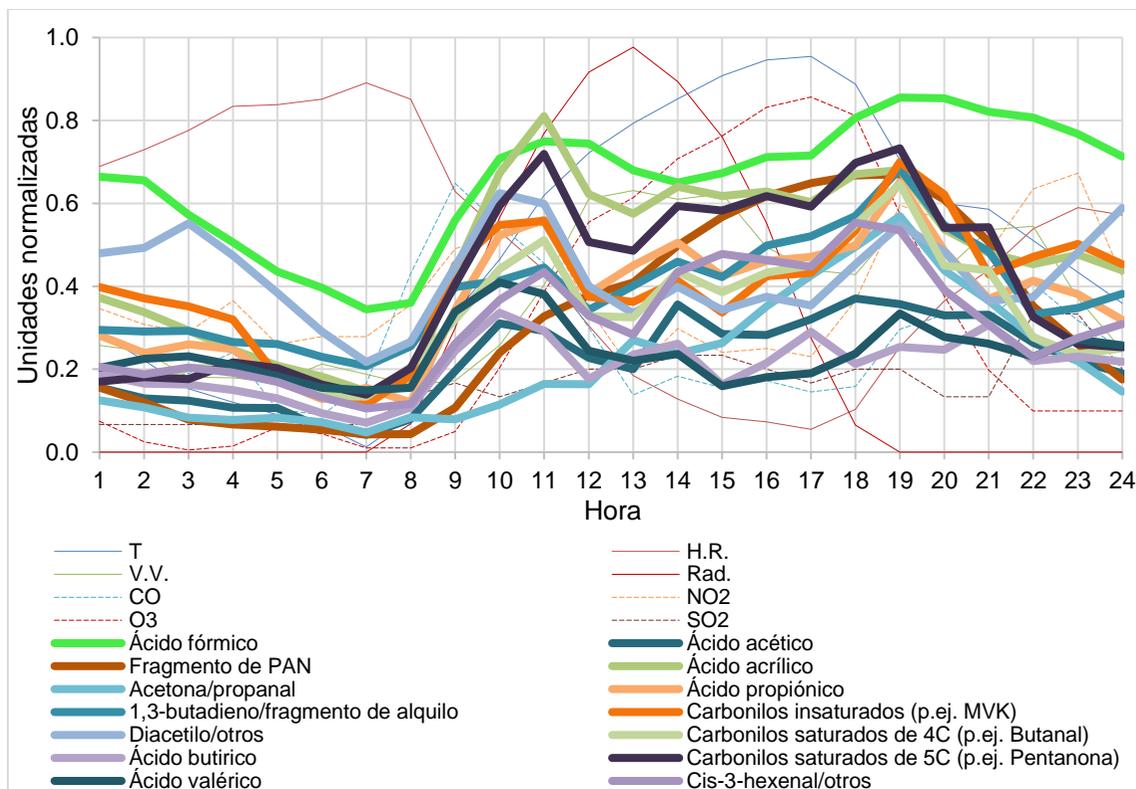
Anexo B

Comportamiento de los COVs estimados agrupados por la posible fuente de emisión, por temporada. También se ilustran los contaminantes criterio y parámetros meteorológicos. Los valores fueron normalizados por el método “min-max” (Pandey y Jain 2017).

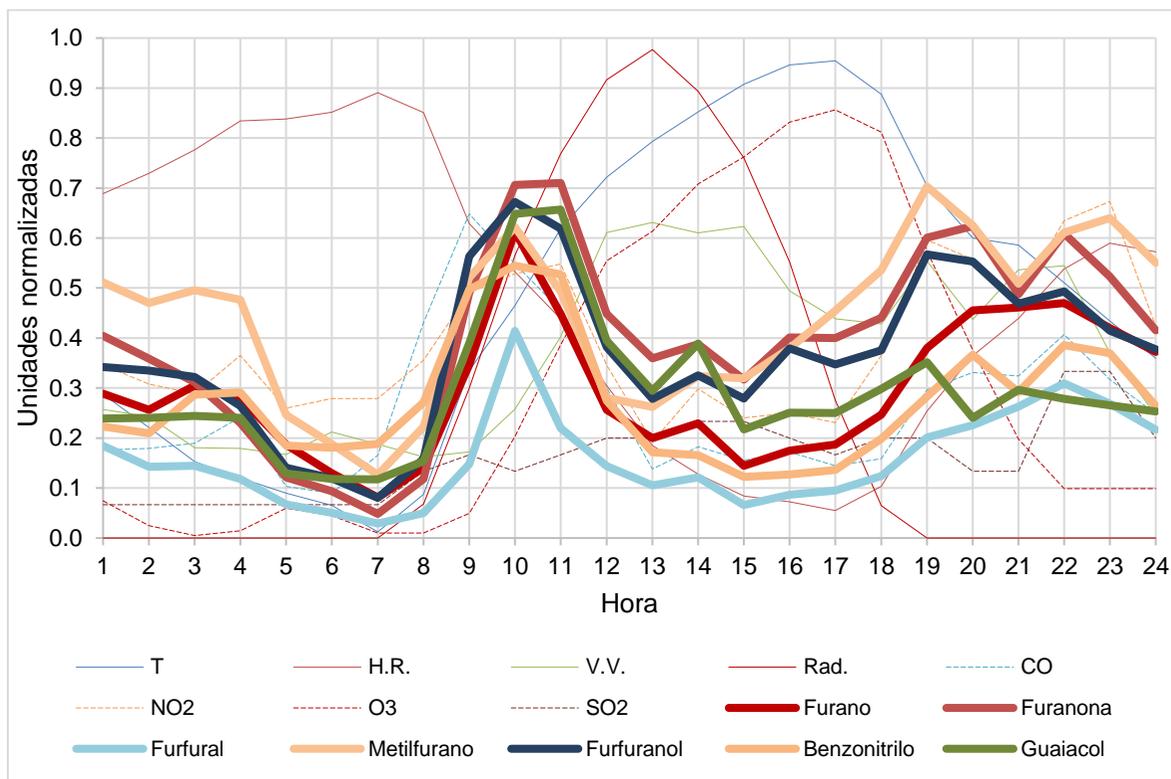
a) Quema y evaporación de combustibles fósiles (diciembre, 2021)



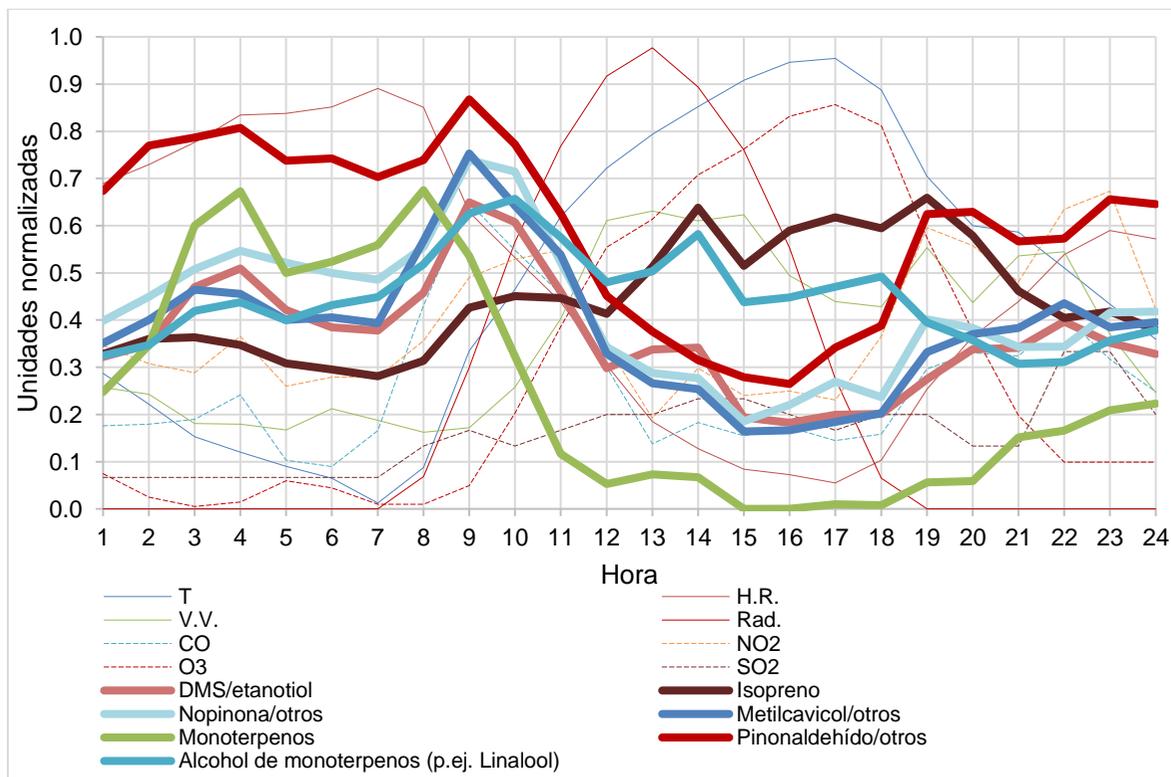
b) Formación secundaria (diciembre, 2021)



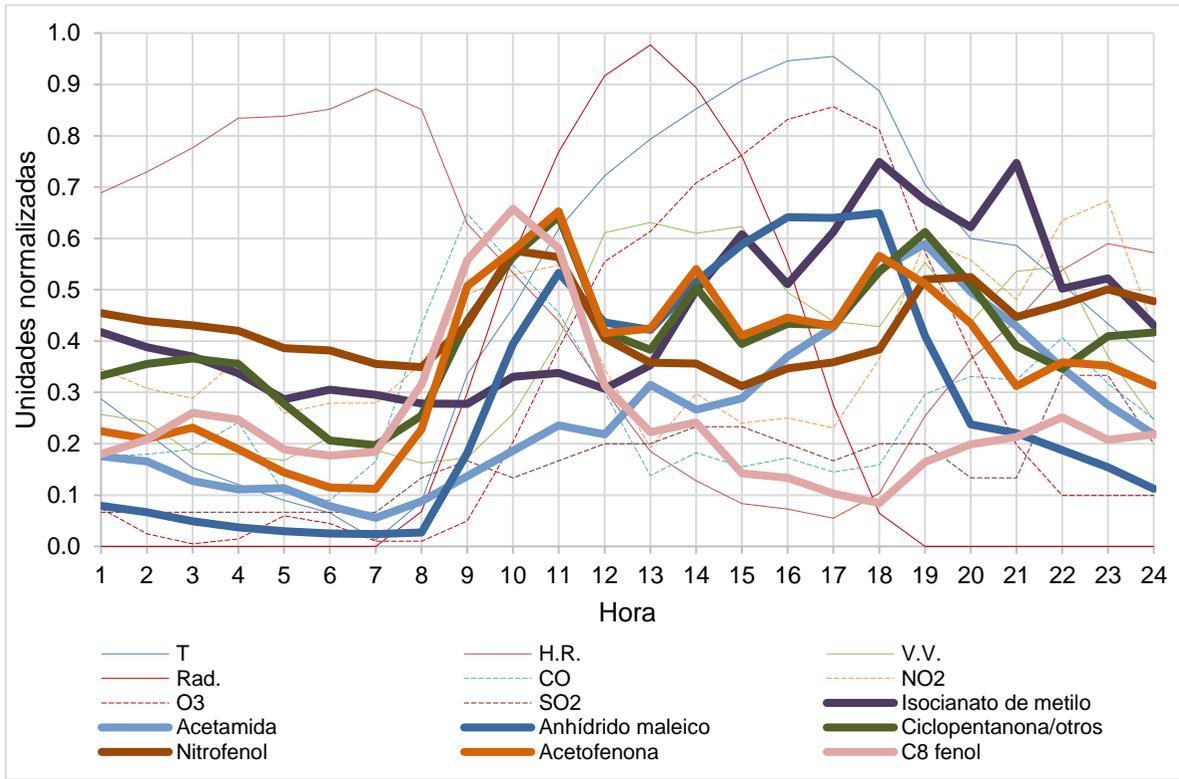
c) Quema de biomasa (diciembre, 2021)



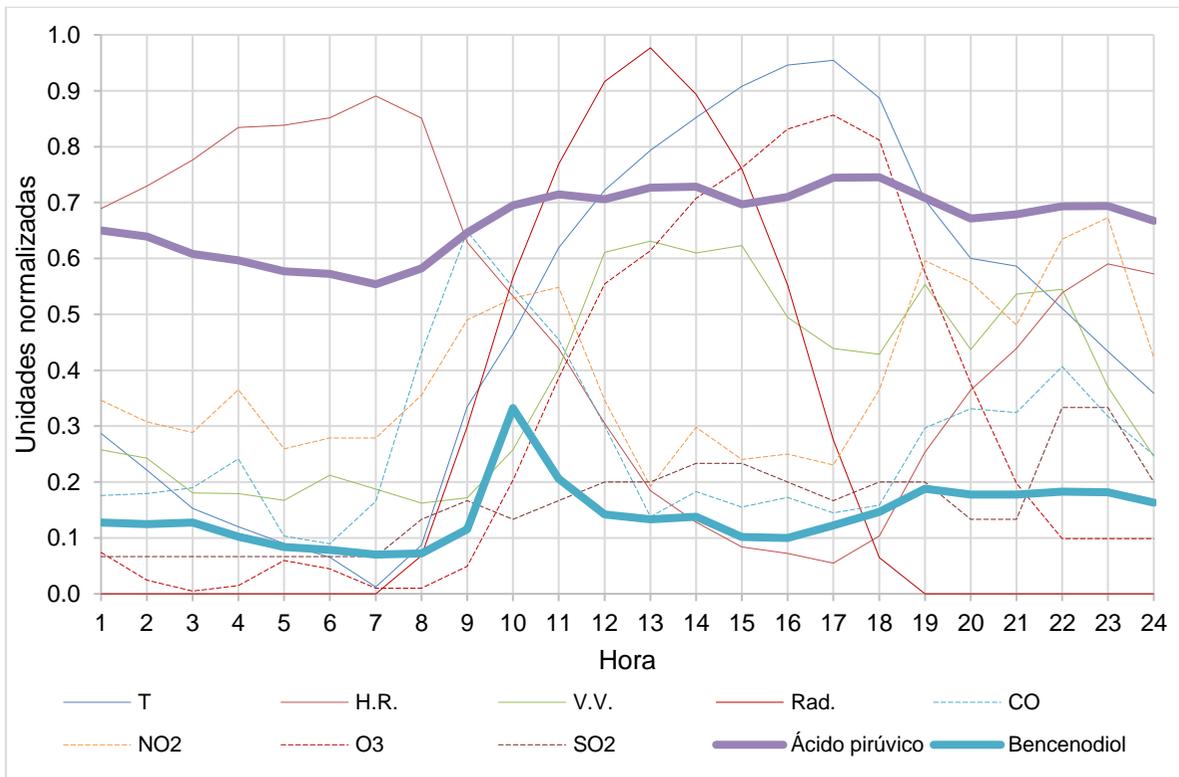
d) Emisiones biogénicas (diciembre, 2021)



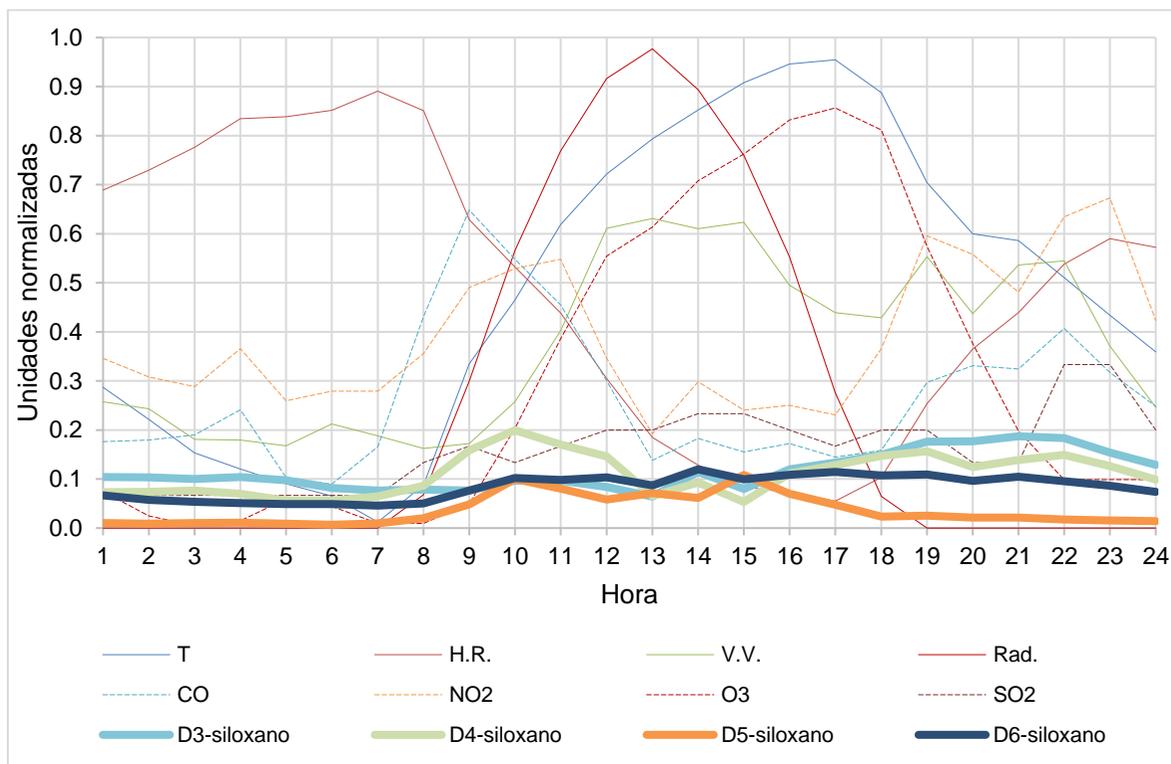
e) Emisiones industriales (diciembre, 2021)



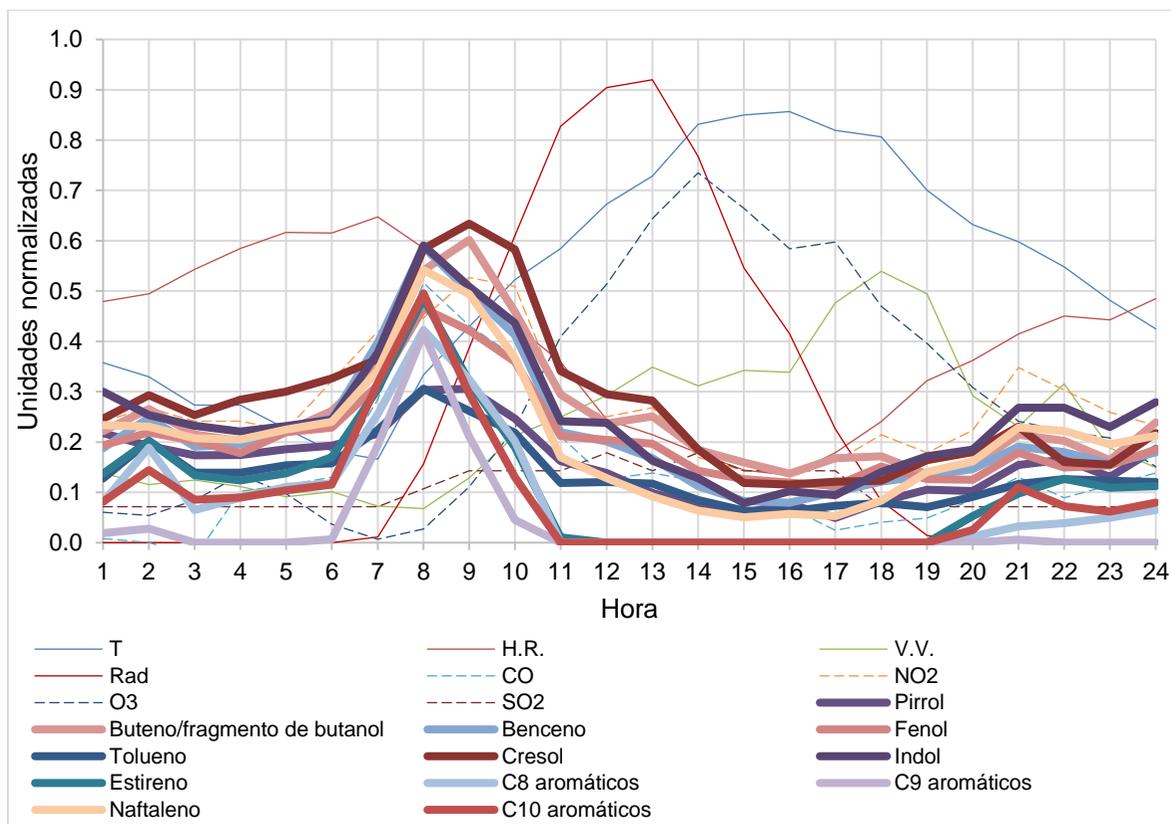
f) Descomposición de materia orgánica (diciembre, 2021)



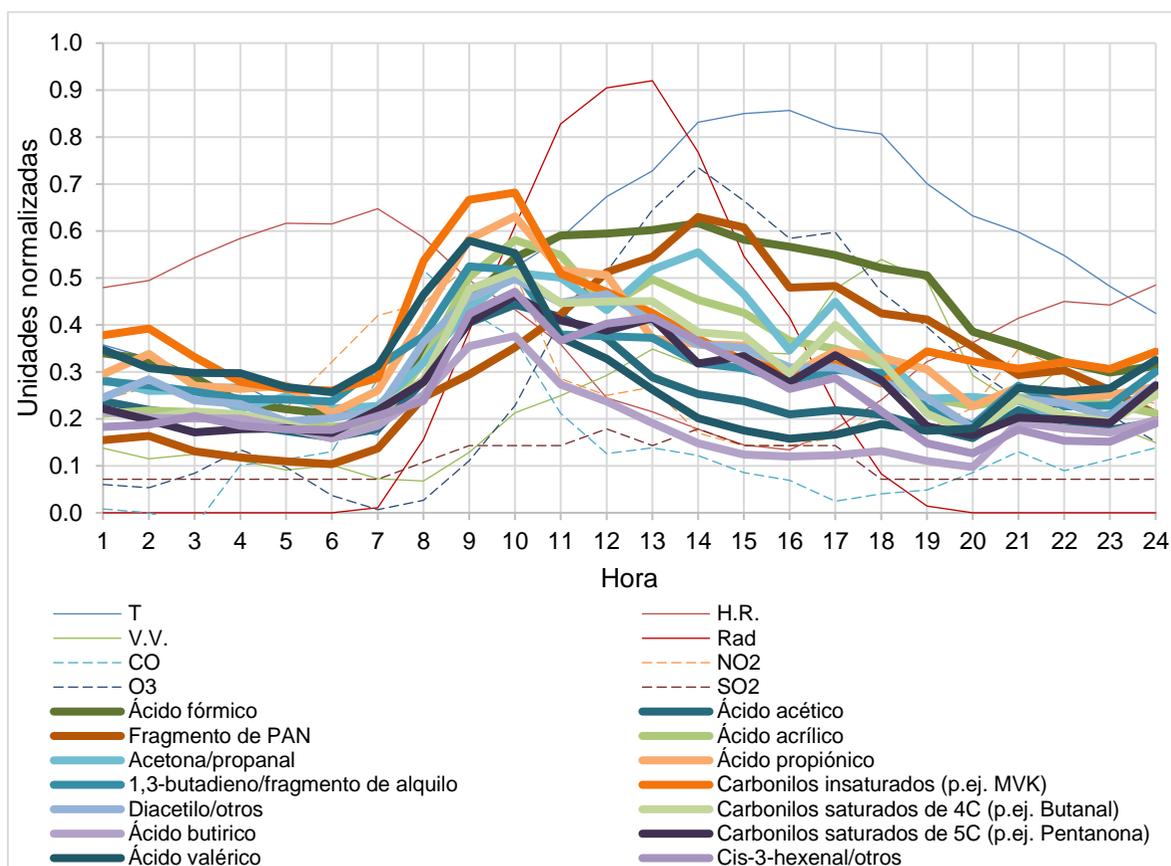
g) Uso de productos de cuidado personal (diciembre, 2021)



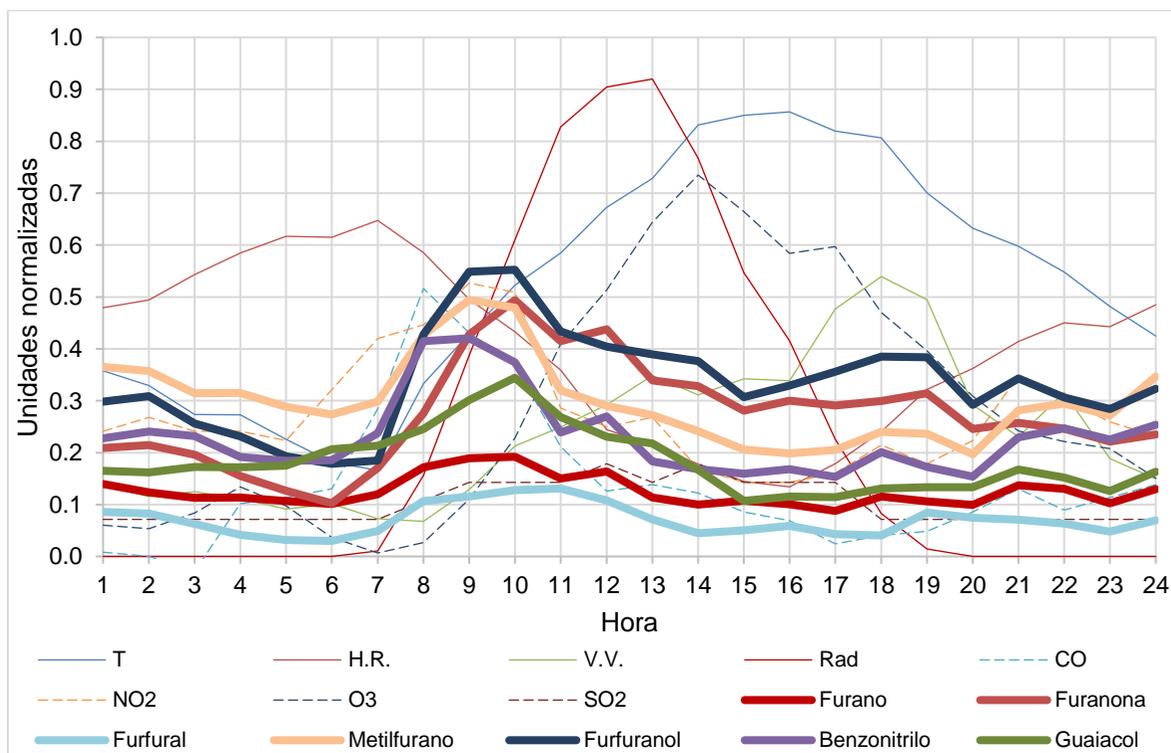
h) Quema y evaporación de combustibles fósiles (abril, 2022)



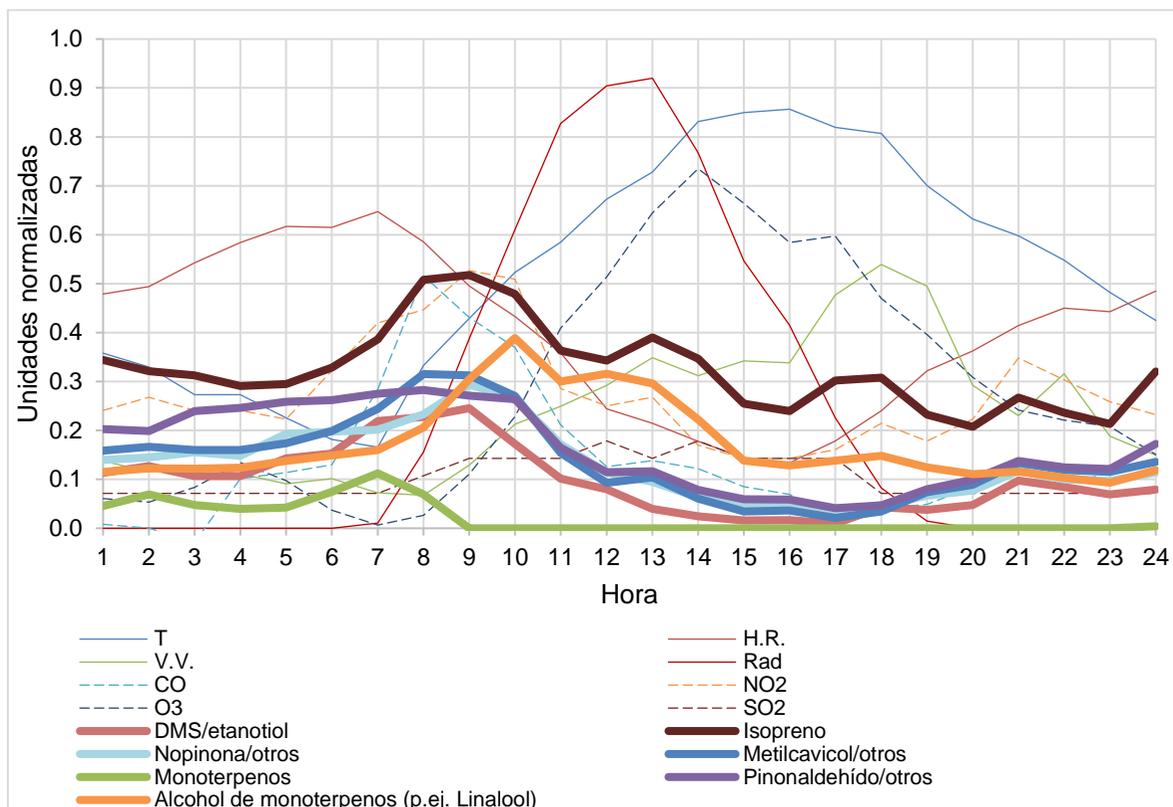
i) Formación secundaria (abril, 2022)



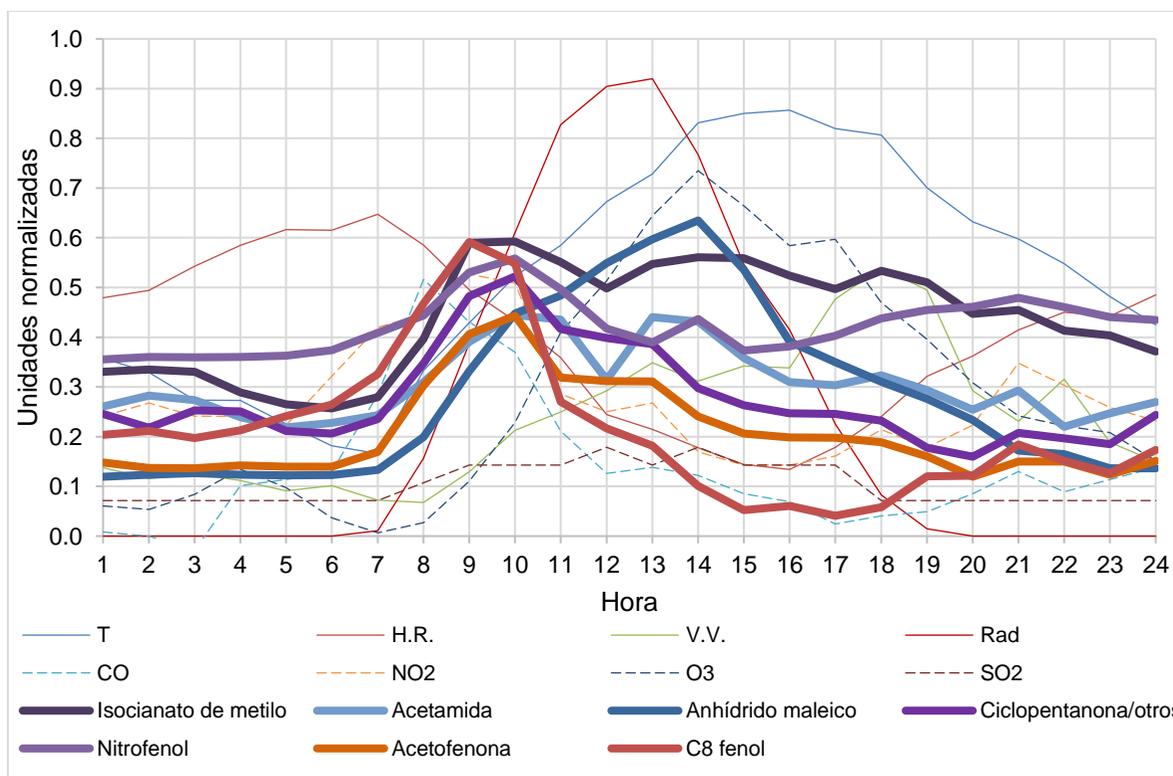
j) Quema de biomasa (abril, 2022)



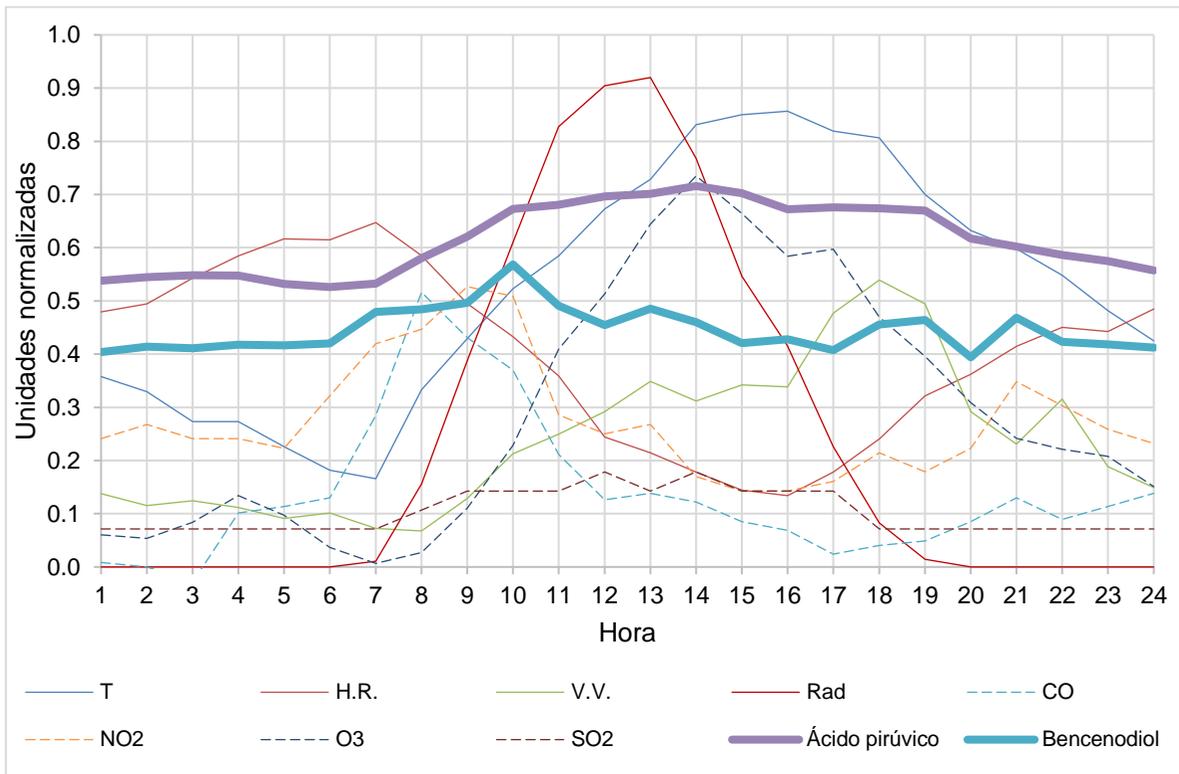
k) Emisiones biogénicas (abril, 22)



l) Emisiones industriales (abril, 22)



m) Descomposición de materia orgánica (abril, 2022)



n) Uso de productos de cuidado personal (abril, 2022)

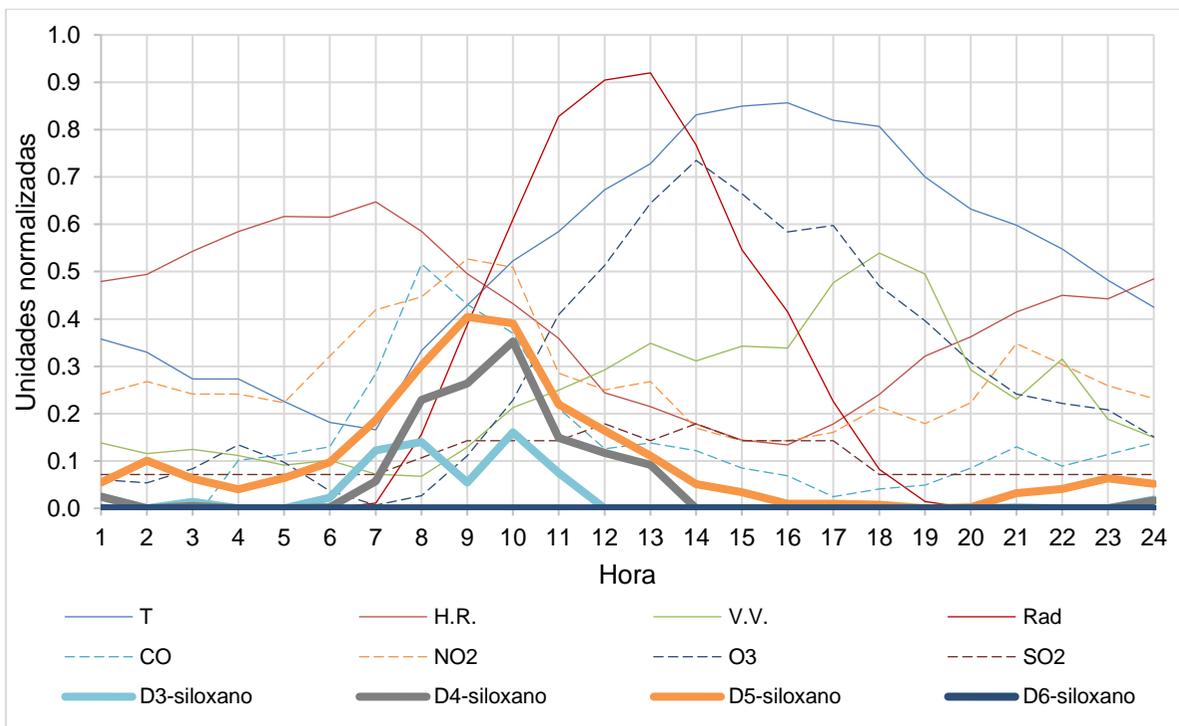


Figura 56 Distribución horaria de los COVs estimados, parámetros meteorológicos y contaminantes criterio, de cada temporada, por posible fuente de emisión.

Anexo C

Se hizo un nuevo análisis factorial por temporada, con cinco factores cada uno. Las gráficas polares bivariadas se muestran a continuación, así como la posible fuente propuesta.

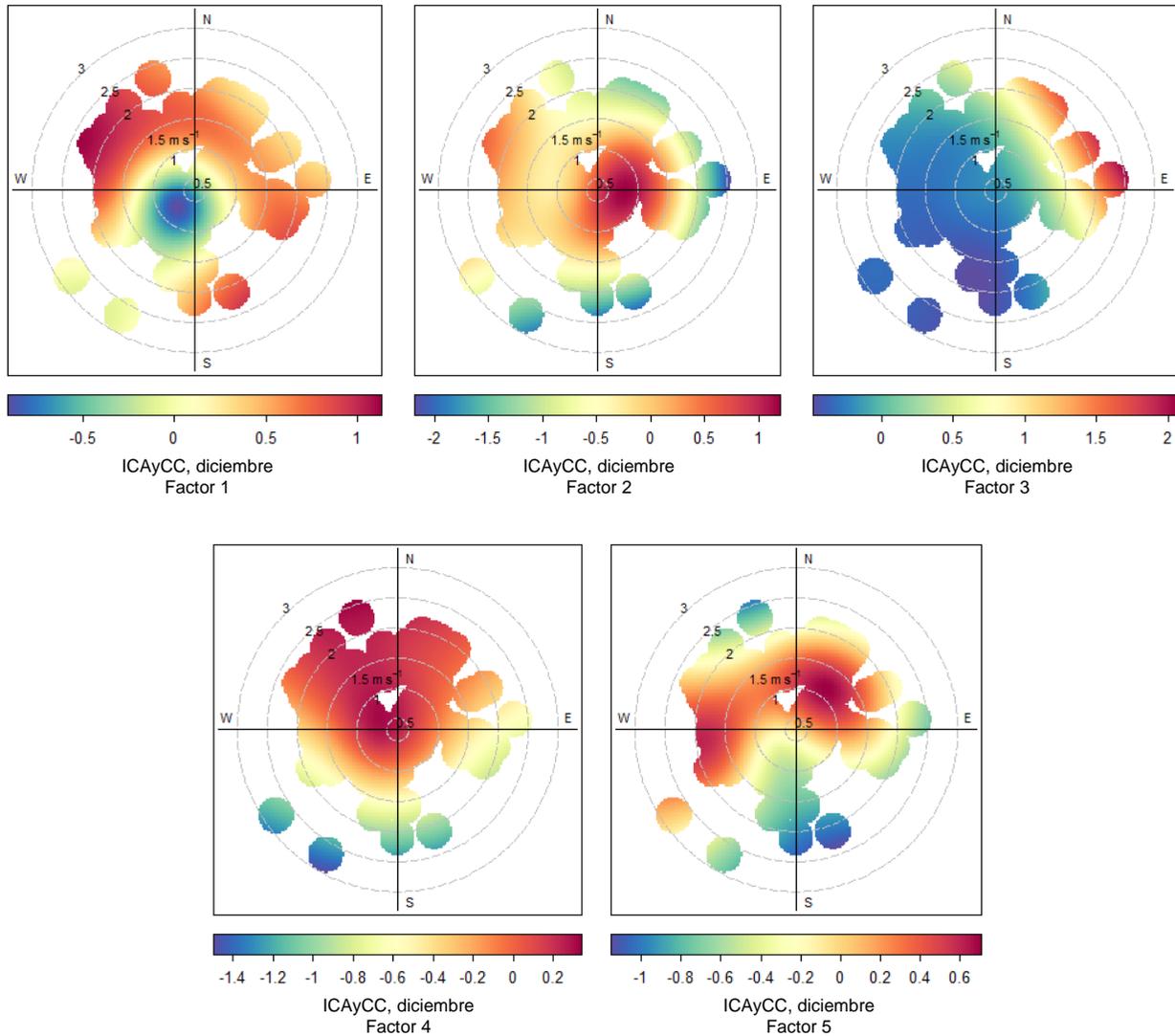


Figura 57 Gráficas polares bivariadas de los factores que dominan el comportamiento de los COVs estimados en la temporada seca fría. Factor 1: Formación secundaria; Factor 2: Combustión y evaporación de combustibles fósiles; Factor 3: Uso de productos de cuidado personal; Factor 4: Emisiones industriales; Factor 5: Quema de biomasa.

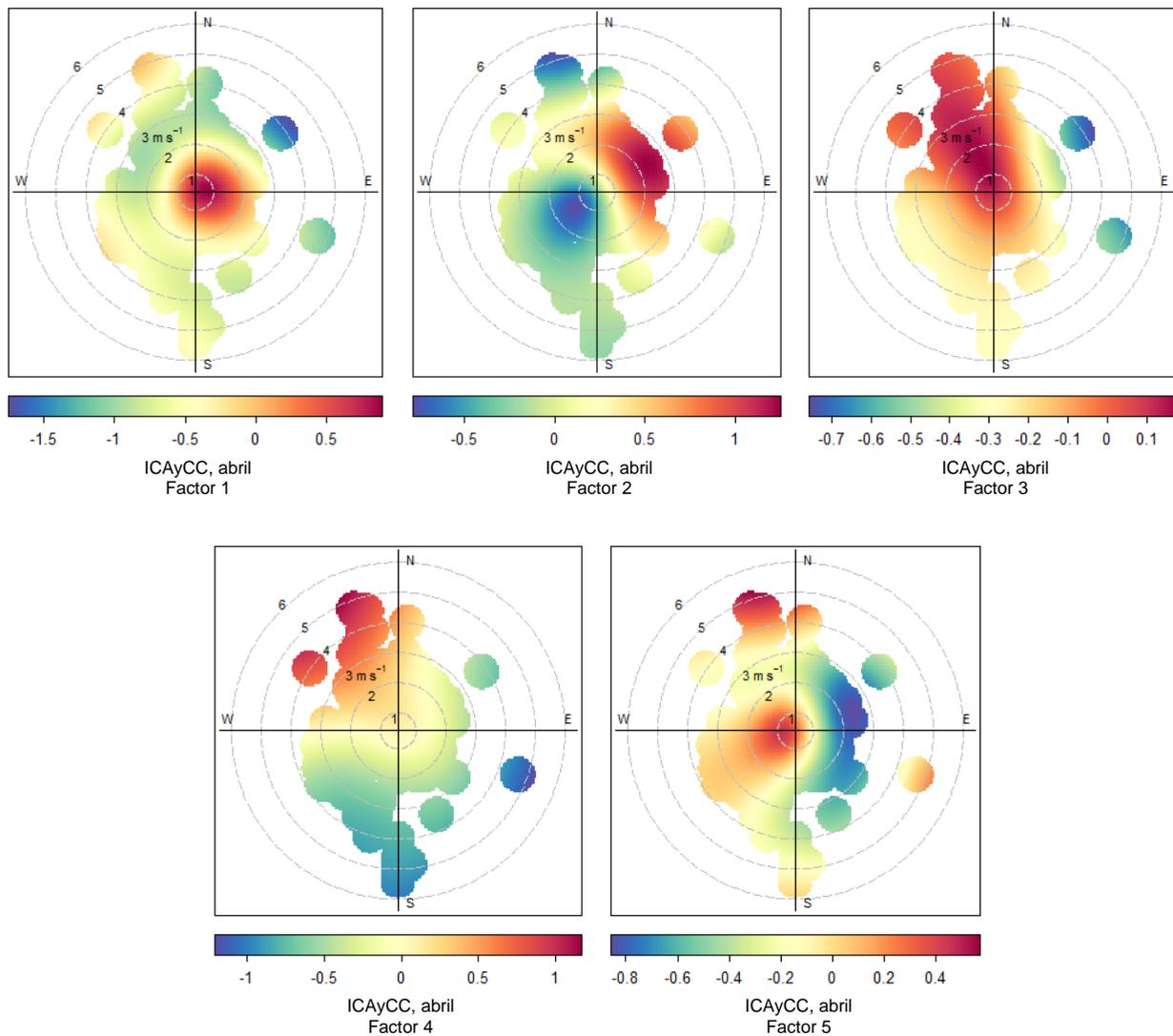


Figura 58 Gráficas polares bivariadas de los factores que dominan el comportamiento de los COVs estimados en la temporada seca cálida. Factor 1: Combustión y evaporación de combustibles fósiles, emisiones biogénicas y uso de productos de cuidado personal; Factor 2: Formación secundaria; Factor 3: Quema de biomasa; Factor 4: Descomposición o fermentación de materia orgánica; Factor 5: Emisiones industriales.

Producción académica generada de la tesis de Maestría

Congresos nacionales

- Palma-Jaimes J.L., Hernández-Camarillo M., Palacios-Arreola M.I., Amador-Muñoz O. (2022). Monitoreo continuo de compuestos orgánicos volátiles en el aire ambiente. Instituto de Ciencias de la Atmósfera y Cambio Climático (ICAyCC). 1er Congreso Estudiantil ICAyCC. Octubre 12-14, 2022. Ciudad de México.



Congresos internacionales

- Palma-Jaimes J.L., Hernández-Camarillo M., Misztal P.K., Amador-Muñoz O. (2023). Identificación y cuantificación de compuestos orgánicos volátiles en el aire ambiente de un sitio receptor de contaminantes de la Ciudad de México. Congreso Anual de Meteorología y Calidad del Aire (CAMCA). Instituto de Investigaciones Atmosféricas, Universidad San Francisco de Quito. Abril 21, 2023. Quito, Ecuador.

