



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

**INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y
APLICADAS**

CENTRO DE INVESTIGACIONES QUÍMICAS

**“Caracterización química de hidrocarburos aromáticos
policíclicos asociados con
partículas respirables (PM_{2.5}) en la zona centro de
Cuernavaca, Morelos”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

LICENCIADO EN DISEÑO MOLECULAR Y NANOQUÍMICA

P R E S E N T A:

VIOLETA GÓMEZ RAMÍREZ

DIRECTOR

DR. MARIO ALFONSO MURILLO TOVAR

AGRADECIMIENTOS

Al Sistema de Monitoreo Atmosférico del Estado de Morelos (SIMAEM) de la Secretaría de Desarrollo Sustentable y al encargado de la estación de moniterio en Plaza de Armas en el Centro de Cuernavaca, Morelos, Noé Ginez Hernández, quien brindó capacitación y facilidad de acceso a la misma.

Al Centro de Investigaciones Químicas, por el apoyo hacia la generación en la carrera y por la facilidad proporcionada con las instalaciones para mi formación profesional y para el desarrollo de este proyecto.

A la Red Temática de Contaminación Atmosférica y Mitigación de Cambio Climático del Centro de Ciencias de la Atmosfera de la UNAM por el apoyo con consumibles y materiales para la realización de sus trabajos de investigación.

Al Dr. Mario A. Murillo, por sus enseñanzas tanto prácticas como teóricas y su siempre actitud paciente. Por motivarnos a no dar paso atrás y continuar luchando por las metas propuestas haciéndonos sentir siempre como personas capaces. Por la aprobación para trabajar en este proyecto y su entusiasmo con el mismo.

Al Dr. Hugo A. Saldarriaga Noreña, por la ayuda brindada para solventar dificultades prácticas durante los trabajos en el laboratorio. Así como por su entera disposición para resolver dudas académicas, y sus aportaciones durante las sesiones tutoriales.

A la M.C. Mónica I. Arias, por su apoyo en el desarrollo del método analítico en CG-EM/EM-QQQ y su ayuda con el manejo de los equipos MiniVol.

A la Lic. Rosalía Vargas , por su apoyo siempre amable en asuntos administrativos y por su confianza durante el servicio y toda la carrera.

DEDICATORIAS

Este proyecto me ha tomado dos años después de graduarme para concluirlo, fue un camino de altibajos emocionales y de cambios personales. Espero que esto funcione para alguien a quien igual le haya costado enfocarse y finalizar pendientes. No está mal tardarse, estaría peor rendirse y olvidarlo. Aunque suene a pretexto.

En estos días he comenzado a pensar que hay personas que nacen con una estrella y brillan con mucha facilidad y luego estamos quienes no nacimos con alguna, entonces no nos queda más que contruir nuestra propia estrella pero eso no está mal, cuando tienes la oportunidad de construirla por ti mismo, tú decides las dimensiones y entonces quizá con mucho esfuerzo puedas lograr que sea más grande que otras. Mi experiencia me ha servido para alentar a personas cercanas a mi y no tan cercanas.

Así que la primer dedicatoria es para mi, y la más importante para mis padres quienes no han dejado de verme con orgullo, para mis hermanos que miran lo que hago como inspirador, y para todos mis amigos a los cuales les agradezco siempre ser apoyo y lealtad.

Gracias a mi asesor por siempre hacerme sentir capaz e importante para esto.

ÍNDICE

ABREVIATURAS Y ACRONIMOS	9
RESUMEN	11
INTRODUCCIÓN	12
ANTECEDENTES Y PROBLEMÁTICA	14
JUSTIFICACIÓN	18
OBJETIVOS	19
GENERAL	19
ESPECÍFICOS	19
MARCO TEÓRICO	20
MATERIAL PARTICULADO (PM)	20
Definición	20
Clasificación	20
PATÍCULAS FINAS, PM_{2.5}	22
Composición química	22
Afectaciones a la salud	22
HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICICLICOS EN PM_{2.5}	23
Efectos en la salud	25
Caracterización de fuentes de emisión de HAPs	26
Análisis Químico de HAPs en partículas	27
UBICACIÓN GEOGRÁFICA DE CUERNAVACA, MORELOS	33
PARTE EXPERIMENTAL	34
MATERIALES Y SUSTANCIAS	34
ACONDICIONAMIENTO DE MATERIALES	34
MUESTREO	35
Selección y descripción del sitio.	35
Recolección de muestras	35
PREPARACIÓN DE MUESTRAS	36
ANÁLISIS POR CG-EM/EM-QQQ	38
EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO DEL MÉTODO	39
Linealidad	39

Regresión lineal.....	39
Límites de detección (LOD _i) y cuantificación instrumental (LOQ _i)	41
Límites de detección (LOD _M) y cuantificación del método (LOQ _M)	42
Prueba de recuperación (recobro)	42
Coefficiente de variacion.....	43
CÁLCULO DE CONCENTRACIONES AMBIENTALES	43
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	45
IDENTIFICACIÓN DE HAPs EN CROMAOGRAFÍA DE GASES ACOPLADO A MASAS	45
DESEMPEÑO DEL MÉTODO	47
Linealidad.....	47
Regresión lineal ponderada	49
Límites de detección y cuantificación	50
Eficiencia de la extracción	52
Precisión del método	53
NIVELES AMBIENTALES.....	54
FUENTES DE EMISIÓN.....	58
CONCLUSIONES	63
PERSPECTIVAS A FUTURO.....	64
ANEXO 1.....	65
Tabla de datos para calcular las respuestas relativas de los estándares de HAPs en la curva de calibración.	65
GRÁFICAS PARA ESTANDARES DE HAPs	66
ANEXO 2.....	68
TABLAS DE DATOS PARA CALCULAR LA REGRESIÓN PONDERADA DE LOS ESTÁNDARES DE HAPS	68
Construcción de la tabla para Benzo(g, h, i)Perileno	68
ANEXO 3.....	69
CÁLCULO DE PENDIENTE PONDERADA Y ORDENADA AL ORIGEN PONDERADA.....	69
ANEXO 4.....	69
CÁLCULOS PARA LOD _i , LOQ _i , LOD _M , LOQ _M	70
ANEXO 5.....	71
TABLAS DE CALCULOS PARA P DE PEARSON	71
ANEXO 6	72

CONCENTRADO DE RESULTADOS DE LAS MUESTRAS Y CALCULO DE CONCENTRACIONES Y RECOBRO	72
ANEXO 7	74
TABLA DE RESULTADOS DE LAS PROPORCIONES DE DIAGNOSTICO PARA LAS MUESTRAS DE HAPs.....	74
ANEXO 8	74
TABLA DE FECHAS DE MUESTREO Y NÚMERO DE FILTROS.....	74
REFERENCIAS	75

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1 TABLA DESCRIPTIVA DE HAPS.	24
TABLA 2 TABLA DE FECHAS DE MUESTREO Y NÚMERO DE FILTROS.....	35
TABLA 3. TIEMPOS DE RETENCIÓN DE HAPS.	45
TABLA 4. ANÁLISIS ESTADÍSTICOS DE LINEALIDAD PARA LOS HAPS.	47
TABLA 5. TABLA DE RESULTADOS EN LA PRUEBA F DE FISHER PARA EL ACENAFTILENO. EN NEGRITA SEÑALADOS LOS DATOS POR ENCIMA DE LA F DE TABLAS.	49
TABLA 6. DATOS DE LA PENDIENTE (M) Y LA ORDENADA AL ORIGEN(B) EN LA REGRESIÓN LINEAL SIMPLE.....	50
TABLA 7. DATOS PONDERADOS DE LA PENDIENTE (M) Y LA ORDENADA AL ORIGEN (B) DE LA CURVA DE CALIBRADO.....	50
TABLA 8. LÍMITES DE DETECCIÓN (LODI Y LODM EN NG/M ₃) Y CUANTIFICACIÓN (LOQ _i Y LOQM EN NG/ML) DE LOS COMPUESTOS HAPS DE LOS ESTÁNDARES EN ESTE ESTUDIO.	51
TABLA 9. PORCENTAJES DE RECOBRO Y CV PARA CADA COMPUESTO DE HAPS.....	53
TABLA 10. CONCENTRACIONES DE HAPS MEDIDAS EN CUERNAVACA, MORELOS.....	56
TABLA 11. TABLA ESTADÍSTICA DE LOS DATOS DE LAS MUESTRAS DE HAPS.	57
TABLA 12. COMPARACIÓN DE CONCENTRACIONES PROMEDIO DE HAPS EN NG/M ₃	58
TABLA 13. PROPORCIONES DE DIAGNÓSTICO DE HAPS; IP/(IP+BGH _{IP}), FE/(FE+ANT), IP/BGH _{IP} , ANT/(ANT+FE), BAP/BGH _{IP} , BAA/(BAA+CHY).	60
TABLA 14. TABLA DE ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES CON ROTACIÓN VARIMAX.61	

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. COMPARATIVA DE TAMAÑO DE PARTÍCULA (EPA, 2013).....	22
FIGURA 2. ESQUEMA DE DISPOSICIÓN DE MATERIAL PARTICULADO FINO EN ZONA ALVEOLAR.	23
FIGURA 3. ESQUEMATIZACIÓN DE LA FORMACIÓN, REACTIVIDAD Y EMISIÓN DE HAPs Y . TOMADA DE EDGAR J., ERVENS B., & HERCKES P. (2017).....	25
FIGURA 4. EQUIPO DE EXTRACCIÓN ASISTIDA POR ULTRASONIDO.	28
FIGURA 5. COMPONENTES Y DISTRIBUCIÓN DEL CROMATÓGRAFO DE GASES.....	29
FIGURA 6. FRAGMENTACIÓN DEL FENANTRENO POR IMPACTO ELECTRÓNICO. OBTENCIÓN DEL IÓN MOLECULAR (M^+) 178 M/Z Y DOS FRAGMENTOS IONIZADOS; 176 M/Z Y 152 M/Z.	31
FIGURA 7. COMPONENTES DEL ESPECTRÓMETRO DE MASAS (TOMADO DE SAAVEDRA-CHARCA, ET AL., 2015).	31
FIGURA 8. ESPECTROMETRÍA DE MASAS EN TÁNDEM. (TOMADO DE STASHENKO, ELENA, ET AL., 2014)	32
FIGURA 9. ESQUEMA DEL ANALIZADOR CUADRUPOLO SIMPLE.	33
FIGURA 10. EQUIPOS HIGHVOL INSTALADOS EN EL CENTRO DE CUERNAVACA, MORELOS, SOBRE EL PALACIO DE CORTÉS (SITIO DE MUESTREO).	36
FIGURA 11. EXTRACCIÓN DE COMPONENTES ORGÁNICOS. (1) TRANSFERIR FILTROS A TUBOS DE ENSAYO, (2) AGREGAR CM HASTA CUBRIR LOS FILTROS, (3) LLEVAR A BAÑO DE ULTRASONIDO POR 30 MIN A TEMPERATURA AMBIENTE, (4) TRANSFERIR CON PIPETA PASTEUR EL CM DEL TUBO DE ENSAYO A UN MATRAZ BOLA, (5) LLEVAR A REDUCCIÓN EN EVAPORADOR ROTATORIO HASTA 0.5 ML APROX., (6) FILTRAR EN MEMBRANA TPFE, (7) TRANSFERIR A VIAL ÁMBAR, (8) LLEVAR A REDUCCIÓN CON CORRIENTE SUAVE DE NITRÓGENO, (9) AFORAR A 1 ML CON ESTÁNDAR INTERNO Y TRANSFERIR A UN INSERTO, ALMACENAR EN VIAL ÁMBAR.	37
FIGURA 12. CROMATÓGRAFO DE GASES ACOPLADO A MASAS DE TRIPLE CUADRUPOLO DEL DEPARTAMENTO DE ANALÍTICA EN EL CIQ-UAEM.	38
FIGURA 13. CROMATOGRAMA CORRESPONDIENTE A HAPs EN EL ESTÁNDAR INTERNO DE LAS PRUEBAS. (1) ACN, (2) FLU, (3) FE, (4) ANT, (5) PIR, (6) BAA, (7) CRI, (8) BbF, (9) BkF, (10) BAP, (11) IP, (12) DBAHA, (13) BGHIP.	46
FIGURA 14. IDENTIFICACIÓN DEL ESTANDAR BkF, CROMATOGRAMA DE GASES Y ESPECTROMETRÍA DE MASAS.	46
FIGURA 15. GRÁFICA DE CALIBRADO PARA EL ESTÁNDAR BkF, COMPUESTO DE ALTO PESO MOLECULAR.	48
FIGURA 16. GRÁFICA DE CALIBRADO PARA EL ESTÁNDAR CRI, COMPUESTO DE MEDIANO PESO MOLECULAR.	48
FIGURA 17. GRÁFICA DE CALIBRADO PARA EL ESTÁNDAR ANT, COMPUESTO DE BAJO PESO MOLECULAR.	48



ABREVIATURAS Y ACRONIMOS

Material Particulado: **PM**

Hidrocarburos aromáticos policíclicos: **HAPs**

Cromatografía de gases acoplado a masas: **CG-EM/EM-QQQ**

Acenaftileno: **Ace**

Fluoreno: **Flu**

Fenantreno: **Fe**

Antraceno: **Ant**

Pireno: **Pir**

Benzo(a)antraceno: **BaA**

Criseno: **Cri**

Benzo(b)fluorantreno: **BbF**

Benzo(k)fluorantreno: **BkF**

Benzo(a)pireno: **BaP**

Indeno(1,2,3-cd) pireno: **IP**

Dibenz(a,h)antraceno: **DBahA**

Benzo(g,h,i)perileno: **BghiP**

Oxido de carbono: **CO**

Dióxido de nitrógeno: **NO₂**

Dióxido de azufre: **SO₂**

Ozono: **O₃**

Centro de Investigaciones Químicas: **CIQ**

Ultravioleta: **UV**

Kilo Hertz: **KHz**

Cromatografía de líquidos de alta eficacia (*High Performance Liquid Chromatography*): **HPLC**

Instituto Nacional de Estadística y Geografía: **INEGI**

Environmental Protection Agency: **EPA**

Politetrafluoretileno: **PTFE**

Norma Oficial Mexicana: **NOM**

Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales: **SEMARNAT**

Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático: **INECC**

Cloruro de Metileno: **CM**

Monitoreo de ion selectivo (*Selected Ion Monitoring*): **SIM**

Límite de detección (*Limit of detection*): **LOD**

Límite de cuantificación (*Limit of quantification*): **LOQ**

Coefficiente de variación: **CV**

Desviación estándar: **DE**

Análisis de componentes principales: **ACP**

Componente 1: **PC₁**

RESUMEN

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos son compuestos que, por sus características químicas, tales como reactividad y bioactividad, han generado un gran interés científico. En este estudio se colectaron muestras de $PM_{2.5}$ en un equipo de muestreo de alto volumen sobre fibra de vidrio en el Centro de Cuernavaca, Morelos entre el 8 de diciembre de 2015 y el 30 de diciembre del 2016. Los HAP fueron extraídos de las partículas con cloruro de metileno asistido por ultrasonido y analizados por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas en tándem de triple cuadrupolo (CG-EM/EM-QQQ). La evaluación del desempeño mostró que el método analítico empleado es satisfactorio para la identificación y cuantificación confiable de niveles traza de HAPs en extractos orgánicos obtenidos de partículas finas. Se reportan límites de detección en un rango de 0.0027 ng/m^3 a 0.0650 ng/m^3 . Para 13 compuestos (acenaftileno (Ace), fluoreno (Flu), fenantreno (Fe), antraceno (Ant), pireno (Pir), benzo(a)antraceno (BaA), criseno (Cri), benzo(b)fluorantreno (BbF), benzo(k)fluorantreno (BkF), benzo(a)pireno (BaP), indeno(1,2,3-cd) pireno (IP), dibenz(a,h)antraceno (DBahA), benzo(g,h,i)perileno (BghiP). La abundancia promedio total encontrada va de 3.085 a 8.578 ng/m^3 , el compuesto con mayor concentración es el Benzo(k)Fluorantreno; mientras que la menor concentración corresponde al Fluoreno. Las razones isoméricas y el análisis de componentes principales sugieren que la presencia de HAPs asociadas con $PM_{2.5}$ en el aire ambiente del Centro de Cuernavaca, podría ser atribuida principalmente a la combustión vehicular de gasolina y diésel. Además de la combustión de biomasa (madera).

INTRODUCCIÓN

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) son compuestos ampliamente estudiados por su importancia en materia de contaminación ambiental y salud pública. Son emitidos por quema incompleta de combustibles fósiles, residuos domésticos y biomasa (madera), y representan un riesgo para la salud humana ya que, por su estructura química, poseen propiedades carcinógenas y mutagénicas.

Son compuestos que se encuentran en partículas respirables de la fracción fina del material particulado (PM, por sus siglas en inglés, *particulate matter*) presentes en el aire ambiente, cuya clasificación proviene de tamaño del diámetro aerodinámico de las partículas (PM_{2.5}, partículas de diámetro igual o menor a 2.5 μm), condición que les permite llegar hasta la zona alveolar del sistema respiratorio en donde se depositan, siendo los posibles causantes de cáncer pulmonar.

En adición, estos compuestos (HAPs) son susceptibles a formar derivados aún más tóxicos mediante reacciones atmosféricas promovidas por luz ultravioleta y condiciones meteorológicas (temperatura, humedad, presión, dirección y velocidad del viento), así como por la presencia de otros contaminantes en el aire (CO, NO₂, SO₂, O₃).

Si bien en México existe información documentada sobre HAPs asociados a PM_{2.5} presentes en el aire ambiente y sus concentraciones, así como la caracterización de las fuentes de emisión, no hay información antes del año 2012; y sobre todo en el estado de Morelos, la información científica que soporte la contribución de las rutas de emisión y el efecto de condiciones ambientales como la humedad relativa, la

temperatura, la radiación solar y la dirección del viento, sobre la concentración de HAPs suspendidos como partículas en el aire, está escasamente documentada. El análisis de las contribuciones de estas rutas aporta, además de conocimiento científico fundamentado, un antecedente importante para el control de los niveles de PM_{2.5} y HAPs en el aire al definir cuáles son las actividades antropogénicas que contribuyen a su presencia en el ambiente.

En este trabajo se realiza la caracterización química de 13 HAPs: acenaftileno (Ace), fluoreno (Flu), fenantreno (Fe), antraceno (Ant), pireno (Pir), benzo(a)antraceno (BaA), criseno (Cri), benzo(b)fluorantreno (BbF), benzo(k)fluorantreno (BkF), benzo(a)pireno (BaP), indeno(1,2,3-cd)pireno (IP), dibenz(a,h)antraceno (DBahA), benzo(g,h,i)perileno (BghiP), en la fracción orgánica de PM_{2.5} mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas de triple cuadrupolo con la finalidad de evaluar sus concentraciones en partículas, identificar sus potenciales fuentes de emisión y el efecto de condiciones ambientales. Este análisis se basó en el cálculo de razones isoméricas de los HAPs detectados. Asimismo, un análisis de componentes principales (ACP) permitió distinguir con mayor confiabilidad la contribución por distintos procesos antropogénicos y naturales en la zona de muestreo.



ANTECEDENTES Y PROBLEMÁTICA

La problemática ambiental como resultado del deterioro de la calidad del aire involucra principalmente afectaciones sociales y de salud, dado que este tipo de contaminación propicia obstrucción visual y presencia de *smog* en el aire, así como complicaciones de enfermedades respiratorias de los habitantes de zonas urbanas en donde la presencia de compuestos tóxicos en la atmosfera representa uno de los mayores riesgos de salud pública.

El material particulado (PM), es uno de los contaminantes atmosféricos con mayor interés científico, debido a sus potenciales afectaciones en escala global por contaminación del aire y cambio climático, y en niveles regionales por problemas de salud pública, que implican a sus propiedades toxicológicas (Finlayson-Pitts & Pitts, 2000). Las $PM_{2.5}$ representan el segundo riesgo ambiental más importante para la salud humana, se atribuyen 20,496 muertes anuales por la exposición a material particulado en exteriores, 1.75% de la carga de enfermedad (461,454 años de vida saludables perdidos ajustados por discapacidad) por PM. (INEGI 2010, IHME 2010, IHME 2012).

Las afectaciones a la salud por $PM_{2.5}$ son atribuidas principalmente a su tamaño que facilita el proceso de concentración en alvéolos pulmonares (Borja-Aburto V. H., et al. 2000). Sin embargo, su complejidad química ha sido también sugerida como otro de los factores que influyen en el desarrollo de padecimientos por exposición a partículas respirables (INECC), pese a que la composición del $PM_{2.5}$ ha tenido avances aún hay un gran reto por clasificar la compleja matriz de compuestos que se encuentran en esta fracción de la contaminación ambiental, retro atribuido a las concentraciones traza, reactividad y volatilidad de la matriz. Entre las sustancias

que constituyen las $PM_{2.5}$, los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) han sido documentados como uno de los principales responsables de efectos adversos a la salud. Los HAPs con 2 o 4 anillos aromáticos se distribuyen entre el material particulado y la fase gaseosa, los compuestos con 4 o 6 anillos se encuentran asociados predominantemente a la fracción fina de las partículas (Finlayson-Pitts & Pitts et al., 2000).

Los HAPs asociados a partículas $PM_{2.5}$ son contaminantes con alto potencial toxicológico, representan no solo una contingencia ambiental importante, sino que también son responsables de afecciones a la salud humana. Estos compuestos han sido clasificados como sustancias persistentes tóxicas (TPS) por la agencia de sustancias tóxicas (ATSDR, 2009) y también como componentes orgánicos semi volátiles (Mastral et al., 2003). Las características específicas de los HAPs son su alta volatilidad, baja solubilidad, capacidad mutagénica o carcinogénica, además de ser fácilmente transportados por largas distancias con el viento, trayectos en los cuales, aquellos de menos de tres anillos, pueden reaccionar con la luz solar, NO_x y O_3 , que los convierte en contaminantes potencialmente más tóxicos incluso en concentraciones bajas en las que normalmente se encuentran (Akyüz et al., 2008).

En adición a la problemática que representa la presencia de HAP asociados a partículas respirables, se ha demostrado que pueden sufrir reacciones en la atmósfera y formar sustancias con mayor riesgo para la salud humana y el ambiente (Sophie Tomaz, et al. 2017). Entre esos productos derivados de HAP hay dos grupos importantes por su asociación con riesgosas afectaciones a la salud: los HAP oxigenados (oxi-HAP) y los hidroxilados (hidroxi-HAP). Que son formados a través de reacciones de oxidación mayormente en fase gaseosa, que involucran especies oxidantes como ozono, radicales hidroxilo y nitrato, o bien, por reacciones

fotoquímicas que han sido recientemente investigadas y reportadas (Adriana Barradas, et al. 2017), (Sophie Tomaz, et al. 2017), (Shaojie Zhuo, et al. 2017), (Jereshon Dale Eagar, et al. 2017), (Eliane Teixeira Sousa, et al. 2016).

Concentraciones altas de HAP son más frecuentemente asociadas con la combustión de hidrocarburos fósiles (Barradas A., et al, 2014) , emisiones vehiculares e industriales (Ringuet, J., et al, 2012), en dónde condiciones ambientales como la humedad no juegan un papel importante, mientras que la temperatura es significativa en épocas secas y frías del año y no es determinante en épocas húmedas (Muñoz A., et al, 2011), los HAP medidos corresponden a compuestos de alto peso molecular, lo cual en adición con lo anterior sugiere que muy probablemente las fuentes de emisión corresponden a la quema de carbón y emisiones vehiculares (Saldarriaga H., et al, 2015).

La quema de biomasa es otra de las fuentes principales de emisión de HAP, las concentraciones de estos compuestos aumentan hasta seis veces en comparación con épocas del año en las cuales los incendios forestales o épocas de zafra (quema de caña de azúcar) se ven disminuidos. El 52% de los HAP medidos son carcinógenos, y el potencial carcinógeno y mutagénico aumenta hasta 4 veces, al mismo tiempo que la concentración de $PM_{2.5}$ es mayor a la concentración de PM_{10} . (Mujica V., et al, 2015)

Por tanto, los datos sugieren que, durante el día, las emisiones directas (principalmente en el escape de vehículos) contribuyeron a la presencia de HAPs. En un estudio realizado en Araraquara, Sao Paulo, observaron que las muestras colectadas por la noche durante emisiones ardientes de caña de azúcar, fueron la principal fuente de HAPs; tales como fenantreno (Fe), criseno (Cri), fluoreno (Flu), pireno (Pir), benzo(b)fluorantreno (BbF) y benzo(k)fluorantreno (BkF). (Souza K., et al, 2014)

En México las investigaciones que reportan niveles de concentraciones de HAP en PM son cada vez más, sin embargo, no en todos los estados se han realizado estudios para determinar estos niveles o sugerir las posibles fuentes de emisión. En Guadalajara, México en 2018 la concentración reportada de la suma de 14 HAP en PM_{2.5} fue 5.65±4.60 ng/m³. Los HAP de peso molecular más alto y presión de vapor más bajo (BghiP, IP, BbF, BaP y BkF) correspondieron al 74.7%, seguido de los compuestos con mediano peso molecular (chry, BaA, Pir y Flt) que correspondieron al 19.7% y por último los compuestos con peso molecular bajo (Fe, Flu, Acy, Acn y Ant) correspondieron al 5.6%. En este mismo estudio los promedios de concentraciones individuales fueron reportadas en un rango de 0.03 ng/m³ (Acn) a 1.45 ng/m³ (BghiP). Anteriormente en el año 2012 también en Guadalajara el rango de concentraciones fue de 0.01 ng/m³ (Flu) a 1.25 ng/m³ (BghiP). En la Ciudad de México, el rango de concentraciones reportadas fue de 0.02 ng/m³ (Flu) a 1.45 ng/m³ (BghiP). En Huixtla, Chiapas las concentraciones reportadas fueron de 5.52 ng/m³ a 3.7 ng/m³ y en Jojutla-Zacatepec las concentraciones fueron de 3.9 ng/m³ a 5.8 ng/m³ (No se reportan a que compuestos corresponden las concentraciones mínimas y máximas), (Barradas G. et al., 2015; MA Murillo-Tovar et al., 2018; Amador M. et al., 2011; Mugica V. et al., 2015).

El antecedente en el estado de Cuernavaca corresponde a un estudio realizado en el año 2013, las muestras se colectaron entre enero y febrero de ese año, en dos puntos de la ciudad; el centro histórico de la ciudad y el Centro de Investigaciones Químicas (CIQ) de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos. El rango de concentraciones encontradas fue entre 0.81 ng/m³ (Acn) a 2.14 ng/m³ (BghiP), y la suma de 15 HAPs fue 22.57 ng/m³ en el centro y de 25.43 ng/m³ en el CIQ. El estudio empleo equipos de bajo volumen, y la extracción se realizó en diclorometano, las muestras se analizaron mediante cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas de cuadrupolo simple (Saldarriaga H., et al. 2015).



JUSTIFICACIÓN

En México la información documentada sobre investigaciones científicas que estudien los niveles ambientales y las fuentes de emisión de HAP en el aire es todavía insuficiente y se carece de regulaciones que las controlen. En este trabajo se propone el empleo de un sistema de triple cuadrupolo () para la caracterización y cuantificación de los compuestos. El arreglo de CG-EM/EM-QQQ, a diferencia del acople de CG/EM con cuadrupolo simple podría mejorar la confiabilidad de la determinación de HAPs de la estimación de las fuentes que los emiten.

El incremento en las concentraciones atmosféricas de HAPs durante los últimos años hace de crucial importancia el control de las emisiones antrópicas y la prevención de emisiones naturales (incendios forestales), sin embargo, sobre este tema las regulaciones en México son nulas.

En otros países se han determinado algunos HAPs como marcadores de fuentes específicas asociadas a emisiones de gasolina y diésel, así como a emisiones por combustión de biomasa y carbón. La determinación de razones de pares de isómeros o proporciones de diagnóstico de HAPs se emplean para establecer posibles fuentes de emisión. Estas herramientas entre otras han sido la base fundamental en México para establecer las posibles fuentes de emisión. No obstante, se puede mejorar la selectividad de los métodos empleando equipos con mejor resolución y alcance en la detección de concentraciones traza de los contaminantes.



OBJETIVOS

GENERAL

- Evaluar las concentraciones atmosféricas de HAPs en partículas respirables ($PM_{2.5}$) mediante CG-EM/EM-QQQ con la finalidad de distinguir sus potenciales fuentes de emisión.

ESPECÍFICOS

- Calificar el desempeño del método analítico para la determinación de 13HAP extraídos de partículas $PM_{2.5}$
- Identificar y cuantificar HAPs en el aire ambiente asociados a partículas respirables ($PM_{2.5}$) mediante Cromatografía de gases acoplado a masas de triple cuadrupolo (CG-EM/EM-QQQ).
- Determinar posibles fuentes de emisión de HAPs mediante razones isoméricas y procedimientos estadísticos no paramétricos y multivariados.

MARCO TEÓRICO

MATERIAL PARTICULADO (PM)

Definición

Las partículas suspendidas en el aire o material particulado (PM, por sus siglas en inglés) son un contaminante emitido en procesos de combustión incompleta de materia orgánica (biomasa, combustibles fósiles, etc.) y durante actividades de construcción (Adriana Barradas, 2016). El material particulado, es ampliamente estudiado porque se ha demostrado que tiene efectos nocivos en el ambiente y la salud humana (Bolton, J., et al. 2000). Afecta directamente los procesos climatológicos, tanto directa como indirectamente por la absorción y dispersión de la radiación solar, así como la obstrucción visual. Es una matriz extremadamente compleja que contiene una amplia gama de especies químicas, incluidos ácidos y sales inorgánicos, metales, agua y una mezcla compleja de compuestos orgánicos de baja volatilidad (Walgraeve et. al, 2010).

Clasificación

El material particulado (PM) está constituido por un conjunto de partículas suspendidas en el aire ambiente que se describen conforme al número, tamaño, forma, área superficial, composición química, solubilidad y origen. (Adriana Barradas, 2016).

Determinar la composición química de las partículas que se encuentran dentro del PM es importante desde el punto de vista epidemiológico y técnico, ya que permite determinar el potencial efecto en la salud humana por la presencia de sustancias

toxicas y cancerígenas adheridas a este y valorar el aporte de las fuentes de emisión a la contaminación del aire ambiente. Dentro de la amplia composición del PM se ha demostrado la presencia de metales (Hu et al. 2009), compuestos orgánicos volátiles, hidrocarburos aromáticos policíclicos, dibenzo-p-dioxinas y furanos, bifenilos policlorados, endotoxinas (Nel et al. 2006).

El material particulado de la fracción respirable esta dividido en dos principales grupos de acuerdo con el tamaño de la partícula: PM₁₀ y PM_{2.5} (Samara & Voutsas, 2005). Las partículas PM₁₀ (diámetro aerodinámico < 10 µm) son partículas sólidas o líquidas dispersas en la atmósfera, conocidas como partículas finas, tienen la capacidad de penetrar y depositarse en la región traqueo-bronquial del tracto respiratorio (Vinitketkumnun et al. 2002).

Las partículas PM₁₀ son aquellas cuyo diámetro es menor a 10 µm y mayor a 2.5 µm, son denominadas partículas gruesas y en general son emitidas por suspensión de polvo y otros materiales en la superficie del suelo. Las partículas PM_{2.5}, son partículas finas cuyo diámetro es igual o menor a 2.5 µm, se generan en fuentes naturales como incendios forestales o fuentes antropogénicas como combustiones industriales y su tamaño hace posible que ingresen al sistema respiratorio hasta depositarse en la zona alveolar del tracto respiratorio (Dominici et al. 2006).



FIGURA 1. Comparativa de tamaño de partícula (EPA, 2013).

PATÍCULAS FINAS, PM_{2.5}

Composición química

El material particulado fino está constituido principalmente por sales inorgánicas, metales, una gran variedad de compuestos orgánicos y componentes biológicos, mismos que pueden afectar a la salud humana (Ringuet, J., et al. 2012).

Entre los compuestos orgánicos que han sido caracterizados y asociados con PM, en la fracción menos polar se concentran los hidrocarburos aromáticos policíclicos, que son compuestos químicos de más de dos anillos aromáticos en sus estructuras y de los que se conocen propiedades toxicológicas como carcinogénicas y mutagénicas (Adriana Barradas, 2016).

Afectaciones a la salud

Estudios epidemiológicos realizados en 2008 han indicado que el PM puede ser un factor de riesgo para el desarrollo e incremento de enfermedades alérgicas, respiratorias y cardiovasculares (Hart, J., et al 2008). El material particulado con

diámetro aerodinámico igual o menor a los $2.5 \mu\text{m}$, $\text{PM}_{2.5}$, es más frecuentemente asociado con problemas a la salud humana, dado que, por su tamaño puede ingresar al sistema respiratorio con mayor facilidad, incluso es probable que se depositen en la zona alveolar, donde la capacidad toxicológica es determinada por la composición química. (Knecht, A. et al, 2010). Los niveles de PM fino ($2.5 \mu\text{m}$) están asociados con un aumento de la morbilidad y la mortalidad por enfermedades respiratorias y cardiovasculares (Hart, J., et al 2008).

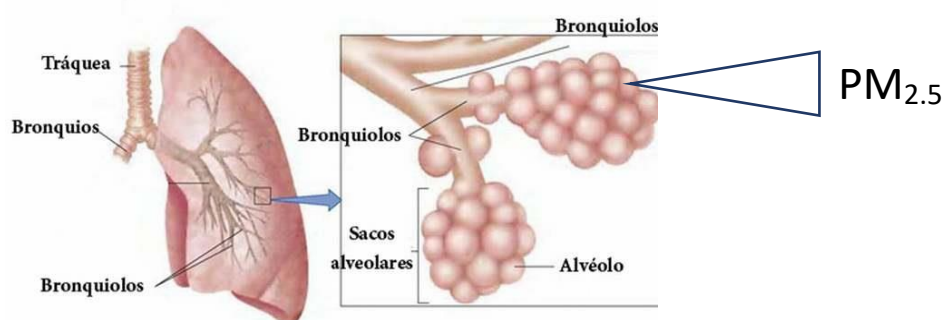
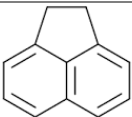
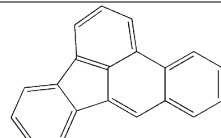
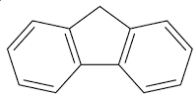
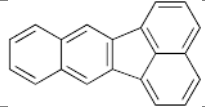
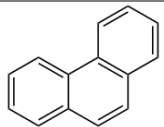
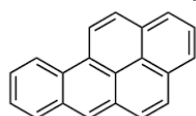
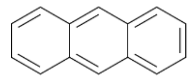
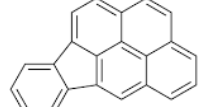
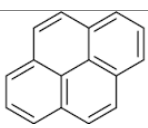
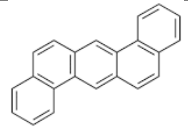
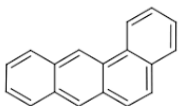
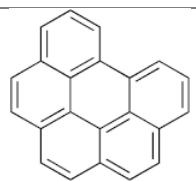
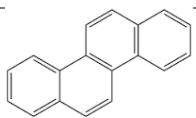


FIGURA 2. Esquema de disposición de material particulado fino en zona alveolar.

HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICICLICOS EN $\text{PM}_{2.5}$

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) son contaminantes ambientales que se encuentran distribuidos entre la fase gaseosa y el material particulado en el aire ambiente. Su estructura química consiste en dos o más anillos aromáticos. Dentro de los HAPs que han sido caracterizados se han destacado por sus propiedades carcinogénicas y mutagénicas, 13 compuestos; Acenaftileno (Ace), Fluoreno (Flu), Fenantreno (Fe), Antraceno (Ant), Pireno (Pir), Benzo(a)antraceno (BaA), Criseno (Cri), Benzo(b)Fluorantreno (BbF), Benzo(k)fluorantreno (BkF), Benzo(a)Pireno (BaP), Indeno(1,2,3-cd)Pireno (IP), Dibenzo(a,h)Antraceno (DBahA) y Benzo(g,h,i)Perileno (BghiP).

Tabla 1 Tabla descriptiva de HAPs.

Compuesto	Peso (g/mol)	CAS	ESTRUCTURA		Peso (g/mol)	CAS	ESTRUCTURA
Ace	154.2	208-96-8		BbF	252.3	205-99-2	
Flu	166.2	86-73-7		BkF	252.3	207-08-9	
Fe	178.2	85-01-8		BaP	252.3	50-32-8	
Ant	178.2	120-12-7		IP	276.3	193-39-5	
Pir	202.2	129-00-0		DBAHA	278.3	53-70-3	
BaA	228.2	56-55-3		BghiP	276.3	191-24-2	
CRI	228.2	218-01-9					

Los HAPs con bajo peso molecular son generalmente formados durante procesos de combustión de baja temperatura (combustión de biomasa), mientras que los compuestos más estables y de mayor peso molecular son formados en procesos de combustión en temperaturas más elevadas (combustiones vehiculares e industriales). Lo cual es una buena referencia de marcadores para las fuentes de emisión (Mostert et al., 2010).

Las fotorreacciones directas en las partículas pueden ser más significativas que las que ocurren dentro de la fase gaseosa porque las partículas suelen presentar

tiempos de vida atmosféricos más largos. Los HAPs pueden formar especies oxigenadas y nitradas a través de reacciones con especies oxidativas, tales como radicales de ozono (hidroxilo y peróxido) y nitrato, así como mediante reacciones inducidas por UV (Vione, et al., 2006).

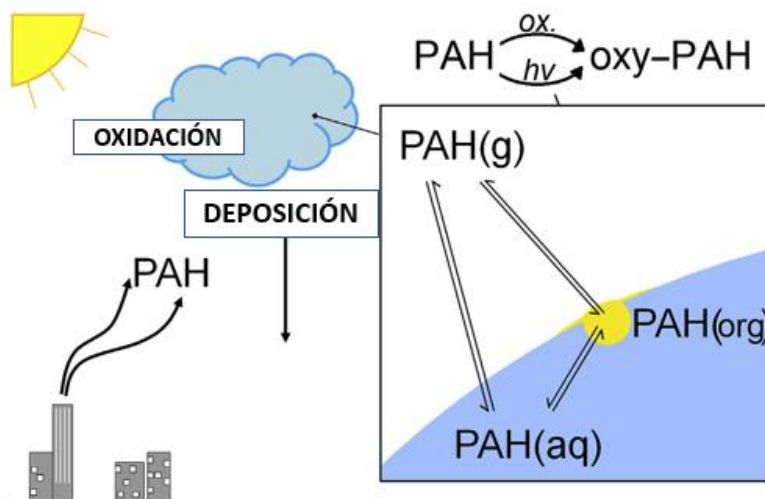


FIGURA 3. Esquemización de la formación, reactividad y emisión de HAPs y. Tomada de Edgar J., Ervens B., & Herckes P. (2017)

Efectos en la salud

Los HAPs son clasificados como mutágenos directos e indirectos muy potentes. Algunos HAPs desempeñan un papel importante en la actividad mutagénica de las partículas en el aire y se consideran entre los compuestos orgánicos extraídos más riesgosos debido a sus propiedades cancerígenas (IARC, 1983, 1989). La ruta de admisión principal para ambos grupos en humanos es el sistema respiratorio. Se han reportado aumentos del riesgo de cáncer debido a HAPs durante la temporada de cosecha de caña de azúcar (Silva, et al. 2010 y Andrade, et al. 2010).

Caracterización de fuentes de emisión de HAPs

La caracterización de fuentes de emisión es crucial para tomar medidas de control efectivas que reduzcan los niveles ambientales de HAPs por procesos antropogénicos. En la identificación de fuentes se han empleado métodos que ayudan a evaluar su contribución, los métodos más empleados y documentados han sido; análisis de regresión lineal (Akyüz et al., 2008; Li et al., 2006), factorización de matriz positiva (Zuo et al., 2007), UNMIX (modelo de análisis de datos de la EPA) y balance de masa química (Yang et al., 2004).

Se han determinado algunos HAPs como marcadores de fuentes específicas: BaA, Chry, BbF, BkF, Bap, IP, BghiP son indicadores de emisiones de gasolina y diésel (Chen, F. et al, 2013) (Wu, Y. et al, 2014) (Sadikysis, I. et al, 2012). IP es el más asociado a emisiones de gasolina (Ravindra, K. et al, 2006), BbF es asociado a emisiones de diésel (Hong, H. S. et al, 2007). Acn y Flu son marcadores de combustión de biomasa y carbón (Kong, S. F. et al, 2013), al igual que el fenantreno y el pireno asociados como marcadores de combustiones de madera (Bourotte, C. et al, 2005) y carbón (Tian, F. L. et al, 2009).

Las razones de pares de isómeros o proporciones de diagnóstico de HAPs son utilizadas con frecuencia para establecer las posibles fuentes de emisión. Las razones utilizadas en este estudio han sido reportadas por otros autores estableciendo rangos o valores que permiten hacer las estimaciones para las fuentes de origen de los HAPs.

Para $IP/(IP+BghiP)$, los valores entre 0.20-0.50 sugieren como posible fuente la combustión de petróleo en combustibles fósiles, tales como gasolina y aceites, mientras que los valores entre 0.35-0.70 sugieren emisión por combustión de diésel como fuente. En el caso de la relación $BaA/(BaA+Cri)$ los valores entre 0.38-0.64 y 0.22-0.55 sugieren la combustión de diésel y gasolina como posibles fuentes de

emisión respectivamente. Valores entre 0.40-0.50 de Flt/(Flt+Pir) sugieren posibles fuentes de emisión por combustibles fósiles, en especial gasolina. En la relación Ant/(Ant+Fen) valores >0.1 sugieren fuentes de emisión por combustiones (Li et al., 2006).

Análisis Químico de HAPs en partículas

Fundamentos de la técnica de extracción asistida por ultrasonido

Este método tiene como objetivo desprender el compuesto buscado del material que lo contiene utilizando sonidos de alta frecuencia (más de 20 KHz). Las partículas sólidas y líquidas vibran, se aceleran ante la acción ultrasónica, como resultado el soluto pasa rápidamente de la fase sólida al disolvente. Este es un método no invasivo ni destructivo. Puede dividirse en ultrasonido de señal y de potencia (Azuola, R., et al., 2007):

- Ultrasonido de señal: proporciona información sobre el producto al modificar la señal de ultrasonido que recibe. Son utilizadas en el monitoreo de procesos, por ejemplo; en la industria alimentaria.
- El ultrasonido de potencia: con una frecuencia más baja y mayor potencia producen cambios físicos y químicos en el medio a través de la generación y subsiguiente colapso de burbujas de cavitación, las cuales aparecen, crecen y colapsan dentro del líquido.

Se ha encontrado que la extracción asistida por ultrasonido tiene eficiencia mayor que la extracción por disolventes, 11 veces mayor que la extracción por destilación y 35 veces mayor que la extracción por *soxhlet* (Azuola, R., et al., 2007).

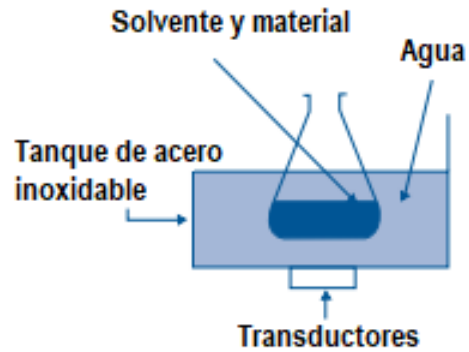


FIGURA 4. Equipo de extracción asistida por ultrasonido.

Fundamentos de la técnica cromatográfica

La cromatografía de gases acoplada a masas es ampliamente utilizada para el análisis de compuestos volátiles y semivolátiles. Es una técnica de identificación, separación y cuantificación de compuestos con altas resoluciones, sensibilidad y tiempos de análisis cortos comparados con técnicas como la cromatografía de líquidos de alta resolución (CLAR). En esta técnica para el análisis de una mezcla de compuestos, la muestra que es inyectada en el cromatógrafo de gases se separa en la columna cromatográfica obteniendo la elución sucesiva de los componentes individuales aislados que pasan inmediatamente al espectrómetro de masas. Cada uno de estos componentes se registra en forma de pico cromatográfico y se identifica mediante su respectivo espectro de masas.

Los componentes fundamentales de un cromatógrafo de gases son: Fuente de gas, sistema de inyección, horno, columna cromatográfica, sistema de detección y sistema de registro.

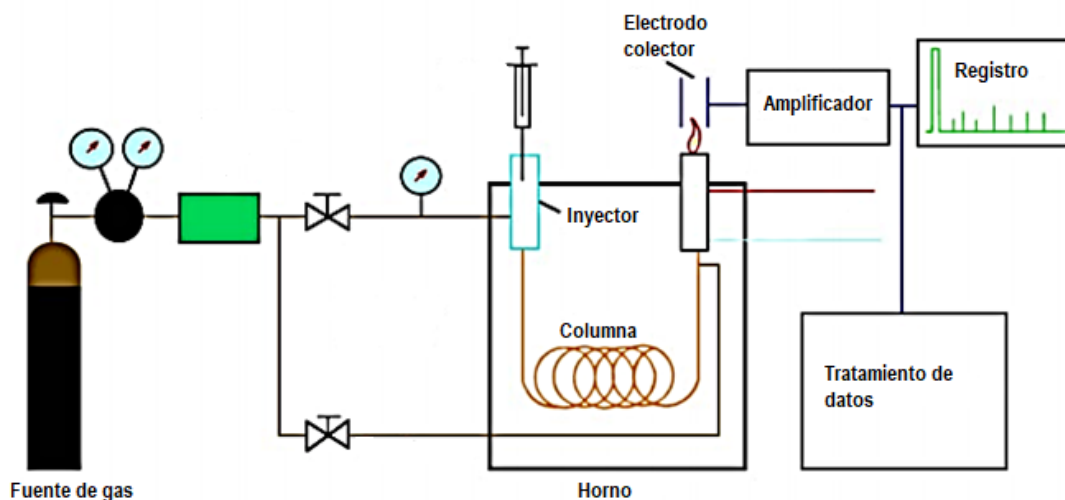


FIGURA 5. Componentes y distribución del cromatógrafo de gases.

Los gases portadores utilizados son gases inertes, generalmente se utiliza Helio, y no tienen ninguna influencia en las reacciones llevadas a cabo en el equipo, cumple básicamente dos propósitos: transportar los componentes de la muestra y crear una matriz adecuada para el detector. En la cromatografía de gases ocurren dos fenómenos importantes: la adsorción y absorción. El primero es la retención de una especie química en los sitios activos de la superficie de un sólido, el proceso puede ser físico o químico y depende de la naturaleza de la sustancia adsorbida, de la temperatura, de la naturaleza y de la concentración. La absorción es la retención de una especie química por parte de una masa y depende de la tendencia que tiene esta a formar mezcla o reaccionar químicamente con la misma.

El horno tiene como función mantener con gran precisión la columna a una temperatura fija, y debe ser capaz de incrementar la temperatura a una velocidad constante y prefijada en caso de que se requiera análisis con rampas de temperatura.

En la cromatografía de gases, la muestra se inyecta en la fase móvil (gas portador) y se hace pasar por la fase estacionaria en la columna capilar, en donde la velocidad de migración de cada componente será en función de su afinidad a la fase estacionaria, este factor representa el tiempo de retención de los compuestos. Los compuestos con mayor afinidad a la fase estacionaria se moverán más lentamente por la fase móvil y viceversa, el tiempo de retención depende de propiedades como la presión de vapor, los compuestos con menor presión de vapor poseerán un tiempo de retención menor en el método. Las tres técnicas de inyección de muestra que se emplean en esta técnica son: *Split* que consiste en inyectar y vaporizar (en cámara de vaporización) al tiempo que se deja pasar hacia la columna solo una fracción de la muestra inyectada; *Split-less* que al igual que la técnica de *Split* inyecta y vaporiza, pero dirige toda la muestra a la columna; y *on colum* que se lleva a cabo en frío, para evitar la etapa de vaporización y la posible descomposición de compuestos termolábiles.

Fundamentos de la técnica de espectrometría de masas

La espectrometría de masas proporciona información estructural e isotópica de la molécula, es una técnica cuantitativa con gran sensibilidad (orden de partes por millón, partes por billón), universal y específica, por lo cual es una de las técnicas más utilizadas en laboratorios de investigación, industriales y de control de calidad.

La técnica de espectrometría de masas consiste en ionizar las moléculas para formar iones detectables por el equipo, los iones que se forman son: iones moleculares o moléculas ionizadas (M^+), y iones fragmento que son segmentaciones características de la molécula. Los métodos de ionización comúnmente usados en esta técnica son por impacto electrónico que bombardea la molécula con electrones de cierta energía para provocar la estimulación de un electrón en la misma (Fig. # fragmentación del fenantreno por impacto electrónico); ionización química que utiliza como agente ionizante a un ion que va a transferir su carga a la molécula de

muestra por medio de una reacción bimolecular. Una vez que la molécula es ionizada se dirige mediante campos magnéticos o eléctricos hacia el sistema colector (FIGURA 5). La velocidad con que cada ion llegue a sistema colector será en función de su masa (Gutiérrez Bouzán, M., et al, 2002).

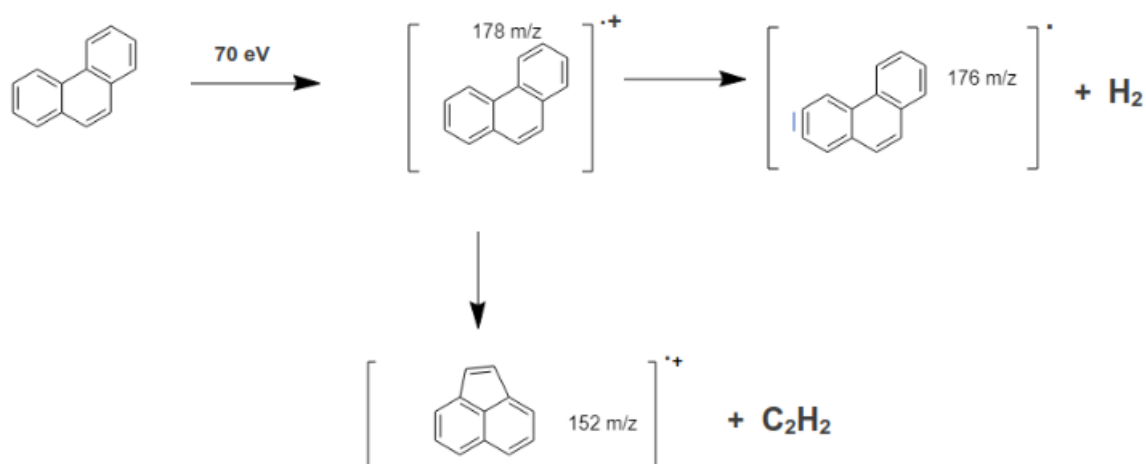


FIGURA 6. Fragmentación del fenantreno por impacto electrónico. Obtención del ión molecular (M^+) 178 m/z y dos fragmentos ionizados; 176 m/z y 152 m/z.

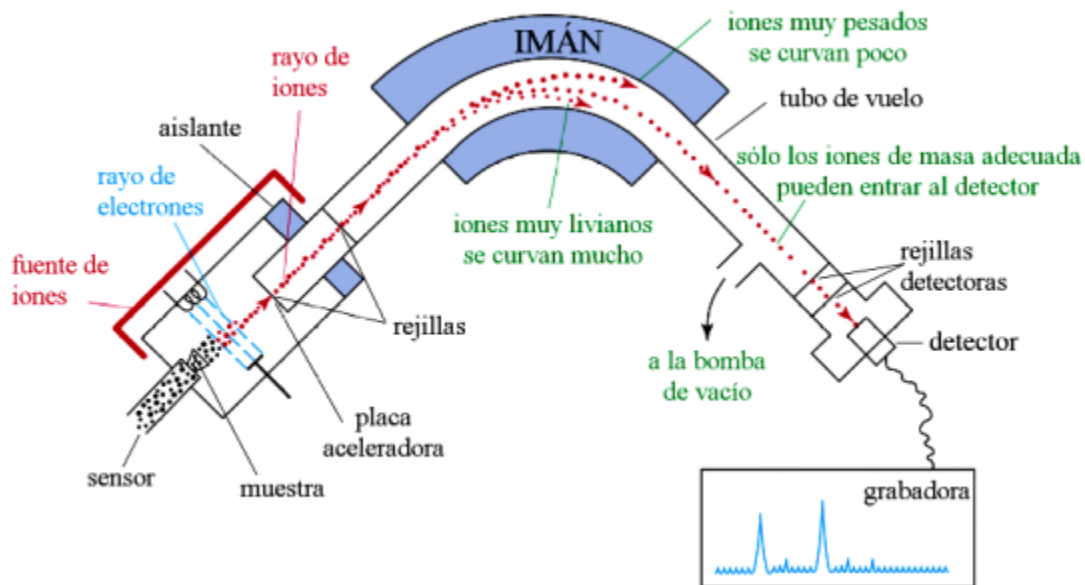


FIGURA 7. Componentes del espectrómetro de masas (Tomado de Saavedra-Charca, et al., 2015).

La espectrometría de masas en Tándem utiliza una segunda etapa de análisis de masas en el mismo experimento con el objetivo de estudiar selectivamente iones específicos en una mezcla compleja para obtener información estructural sobre ese ion. Empleando el primer analizador se selecciona el ion de interés, ion precursor, este se hace pasar hacia una cámara de colisiones presurizada con un gas inerte. La colisión entre el ion y los átomos en la cámara provocan la disociación del ion precursor (proceso conocido como Disociación Inducida por Colisión, CID), generando los iones producidos que se analizan en el segundo espectrómetro de masas dando lugar a un espectro de masas de iones producidos del ion original (FIGURA 6).

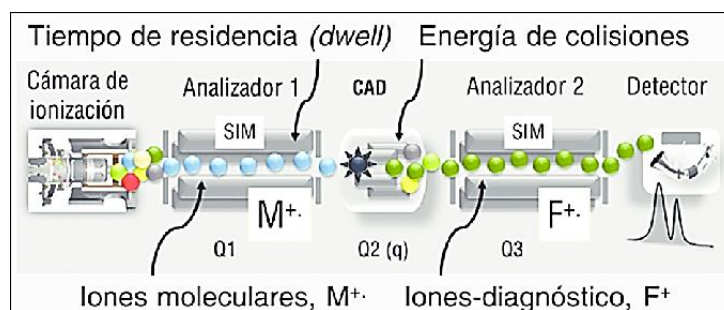


FIGURA 8. Espectrometría de masas en Tándem. (Tomado de Stashenko, Elena, et al., 2014)

En un analizador de cuadrupolos, se usan campos eléctricos solamente para separar los iones de acuerdo con su relación carga-masa. Un cuadrupolo consiste en cuatro polos paralelos que reciben una corriente fija y voltajes de radio frecuencia (RF) alternantes. Dependiendo del campo eléctrico producido, solamente iones con cierta relación de carga-masa serán dirigidos hacia el detector.

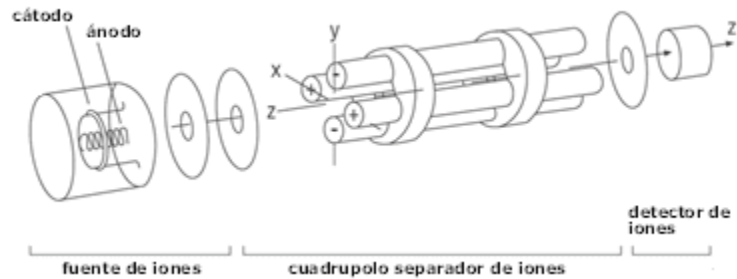


FIGURA 9. Esquema del analizador cuadrupolo simple.

UBICACIÓN GEOGRÁFICA DE CUERNAVACA, MORELOS

Cuernavaca se encuentra en el estado de Morelos a 1,510 m sobre el nivel del mar y comprende una superficie de 200.4 km². Del territorio total que ocupa el municipio de Cuernavaca, en forma general se utilizan 5,668 hectáreas de uso agrícola, 8,227 hectáreas de uso pecuario, 5,400 de uso urbano y 1,390 hectáreas de bosque (INEGI, 2017). El clima es en general cálido semi-húmedo, con una temperatura promedio anual de 21.1°C con precipitación media anual entre 800 y 1500 mm. Los meses que alcanzan las mayores temperaturas son: abril y mayo con 24° C y 28° C, con una media de 30° C; y los meses con menores temperaturas son: diciembre y enero hasta con 15° C, con una media de 27° C (INEGI, 2017). La población de total registrada por INEGI (2015) en la ciudad de Cuernavaca fue de 366 321 habitantes.

PARTE EXPERIMENTAL

MATERIALES Y SUSTANCIAS

El desarrollo del proyecto contempló el uso de viales ámbar de inyección de 2 mL con tapa de teflón, matraz erlenmeyer de 250 mL, vasos de precipitado de 500 mL, pipetas Pasteur, tubos de ensayo de 16x100, jeringas de vidrio con embolo. Además de papel aluminio y los acrodiscos PTFE para la filtración de la muestra. También se acetona, cloruro de metileno, metanol y tolueno grado HPLC. Se empleó como estándar para los 13 HAPs, el mix EPA 525 PAH Mix A de la marca Supelco y una mezcla estándar de acenaftileno (Ace), fluoreno (Flu), fenantreno (Fe), antraceno (Ant), pireno (Pir), benzo(a)antraceno (BaA), criseno (Cri), benzo(b)fluorantreno (BbF), benzo(k)fluorantreno (BkF), benzo(a)pireno (BaP), indeno(1,2,3-cd) pireno (IP), dibenz(a,h)antraceno (DBahA), benzo(g,h,i)perileno (BghiP).

ACONDICIONAMIENTO DE MATERIALES

Este procedimiento se implementó con el propósito de disminuir la contaminación cruzada. El material se lavó exhaustivamente con agua corriente y jabón neutro luego se escurre, se hornean a 180 °C por 6 horas, excepto el material volumétrico, y antes de su uso se enjuagan con acetona. Los viales de inyección, además del lavado exhaustivo, se sometieron a baño de ultrasonido por 30 minutos a temperatura ambiente sumergidos en una disolución jabonosa. Se repitió en 2 o 3 ocasiones el proceso cambiando la solución jabonosa y enjuagando los viales, uno a uno, entre cada sesión. El acondicionamiento del papel aluminio consiste sólo en hornear en la estufa en las mismas condiciones que el resto de los materiales.

MUESTREO

Selección y descripción del sitio.

La ubicación del sitio de muestreo se decidió teniendo en cuenta los criterios establecidos en la norma oficial mexicana NOM-156-SEMARNAT-2012. Seleccionando así, la estación de monitoreo de calidad de aire ubicada en el centro de Cuernavaca, Morelos. A una altitud de 1480 msnm (metros sobre el nivel del mar). Dicho lugar se caracteriza por un alto tránsito vehicular y de personas por ser una zona turística. La estación es accesible y segura, cuenta con disponibilidad de corriente eléctrica continua, así como facilidad para la instalación, manejo y funcionamiento de los instrumentos y las concentraciones medidas de contaminantes son representativas de las condiciones de la zona.

Recolección de muestras

Las muestras se recolectaron en equipos *PM_{2.5} high volumen air sampler* sobre filtros de fibra de vidrio rectangulares de 20 x 15 cm por 24 horas. Las muestras de $PM_{2.5}$ fueron proporcionadas por el Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC) y colectados en el centro de Cuernavaca, Morelos. Se empleó un 1/9 del filtro para el análisis de los HAPs. Los equipos funcionaron con un flujo de 1.8 m³/min, para un noveno del filtro se muestrearon 208 m³.

Tabla 2 Tabla de fechas de muestreo y número de filtros.

NÚMERO DE FILTRO	FECHA DE MUESTREO	FECHA DE EXTRACCIÓN
023.15	08/12/2015	25/06/2018
025.15	14/12/2015	25/06/2018
028.15	20/12/2015	25/06/2018
046.15	13/03/2016	26/06/2018
048.15	19/03/2016	26/06/2018
050.15	25/03/2016	26/06/2018
053.15	31/03/2016	26/06/2018
055.15	06/04/2016	04/07/2018
061.15	24/04/2016	04/07/2018
063.15	30/04/2016	04/07/2018
068.15	12/30/2016	04/07/2018

Los filtros se almacenaron en bolsas de polipropileno selladas a 4° C y en condiciones de baja luminosidad hasta su extracción. Los filtros fueron transportados dentro de recipientes herméticos desde la estación de monitoreo en el centro de la ciudad hasta las instalaciones del Centro de Investigaciones Químicas (CIQ). En donde fueron almacenados en las mismas condiciones, es decir, a 4° C y con bajo exposición a la luz.



FIGURA 10. Equipos HighVol instalados en el Centro de Cuernavaca, Morelos, sobre el Palacio de Cortés (sitio de muestreo).

PREPARACIÓN DE MUESTRAS

Los filtros con muestra se transfirieron a tubos de ensayo grandes, se cubrieron con cloruro de metileno (CM), se fueron llevados a baño de ultrasonido durante 30 minutos a temperatura ambiente, por las vibraciones que se producen en el baño de ultrasonido; el disolvente se proyecta hacia afuera de los tubos en forma de gotas y los filtros se deslizan hacia arriba en los tubos; para evitar la pérdida de disolvente, los tubos se cubrieron con pequeñas tapas de aluminio previamente acondicionado.

El disolvente se transfirió, con pipetas Pasteur, de los tubos a un matraz bola para reducción del exceso de disolvente en un evaporador rotatorio a 36°C, 120 rpm y entre 5 y 10 inHg de presión en el vacío hasta reducir el volumen a una gota 0.5 mL aproximadamente. El procedimiento se llevó a cabo por duplicado.

El extracto concentrado se filtró con una membrana TPFE de 0.22 μm de tamaño de poro. El proceso de filtrado no requiere presión extra, el embolo se deja caer por gravedad y el extracto filtrado se colecta en un vial ámbar de 2 mL. Con una corriente suave de nitrógeno la muestra se lleva casi a sequedad, se afora en insertos de vidrio a 1 mL con una disolución del estándar preparado en Tolueno 1600 ng/mL. Los viales se cubrieron con papel Parafilm en la tapa y se almacenaron a 4° C en condiciones de baja luminosidad hasta su análisis por CG-EM/EM-QQQ.

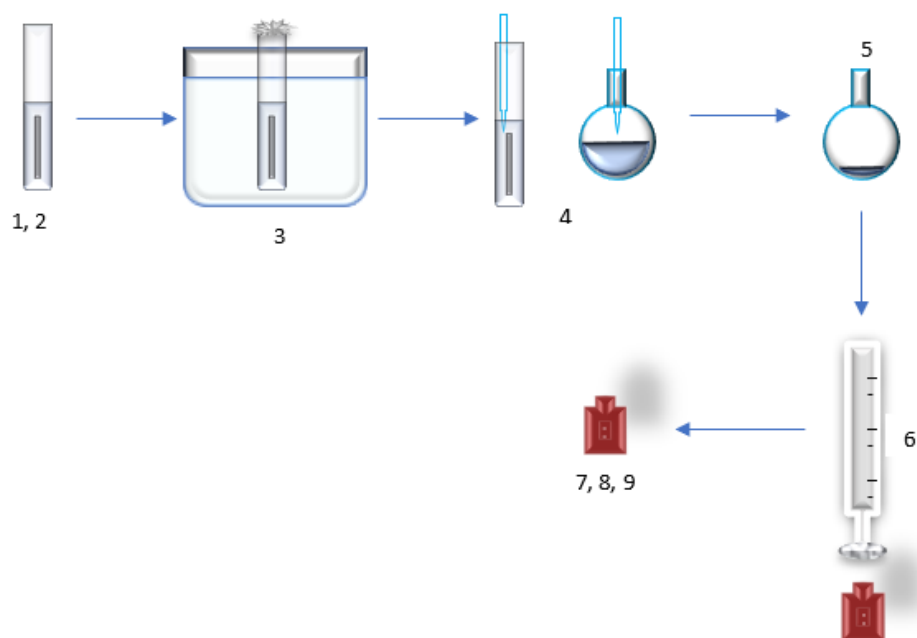


FIGURA 11. Extracción de componentes orgánicos. (1) Transferir filtros a tubos de ensayo, (2) agregar CM hasta cubrir los filtros, (3) llevar a baño de ultrasonido por 30 min a temperatura ambiente, (4) transferir con pipeta pasteur el CM del tubo de ensayo a un matraz bola, (5) llevar a reducción en evaporador rotatorio hasta 0.5 mL aprox., (6) filtrar en membrana TPFE, (7) transferir a vial ámbar, (8) llevar a reducción con corriente suave de nitrógeno, (9) aforar a 1 mL con estándar interno y transferir a un inserto, almacenar en vial ámbar.

ANÁLISIS POR CG-EM/EM-QQQ.

Se uso un equipo de Cromatografía de Gases (CG) 7890B y un espectrómetro de Masas (EM) Triple Cuadrupolo (QQQ) 7000D *Agilent Technologies*; una columna HP-5ms *Ultra Inert* 30m (longitud) x 250 μm (Diámetro interno) x 0.25 μm (Película) (P/N 19091S-433UI). Condiciones cromatográficas: Modo: Splitless, volumen de inyección 2 μL , temperatura 280 $^{\circ}\text{C}$, flujo constante (1 mL/min).

La rampa de temperatura comenzó en 60 $^{\circ}\text{C}$ y se mantuvo durante un minuto, incrementando hasta 170 $^{\circ}\text{C}$ a una razón de 40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, con un aumento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ la temperatura termina en 310 $^{\circ}\text{C}$ y permanece por 3 minutos. Después de la corrida de la muestra la temperatura se mantiene en 310 $^{\circ}\text{C}$ por un minuto.

El análisis se realizó por impacto electrónico con una energía de 70 eV. Para el triple cuadrupolo el barrido en el modo SCAN identifica los iones, el modo SIM se emplea para la cuantificación.



FIGURA 12. Cromatógrafo de gases acoplado a masas de triple cuadrúpolo del departamento de analítica en el CIQ-UAEM.

EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO DEL MÉTODO

Este ejercicio se realizó con el propósito de evaluar la confiabilidad del método analítico utilizado para la identificación y cuantificación de HAPs en partículas PM_{2.5}.

Linealidad

Este parámetro mide la relación lineal entre la respuesta y del equipo y la concentración x de cada HAPs (Miller & Miller, 2008).

Para su evaluación se calculó el coeficiente correlación r de *Pearson*:

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

En la práctica analítica, las gráficas de calibrado proporcionan valores numéricos de r mayores que 0.99, y valores de r menores que aproximadamente 0.90 son relativamente poco comunes.

Luego, se aplicó la prueba de contraste t de *student*:

$$t = \frac{|r|\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}}$$

La hipótesis nula (H_0) es que no existe correlación entre x e y . Si el valor calculado de t es mayor que el valor tabulado ($t_{\text{cal}} > t_{\text{crit}}$), se rechaza la hipótesis nula en favor de la hipótesis alterna (H_a : si hay correlación) y se concluye que existe correlación lineal significativa.

Regresión lineal

Una vez se demostró que los datos experimentales del ejercicio de calibración se ajustan significativamente a un modelo lineal ($p < 0.05$). Se procedió a realizar la regresión con el propósito de obtener la pendiente y el punto de corte de la recta. Se contemplaron dos posibles escenarios para el cálculo de los parámetros de la regresión:

- En esos análisis de calibración en los que los errores en la curva de calibrado en la dirección y , son aproximadamente iguales para todos los puntos, es decir, no difieren significativamente entre sí (homocedasticidad), se empleará un cálculo de regresión no ponderada.
- En los casos en los cuales los errores sean aproximadamente proporcionales a la concentración del analito, es decir, el error en la dirección y aumenta cuando aumenta x pero con menos rapidez que la concentración (heterocedasticidad), el cálculo debe ser mediante métodos de regresión ponderada.

La homocedasticidad o heterocedasticidad se evaluó con los datos de calibración de cada HAP a través de un contraste de F de Fischer que compara las varianzas en y con la ecuación:

$$F = \frac{S_{max}^2}{S_{min}^2}$$

Donde:

S^2_{max} = la varianza en y más grande; S^2_{min} = La varianza en y más pequeño.

La hipótesis nula (H_0) de contraste postula que las varianzas no difieren entre sí (homocedasticidad), mientras que la hipótesis alterna (H_a) postula que las varianzas sí difieren significativamente (heterocedasticidad), si la f calculada es mayor que la f de tablas se rechaza la H_0 en favor de la H_a , y viceversa. Si hay evidencia de heterocedasticidad el cálculo se hace mediante el método de regresión ponderada con la ecuación:

$$w_i = \frac{S_i^{-2}}{\sum_i S_i^{-2} / n}$$

Anexo página 44. Construcción de la tabla para el cálculo de la regresión lineal ponderada.

La pendiente ponderada está dada por:

$$b_w = \frac{\sum_i w_i x_i y_i - n \bar{x}_w \bar{y}_w}{\sum_i w_i x_i^2 - n \bar{x}_w^2}$$

La ordenada al origen ponderada está dada por:

$$a_w = \bar{y}_w - b \bar{x}_w$$

El procedimiento del cálculo de la pendiente y ordenada al origen para BghiP se describe en el Anexo 3.

Límites de detección (LOD_I) y cuantificación instrumental (LOQ_I)

Las ecuaciones dadas para los límites de detección y cuantificación instrumental son las siguientes respectivamente:

$$LOD_I = \frac{(b_w + (y_B + 3S_B)) - b_w}{m_w}$$

$$LOQ_I = \frac{(b_w + (y_B + 10S_B)) - b_w}{m_w}$$

Donde:

b_w = ordenada al origen ponderada; y_B = señal del blanco; S_B = desviación estándar del blanco; m = pendiente ponderada; b = ordenada al origen ponderada.

En este trabajo los límites de detección se obtuvieron a partir de la regresión, dado que se obtienen ecuaciones de la forma $y=mx+b$.

El desarrollo del cálculo para los límites de detección instrumental se muestra en el Anexo 4.

Límites de detección (LOD_M) y cuantificación del método (LOQ_M)

Son calculados para cada compuesto mediante la ecuación:

$$LOD_M = \frac{(LOD_I)(V_{aforo})}{V_{muestra}}$$

Donde:

LOD_I = límite de detección del instrumento; V_{aforo} = volumen de aforo de las muestras (1mL); $V_{muestra}$ = volumen de las muestras (óptimo: 24 horas de muestreos= 208m³).

$$LOQ_M = \frac{(LOQ_I)(V_{aforo})}{V_{muestra}}$$

Donde:

LOQ_I = límite de detección del instrumento; V_{aforo} = volumen de aforo de las muestras (1mL); $V_{muestra}$ = volumen de las muestras (óptimo: 24 horas de muestreos= 208m³).

Los cálculos para los LOD_M y LOQ_M se muestran el Anexo 4.

Prueba de recuperación (recobro)

El recobro del método se evaluó mediante el monitoreo de una muestra de concentración conocida (200 ng/mL) de una mezcla de los estándares utilizados en el método, antes y después del proceso de extracción.

$$R\% = \frac{C_f}{C_i} \times 100$$

Donde:

C_f = Concentración final; C_i = Concentración inicial.

Para la prueba de recobro se utilizaron filtros limpios y acondicionados, iguales a los usados en el muestreo, se fortificaron con una mezcla de los estándares de HAPs.

COMPUESTO	CONCENTRACIÓN	AFORO
MIX DE 13-HAPS	200 ppm	1 mL

Después de añadir la mezcla al filtro, este se trata igual que los filtros de muestreos en el proceso de extracción y análisis en CG-EM/EM-QQQ.

Coeficiente de variación

La fórmula para calcular el CV está dada por:

$$CV = \frac{DE \text{ del recobro}}{\%R} \times 100$$

Donde:

CV= coeficiente de variación; DE del recobro= desviación estándar del recobro; %R= porcentaje de recobro promedio

CÁLCULO DE CONCENTRACIONES AMBIENTALES

Las concentraciones de HAPs en las muestras se obtuvieron mediante las fórmulas:

$$C_{ng/mL} = \frac{(\text{Área})(b_w)}{m_w}$$

Donde:

Área = Area relativa de la muestra; b_w = ordenada al origen ponderada; m_w = pendiente ponderada.

$$C_{ng/m^3} = \frac{(\text{Área})(V_{aforo})}{V_{muestra}} \times \frac{100}{\%R}$$

Donde:

Área = $C_{\text{ng/mL}}$; V_{aforo} = volumen de aforo (1 mL); V_{muestras} = Volumen de la muestra (208 m^3); %R = Porcentaje de recuperación.

Las concentraciones se reportan en ng/m^3 en los resultados finales y en la discusión de estos, lo cual permite hacer una comparación con las concentraciones reportadas por otros autores en diversos estudios.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IDENTIFICACIÓN DE HAPs EN CROMAOGRAFÍA DE GASES ACOPLADO A MASAS

La identificación de los 13 compuestos mediante cromatografía de gases acoplado a masas se basó en el tiempo de retención de los compuestos, además de sus masas (m/z) y de la fragmentación característica de cada uno en espectrometría de masas/masas. Cada uno se separó claramente del resto en el cromatograma mostrando un pico característico para cada uno, lo cual permite asegurar su identificación inequívoca.

Tabla 3. Tiempos de retención de HAPs.

	COMPUESTO	EST. INTERNO	TIEMPO DE RETENCIÓN (MIN)
1	Ace	Acenaphthene-d ₁₀	5.840
2	Flu	Acenaphthene-d ₁₀	6.732
3	Fe	Phenanthrene-D ₁₀	8.291
4	Ant	Phenanthrene-D ₁₀	8.375
5	Pir	Chrysene-d ₁₂	11.156
6	BaA	Chrysene-d ₁₂	13.902
7	Cri	Chrysene-d ₁₂	13.994
8	BbK	Perylene-d ₁₂	16.300
9	BkF	Perylene-d ₁₂	16.351
10	BaP	Perylene-d ₁₂	16.947
11	IP	Perylene-d ₁₂	19.221
12	DBahA	Perylene-d ₁₂	19.292
13	BghiP	Perylene-d ₁₂	19.780

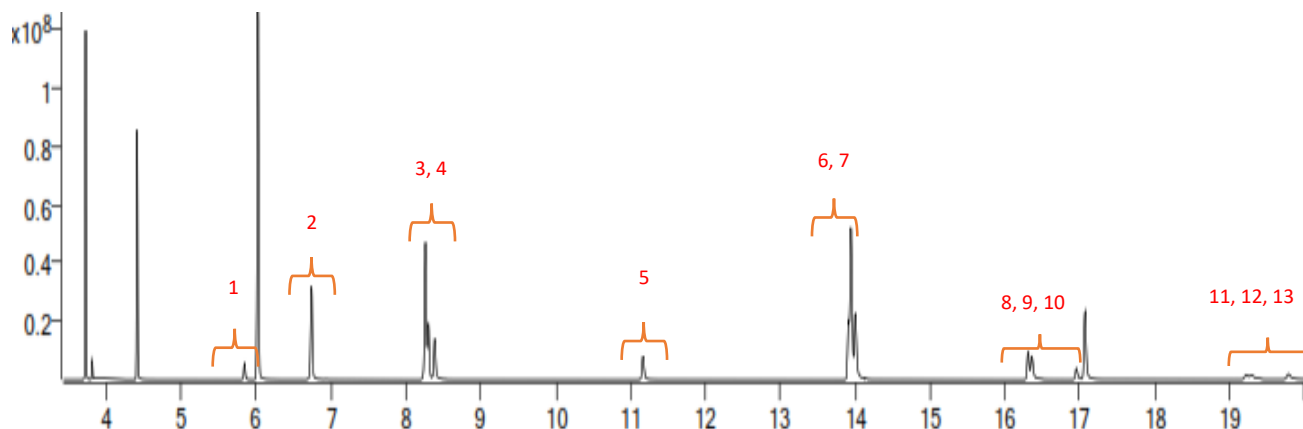


FIGURA 13. Cromatograma correspondiente a HAPs en el estándar interno de las pruebas. (1) Acn, (2) Flu, (3) Fe, (4) Ant, (5) Pir, (6) BaA, (7) Cri, (8) BbF, (9) BkF, (10) BaP, (11) IP, (12) DBahA, (13) BghiP.

Mediante la espectrometría de masas se pudo identificar la fragmentación de los compuestos, en la imagen 12 se muestra el análisis del ion correspondiente al compuesto Benzo(k)Fluorateno. Se observan iones de fragmentación, así como el ion original del compuesto.

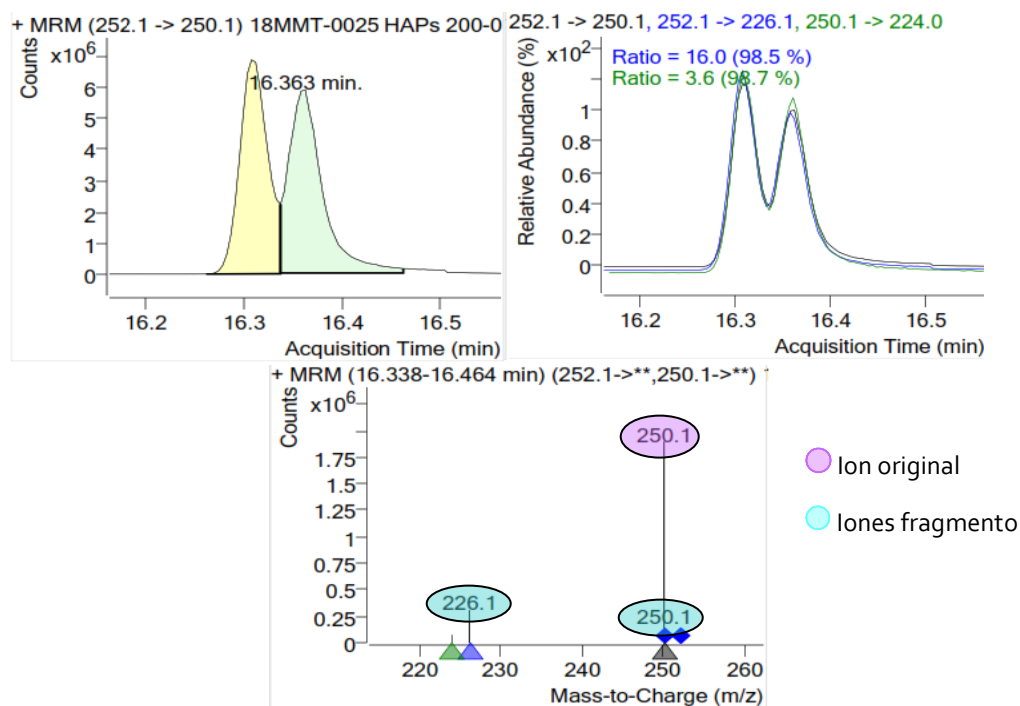


FIGURA 14. Identificación del estándar BkF, cromatograma de gases y espectrometría de masas.

DESEMPEÑO DEL MÉTODO

Linealidad

El análisis estadístico de *t* de *Student* y el cálculo de *r* de *Pearson*, comprobó que las mediciones experimentales de la calibración se ajustan significativamente a un modelo de regresión lineal. En todas las calibraciones, se obtiene un coeficiente de correlación *r* de *Pearson* >0.99. Mientras que en la prueba de contraste *t* de *Student* el valor experimental de *t* resultó menor que el valor de *t*_{tabulado} (2.02 al 95%), es decir que no hay evidencia suficiente para retener la *H*₀: ausencia de correlación, con lo que se confirma una correlación fuerte y significativa entre la concentración *x* y la señal instrumenta *y*.

Tabla 4. Análisis estadísticos de linealidad para los HAPs.

COMPUESTO	<i>r</i>	<i>t</i> de <i>Student</i>	<i>r</i> de <i>Pearson</i>
ACE	0.998	0.046	0.9993
FLU	0.998	0.046	0.9994
FE	0.997	0.046	0.9987
ANT	0.997	0.046	0.9985
PIR	0.997	0.046	0.9995
BAA	0.998	0.046	0.9995
CRI	0.998	0.046	0.9992
BBK	0.998	0.046	0.9989
BKF	0.999	0.046	0.9996
BAP	0.996	0.046	0.9981
IP	0.992	0.046	0.9962
DBAHA	0.965	0.046	0.9823
BGHIP	0.984	0.046	0.9918

En las gráficas de regresión lineal simple (figura 12, 13 y 14), se muestra la tendencia lineal que existe entre la respuesta instrumental y la concentración.

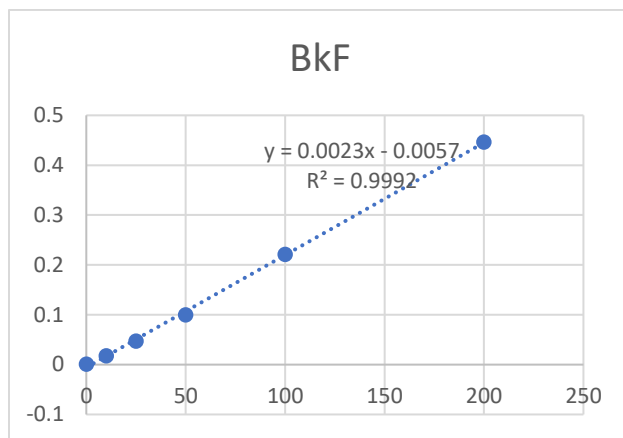


FIGURA 15. Gráfica de calibrado para el estándar BkF, compuesto de alto peso molecular.

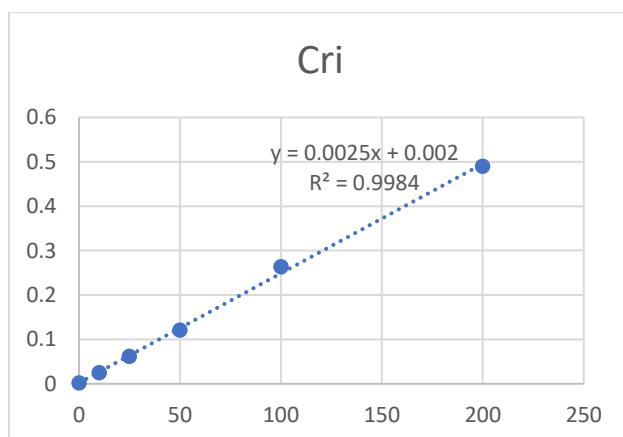


FIGURA 16. Gráfica de calibrado para el estándar Cri, compuesto de mediano peso molecular.

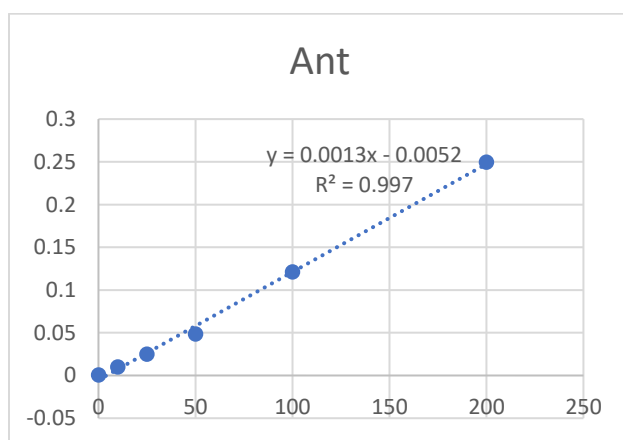


FIGURA 17. Gráfica de calibrado para el estándar Ant, compuesto de bajo peso molecular.

Regresión lineal ponderada

En el ejemplo del Acenaftileno se observa que la F calculada es mayor que la F de tablas, es decir que se rechaza la hipótesis nula (H_0) en favor de la hipótesis alterna (H_a), la varianza aumenta significativamente con la concentración; lo cual es una prueba de heterocedasticidad.

Tabla 5. Tabla de resultados en la prueba F de Fisher para el Acenaftileno. En negrita señalados los datos por encima de la F de tablas.

	CONCENTRACIÓN (PPM)	VARIANZA		F CALCULADA		F TABLAS
S1	0	1.38 E ⁻⁵	S6 / S5	75.15	>	19
S2	10	3.44 E ⁻⁵	S5 / S4	34.59	>	
S3	25	7.11 E ⁻⁵	S3 / S4	14.92	<	
S4	50	1.84 E ⁻⁵	S3 / S2	4.27	<	
S5	100	1.08 E ⁻⁴	S2 / S1	6.24	<	
S6	200	9.39 E ⁻⁴	S6 / S4	2599.38	>	
			S5 / S3	2.32	<	
			S2 / S4	3.49	<	
			S3 / S1	26.62	>	

Este resultado se repite en los ejercicios de calibración de todos los HAPs, se observa que en algunos casos la varianza incrementa significativamente con la concentración de manera no proporcional, es decir, es heterocedástica. Con la ponderación correcta, este procedimiento minimiza la suma de los residuos al cuadrado ponderados para producir residuos con una varianza constante.

Debido a que las varianzas experimentales de calibración mostraron un comportamiento heterocedástico en la prueba F de Fisher, la pendiente y la ordenada al origen para la ecuación de la gráfica de calibrado se obtuvieron mediante regresión lineal ponderada para todos los HAPs.

Tabla 6. Datos de la pendiente (M) y la ordenada al origen(B) en la regresión lineal simple.

COMPUESTO	M SIMPLE	B SIMPLE
ACE	2.0 E^{-4}	2.0 E^{-4}
FLU	2.1 E^{-3}	4.3 E^{-3}
FE	1.7 E^{-3}	2.8 E^{-3}
ANT	1.3 E^{-3}	5.2 E^{-3}
PIR	1.2 E^{-3}	1.1 E^{-3}
BAA	1.9 E^{-3}	1.1 E^{-3}
CRI	2.5 E^{-3}	2.0 E^{-3}
BBK	2.1 E^{-3}	7.6 E^{-3}
BKF	2.3 E^{-3}	5.7 E^{-3}
BAP	8.0 E^{-4}	4.3 E^{-3}
IP	3.0 E^{-4}	2.4 E^{-3}
DBAHA	3.0 E^{-4}	4.1 E^{-3}
BGHIP	4.0 E^{-4}	4.2 E^{-3}

Tabla 7. Datos ponderados de la pendiente (M) y la ordenada al origen (B) de la curva de calibrado.

COMPUESTO	M PONDERADA	B PONDERADA
ACE	2.1 E^{-4}	7.7 E^{-5}
FLU	2.1 E^{-3}	2.8 E^{-3}
FE	1.8 E^{-3}	2.1 E^{-3}
ANT	1.1 E^{-3}	5.4 E^{-4}
PIR	1.1 E^{-3}	6.6 E^{-4}
BAA	1.7 E^{-3}	4.4 E^{-3}
CRI	2.4 E^{-3}	1.6 E^{-3}
BBK	1.7 E^{-3}	-4.8 E^{-4}
BKF	1.9 E^{-3}	4.0 E^{-4}
BAP	7.7 E^{-4}	-1.0 E^{-3}
IP	1.7 E^{-4}	-3.6 E^{-5}
DBAHA	1.6 E^{-4}	4.9 E^{-6}
BGHIP	2.3 E^{-4}	3.1 E^{-5}

Límites de detección y cuantificación

Usando los resultados de la regresión lineal ponderada, se calcularon los límites de detección y cuantificación instrumental y del método. El límite de detección tiene

un intervalo de 0.0027 ng/mL a 0.0650 ng/mL y de 0.0091 ng/mL a 0.2165 ng/mL para el límite de cuantificación, respectivamente para Flu y BaP.

Tabla 8. Límites de detección (LOD_I y LOD_M en ng/m³) y cuantificación (LOQ_I y LOQ_M en ng/mL) de los compuestos HAPs de los estándares en este estudio.

COMPUESTO	LOD _I	LOQ _I	LOD _M	LOQ _M
ACE	5.1812	17.2708	0.0249	0.0830
FLU	0.5655	1.8851	0.0027	0.0091
FE	4.0323	13.4409	0.0194	0.0646
ANT	1.2844	4.2814	0.0062	0.0206
PIR	1.3490	4.4966	0.0065	0.0216
BAA	1.1890	3.9635	0.0057	0.0191
CRI	0.9322	3.1074	0.0045	0.0149
BBK	6.8285	22.7617	0.0328	0.1094
BKF	4.7128	15.7094	0.0227	0.0755
BAP	13.5118	45.0395	0.0650	0.2165
IP	3.5323	11.7743	0.0170	0.0566
DBAHA	0.7625	2.5416	0.0037	0.0122
BGHIP	8.3723	27.9078	0.0403	0.1342
\bar{X}	4.0195	13.3985	0.0193	0.0644

En el estudio realizado en Cuernavaca en el año 2010, los límites de detección están en un rango de 16.71 a 61.70 ng/mL. Los encontrados en este estudio son menores que los calculados en ese año, con lo cual es posible detectar niveles ambientales menores con el método usado en este estudio.

Los límites de detección en este estudio son dos órdenes de magnitud mayores comparados con el estudio de K. F. Souza en 2014 quien reporta límites de detección para HAPs en un estudio en Jojutla y Zacatepec, Morelos; Acenftileno (0.0016 ng/m³), Fluoreno (0.0007 ng/m³), Fenenatreno (0.0005 ng/m³), Antraceno (0.0007 ng/m³), Pireno (0.0005 ng/m³), BaA (0.0007 ng/m³), Criseno (0.0007 ng/m³), BbF (0.0011 ng/m³), BaP (0.0031 ng/m³).

Los límites de detección obtenidos en este estudio están en el mismo orden de magnitud que los obtenidos en el estudio de 2010 en Guadalajara, en donde se reportan límites de 0.83 a 23.5 ng/mL (MA Murillo-Tovar et al. 2018).

Eficiencia de la extracción

El porcentaje de recobro para cada compuesto se muestra en la tabla 5, el valor más alto corresponde al compuesto Benzo(a)pireno con 119.13%, mientras que para el valor mínimo encontrado pertenece al compuesto Benzo(k)Fluoranteno con 7.62%.

Los porcentajes de recobro recomendados por la EPA en *Compendium Method TO-13A* son del 35% para compuestos como Naftaleno, Acenaftaleno y Acenaftileno; para el resto de HAPs es de 95%, como mínimo. Y establece como límites de aceptación un rango entre 60% y 120%. Según estos parámetros de la EPA, solamente son aceptables los recobros para Acenaftileno, Pireno, Benzo(a)Pireno, Dibenzo(a, h)Antraceno, en este estudio.

En comparación con otros estudios de HAPs:

Los recobros alcanzan porcentajes entre 20 y 120 por el método de extracción Soxhlet (Harrad et al., 2003), mientras que en los reportados para el método de extracción ultrasónica los porcentajes se reportan entre 35 y 132% (Walgrave et al., 2010). Para este estudio los valores en su mayoría entran dentro de los parámetros de estos dos últimos, sin embargo, para BkF, el recobro obtenido no es aceptable en ninguno de estos parámetros muy probablemente debido a la volatilidad del compuesto. Lo anterior sugiere que el método para este compuesto tiene baja reproducibilidad y es necesario fortalecer en este punto el método.

Tabla 9. Porcentajes de recobro y CV para cada compuesto de HAPs.

COMPUESTO	C.V	% RECOBRO
ACE	5.641	38.63
FLU	2.239	37.94
FE	0.0661	44.53
ANT	27.03	34.14
PIR	4.122	93.84
BAA	2.156	39.69
CRI	13.45	46.13
BBK	72.09	32.04
BKF	155.3	7.62
BAP	6.032	119.1
IP	16.79	35.22
DBAHA	4.572	99.06
BGHIP	148.4	22.82

En **negrita** los valores que no son satisfactorios con los parámetros establecidos por la EPA.

Precisión del método

Repetibilidad

El valor de CV que la EPA reporta en el *TO 13*, es 30 como límite máximo permitido para los HAPs. La repetibilidad en términos de CV es menor de 20%, lo que es consistente con la variación (30%) establecida por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA). Sin embargo, tres compuestos (BbF, BkF, BghiP) tienen resultados por encima de ese valor, estos valores no cumplen con lo establecido por la EPA.

El método es confiable en términos de repetibilidad para la mayoría de los compuestos, sin embargo, en términos de reproducibilidad (%R) solo es confiable para 4 compuestos. Es necesario mejorar el método en este aspecto.

NIVELES AMBIENTALES

La mayoría de las concentraciones encontradas en las muestras de HAPs se reportan por encima del límite de detección, para el compuesto acenaltileno solamente dos muestras están dentro de este criterio, al igual que el fluoreno, ambos son compuestos altamente volátiles lo cual posiblemente provoca este fenómeno. El análisis de las muestras de BghiP no cumplen con los criterios del porcentaje de recuperación y de coeficiente de variación, en este caso la selectividad pareciera no ser suficiente, dado que las muestras son de alto volumen resulta complicado controlar las interferencias por reacciones que ocurren durante el proceso de muestreo, y la limpieza de la muestra. Para el resto de los compuestos la mayoría de las muestras están encima del LOD_m. Para este estudio la suma de 13 HAPs va de 3.085 a 8.578 ng/m³, el compuesto BkF predomina en todas las muestras por periodos de 24 con la mayor concentración. En este estudio las concentraciones individuales encontradas están dentro de un rango entre 0.0013 ng/m³ (Flu) a 6.29 ng/m³ (BkF).

En Guadalajara, México en 2018 la concentración reportada de la suma de 14 HAPs en PM_{2.5} fue 5.65±4.60 ng/m³. Los HAPs de peso molecular más alto y presión de vapor más bajo (BghiP, IP, BbF, BaP y BkF) correspondieron al 74.7%, seguido de los compuestos con mediano peso molecular (Cri, BaA, Pir y Flt) que correspondieron al 19.7% y por último los compuestos con peso molecular bajo (Fe, Flu, Aci, Acn y Ant) correspondieron al 5.6%. En este mismo estudio los promedios de concentraciones individuales fueron reportadas en un rango de 0.03 ng/m³ (Acn) a 1.45 ng/m³ (BghiP). Anteriormente en el año 2012 también en Guadalajara el rango de concentraciones fue de 0.01 ng/m³ (Flu) a 1.25 ng/m³ (BghiP). En la Ciudad de México, el rango de concentraciones reportadas fue de 0.02 ng/m³ (Flu) a 1.45 ng/m³ (BghiP). El antecedente en el estado de Cuernavaca corresponde a un rango de concentraciones entre 0.81 ng/m³ (Acn) a 2.45 ng/m³ (BghiP) durante el año 2012.

En Huixtla, Chiapas las concentraciones reportadas fueron de 5.52 ng/m³ a 3.7 ng/m³ y en Jojutla-Zacatepec las concentraciones fueron de 3.9 ng/m³ a 5.8 ng/m³ (No se reportan a que compuestos corresponden las concentraciones mínimas y máximas), (Barradas G. et al., 2015; MA Murillo-Tovar et al., 2018; Amador M. et al., 2011; Saldarriaga N. et al., 2015; Mugica V. et al., 2015). Por lo tanto, los datos encontrados en 2015 en Cuernavaca, donde la concentración máxima fue de 2.14 ng/m³ (BghiP), son superados por los encontrados en 2018 (año de muestreo en este estudio) en el cual la máxima es de 6.29 ng/m³, lo mismo que para los datos del resto de estudios.

Las concentraciones medias anuales de HAPs en PM_{2.5} para EUA es de en 0.9-2.6 µg m⁻³, de 1.6-5.6 µg m⁻³ en Europa, de 2.5-5.0 µg m⁻³ en Japón, de 10.0-20.0 µg m⁻³ en China, y en México de 2.9-10.4 µg m⁻³ (Amador et al., 2011). Las mayores concentraciones reportadas para el fenantreno 129.4 ng/m³ y para el pireno 21.5 ng/m³ (Ho et al., 2002). Mientras que sus concentraciones en invierno son 43.5 ng/m³ y 17.63 ng/m³ respectivamente.

El BaP es un HAP de cinco anillos y se encuentra en la fracción fina de las partículas. La principal fuente es la calefacción de hogares, además de la quema de biomasa, producción de acero y fuentes vehiculares. La Agencia Internacional para la Investigación sobre el Cáncer (IARC) ha clasificado al BaP como un importante agente carcinogénico, sin embargo, este compuesto es un promutágeno, lo que significa que necesita ser metabolizado antes de que pueda inducir la mutación (Informe de la Agencia Europea del Medio Ambiente, informe 2012). Según la Legislación de la UE, el límite máximo permisible para el BaP es de 1 ng/m³, en este estudio todas las muestras están por debajo de esta norma.

Tabla 10. Concentraciones de HAPs medidas en Cuernavaca, Morelos.

MUESTRA	Ace ng/m ³	Flu ng/m ³	Fe ng/m ³	Ant ng/m ³	Pir ng/m ³	BaA ng/m ³	Cri ng/m ³	BbF ng/m ³	BkF ng/m ³	BaP ng/m ³	IP ng/m ³	DBahA ng/m ³	BghiP ng/m ³
2315	0.006	0.002	0.090	0.035	0.134	0.080	0.148	1.305	4.986	0.043	0.015	0.465	0.030
2515	0.005	0.003	0.092		0.117	0.076	0.100	1.149	4.255	0.058	0.039	0.753	0.038
2815	0.008	0.001	0.059	0.047	0.066	0.084	0.083	0.811	3.013	0.136		0.368	
4615	0.011	0.002	0.099	0.094	0.116	0.037	0.099	0.585	2.286	0.165		0.389	
4815	0.005		0.077	0.066	0.064	0.082	0.083	0.877	3.257	0.123			0.062
5015	0.006	0.003	0.065	0.058	0.033		0.027	1.445	3.878	0.057	0.028	0.085	0.164
5315	0.019		0.065	0.048	0.061	0.035	0.063	0.252	2.144	0.050	0.016	0.264	0.067
5615	0.012		0.063	0.025	0.114	0.004	0.079	0.963	3.568	0.089	0.014	0.449	0.134
6115	0.009	0.004	0.033	0.027	0.053	0.044	0.056	1.698	6.289	0.106	0.022	0.122	0.113
6315	0.015		0.062		0.091	0.047	0.115	0.076	3.240	0.075		0.314	0.117
6815	0.016	0.008	0.059	0.025	0.100	0.015	0.083	0.658	2.495	0.036		0.087	
<i>LOD_m</i>	0.025	0.003	0.019	0.006	0.006	0.006	0.004	0.033	0.023	0.065	0.017	0.004	0.040

En **negrita** se señalan las concentraciones por encima del límite de detección, las celdas en blanco corresponden a valores obtenidos negativos.

En la tabla 10 se muestran las concentraciones mínimas y máximas para cada uno de los compuestos que se analizaron, las concentraciones están en los rangos que se reportan en los estudios mencionados anteriormente, sin embargo, las concentraciones mínimas y máximas que determinan el rango no corresponden a los mismos compuestos. Para los estudios mencionados la mínima corresponde al compuesto Acn y la máxima para BghiP.

En la tabla 10, se muestran las desviaciones estándar (s) de todos los compuestos. El compuesto BkF presenta la desviación estándar más alta, el compuesto es un marcador de emisiones vehiculares, es decir, que las concentraciones provienen tanto de vehículos ligeros como pesados, a lo cual podría atribuirse la desviación estándar alta, lo mismo que para el resto de los marcadores de esta fuente. En el promedio de las concentraciones (marcadas en negrita en la tabla 10) podemos observar que los promedios más altos pertenecen a los compuestos asociados a emisiones vehiculares.

Tabla 11. Tabla estadística de los datos de las muestras de HAPs.

COMPUESTO	N. MUESTRAS	\bar{X}	S	MEDIANA	MÍNIMA	MÁXIMA
ACE	11	0.0103	0.005	0.009	0.005	0.019
FLU	7	0.0032	0.002	0.003	0.001	0.008
FE	11	0.0666	0.019	0.065	0.033	0.099
ANT	9	0.0477	0.023	0.047	0.025	0.094
PIR	11	0.0843	0.032	0.091	0.033	0.134
BAA	10	0.0584	0.029	0.046	0.004	0.084
CRI	11	0.0794	0.032	0.083	0.027	0.148
BBK	11	0.4640	0.493	0.877	0.076	1.698
BKF	11	3.4282	1.24	3.26	2.14	6.29
BAP	11	0.2779	0.042	0.075	0.036	0.165
IP	6	0.0427	0.010	0.019	0.014	0.039
DBAHA	10	0.3550	0.206	0.341	0.085	0.753
BGHIP	8	0.1222	0.048	0.090	0.030	0.164

En la tabla 11 se comparan las concentraciones promedio de cada HAP con las reportadas en otros estudios. Para esta comparación las concentraciones están por debajo de las reportadas por H. Saldarriaga en 2015 en Cuernavaca, Morelos. La segunda columna es del autor Walgrave de muestras recolectadas en Tailandia, la tercera y cuarta columna corresponden al estudio realizado por H. Saldarriaga en Cuernavaca, Morelos en el Centro de Investigaciones Químicas (CIQ) y en centro de la ciudad respectivamente, en la última columna los resultados del estudio hecho por K. F. Souza en Sao Paulo.

Tabla 12. Comparación de concentraciones promedio de HAPs en ng/m³.

COMPUESTO	ESTE ESTUDIO	C. WALGRAVE, ET AL. 2015	SALDARRIAGA H., ET AL. 2015 (CIQ)	SALDARRIAGA H., ET AL. 2015 (CEN)	K. F. SOUZA, ET AL, 2014
ACE	0.010	0.028	0.96	0.93	0.225
FLU	0.032	0.024	0.95	0.94	0.077
FE	0.066	0.189	1.27	1.18	0.279
ANT	0.047	0.055	1.07	1.14	0.107
PIR	0.084	0.222	1.39	1.22	0.584
BAA	0.058	0.115	1.57	1.33	0.918
CRI	0.079	0.183	1.54	1.39	0.376
BBK	0.464	0.418	2.68	2.36	1.504
BKF	3.428	0.228	2.75	2.45	0.223
BAP	0.277	0.499	2.63	2.27	-
IP	0.042	1.126	2.14	1.7	-
DBAHA	0.355	0.12	1.68	1.46	-
BGHIP	0.122	2.053	2.25	1.68	-

FUENTES DE EMISIÓN

Para la razón Fe/(Fe+Ant), los datos varían entre 0.09 y 1.00, el promedio es de 1.30, es cercano al valor 0.76, mismo que ha sido reportado para emisiones por

combustión de carbón (Khalili, N., et al, 1995), (Pio, et al. 2001); para IP/(IP+BghiP) los datos varían de 0.90 a 2.17 con un promedio de 0.39, en concordancia con los valores en el rango de 0.37 a 0.70, mismo que se ha asociado a emisiones por motores a diésel (Pio, et al. 2001), (Kavouras, et al. 1999); las razones obtenidas para BaP/BghiP varían de 0.31 a 6.22 con un promedio de 1.95, seis de las mediciones entran en los rangos asociados a emisiones por combustión de carbón para esta razón (0.90 a 6.6 según (Simcik, et al. 1999), (Wu, et al. 2007) y las tres mediciones restantes están dentro del rango establecido para emisiones por motores a gasolina (0.30 a 0.44 según Wu, et al. 2007); los valores para BaA(BaA+Cri) están en un rango de 0.05 a 0.76 y el promedio de 0.35, la mitad de las mediciones están en el rango para emisiones por motores a gasolina mientras que la otra mitad están dentro del rango para emisiones por combustión de madera (0.2 a 0.35 de acuerdo con (Yunker, et al. 2002) para emisiones por motores a gasolina; y 0.43 de acuerdo con (Mantis, et al. 2005) para emisiones por combustión de madera). Los valores de Ant/(Ant+Fe) fueron de 0.28 a 1.00 con un promedio de 0.46, valor en el rango asociado a emisiones por combustión de carbón, es decir, >0.1 según lo reportado por (Yunker, et al. 2002); y los valores para IP/BghiP fueron de 0.10 a 1.27 con un promedio de 0.44, muy cercano al valor establecido para posibles fuentes de emisión por motores a diésel, valor reportado por (Grimer, G., et al. 1938), (Caricchia, A. M., et al. 1999).

En un estudio realizado en Tailandia por Akyüz, y sus colaboradores en 2018, el valor de la proporción Fe/(Fe+Ant) es de 0.57, valor que se asocia a una posible fuente de emisión por motores a gasolina. La misma fuente que se reporta en el estudio en la Ciudad de Cuernavaca por Saldarriaga (2018), 0.50. Los resultados en este estudio son más cercanos para posibles fuentes de emisión por combustión de carbón. Con respecto a la proporción IP/(IP+BghiP) Saldarriaga (Cuernavaca), Murillo (Guadalajara) y Akyüz (Tailandia) reportan 0.50, 0.30-0.52, 0.57 respectivamente,

valores que coinciden con el rango de una posible fuente por motores a gasolina o diésel. El resultado de nuestro estudio en promedio de 0.39, concuerda con los valores anteriores. En la proporción BaP/BghiP, el valor que se reporta por Akyüz es de 1.42, el cual es muy cercano al encontrado en este estudio, 1.95, ambos están en el rango de la posible fuente por combustión de carbón. La proporción BaA/(BaA+Cri), Akyüz reporta 0.52 y Murillo, un rango de 0.40 a 0.52, valores que se asocian a emisiones por motores a gasolina y diésel, lo mismo que nuestro resultado, 0.35. Los valores para Ant/(Ant+Fe) reportados por Akyüz y Murillo, 0.25 y 0.02 a 0.2, y nuestro resultado en 0.46, sugieren fuentes por combustión de carbón. La proporción IP/BghiP encontrada por Saldarriaga fue 1.05, valor asociado a fuentes por combustión de carbón, mientras que el valor encontrado en este estudio fue 0.44, mismo que sugiere una posible fuente de emisión por motores a diésel.

Tabla 13. Proporciones de diagnóstico de HAPs; $IP/(IP+BghiP)$, $Fe/(Fe+Ant)$, $IP/BghiP$, $Ant/(Ant+Fe)$, $BaP/BghiP$, $BaA/(BaA+Chy)$.

PROPORCIONES DE DIAGNÓSTICO	COMBUSTIÓN DE GASOLINA	COMBUSTIÓN DE DIÉSEL	CARBÓN	COMBUSTIÓN DE MADERA	ESTE ESTUDIO (MIN-MAX)
FE/(FE+ANT) (A, B)	0.5	0.65	0.76	---	0.90-2.17
IP/(IP+BGHIP) (C, D, E)	0.18-0.40	0.37-0.70	0.56	0.62	0.09-1.00
BAP/BGHIP (F, G)	0.3-0.44		0.9-6.6		0.31-6.22
BAA/(BAA+CRI) (H, I)	0.2-0.35		>0.35	0.43	0.05-0.76
ANT/(ANT+FE) (H)	<0.1		>0.1		0.28-1.00
IP/BGHIP (J, K)	0.22	0.5	1.3	---	0.10-1.27

A. Khalili, N., et al. 1995; B. Pio, C., et al. 2001; C. Kavouras, I., et al. 2001; D. Sicre, M. A, et al. 1987; E. Rogge, W. F., et al. 1993; F. Simcik, et al. 1999; G. Wu, et al. 2007; H. Yunker, et al. 2002; I. Mantis, et al. 2005; J. Grimmer, G., et al. 2002; K. Caaricchia, A. M., et al. 1999.

Asimismo, el análisis por componentes principales (ACP) sugiere una alta contribución por fuentes de emisión de motores a gasolina y diésel, resultados consistentes con los encontrados en las proporciones de diagnóstico. Para el CP₁ los valores altos para Fluoreno, Fenantreno, Antraceno y Pireno, sugieren una posible fuente de emisión por combustión de biomasa. Mientras que los valores altos para Benzo(a)antraceno, Criseno, Benzo(a)pireno y Indeno(1,2,3-cd)pireno, también en CP₁, sugieren una posible fuente de emisión por vehículos a gasolina y diésel. En CP₂ fueron predominantes Benzo(b)fluorantreno y Benzo(k)fluorantreno, que se asocian principalmente con fuentes de emisión por motores a gasolina y diésel (Fang, G., et al. 2004).

Tabla 14. Tabla de Análisis de Componentes Principales con rotación Varimax.

COMPUESTO	CP ₁	CP ₂
ACE	-0.144	-0.8121
FLU	0.9958	0.1076
FE	0.9821	0.1628
ANT	0.9813	0.0891
PIR	0.9782	0.1667
BAA	0.9718	0.2285
CRI	0.9763	0.1671
BBK	0.5223	0.7774
BKF	-0.564	0.7236
BAP	0.9761	0.1483
IP	1.0053	0.1116
DBAHA	0.8857	0.2918
BGHIP	-0.234	-0.7210

Los resultados de las razones isoméricas y los componentes principales son consistentes con lo encontrado en el análisis de las concentraciones promedio más altas. Lo cual es un indicio claro de que las principales fuentes de emisión para los HAPs son las descritas en arriba (combustibles fósiles como gasolina y diésel, carbón y biomasa).

En el caso específico del compuesto BghiP por los valores negativos encontrados en el análisis de componentes principales pareciera no compartir la misma fuente de emisión que el resto de HAPs, sin embargo, durante el análisis de razones isoméricas las posibles fuentes de emisión son comunes para grupos de HAPs, muy posiblemente las fuentes de emisión implicadas no influyen de la misma forma la concentración de este compuesto en el aire ambiente.

CONCLUSIONES

- El método es preciso en términos de repetibilidad para 10 de los 13 compuestos, con resultados dentro de los criterios sugeridos por la EPA. Sin embargo, en términos de reproducibilidad el método requiere de optimización dado que solamente 3 compuestos están dentro de los parámetros de la EPA.
- Los límites de detección del método son aceptables para valorar las concentraciones con el criterio de normas oficiales como las que pertenecen a la EPA.
- Los HAPs que presentan concentraciones más altas fueron los compuestos con un peso molecular más alto (BkF, BbF, DBahA, BaP), seguidos por los compuestos con peso molecular medio (Pir, Cri, Fe, BaA).
- Se concluye una posible fuente de emisión por procesos de combustión gasolina, diésel y biomasa, dados los resultados de las razones isoméricas y componentes principales.

Es importante mencionar que los muestreos se realizaron en una época del año caracterizada por el incremento de incendios forestales, el periodo de muestreo comprende desde el 8 de diciembre de 2015 y el 30 de diciembre del 2016. Además del hecho que el sitio de muestreo se estableció en el centro de la ciudad de Cuernavaca, un lugar con alto tránsito vehicular de transporte público.



PERSPECTIVAS A FUTURO

- Mejorar la eficiencia del método con la optimización de la extracción para incrementar el porcentaje de recobro.
- Optimizar la repetibilidad para los tres compuestos que no cumplieron con el criterio de la EPA (BbF, BkF, BghiP).
- Probar el método de análisis por triple cuadrupolo con muestras de diferentes épocas del año.
- Realizar el estudio en diferentes ciudades del estado de Morelos.
- Implementar un proceso de *clean up* en las muestras para mejorar resultados de compuestos altamente volátiles en la matriz de muestras.
- Enfatizar el análisis del compuesto BghiP con la finalidad de entender mejor y documentar sobre las fuentes de emisión que incrementan las concentraciones en el ambiente.

ANEXO 1

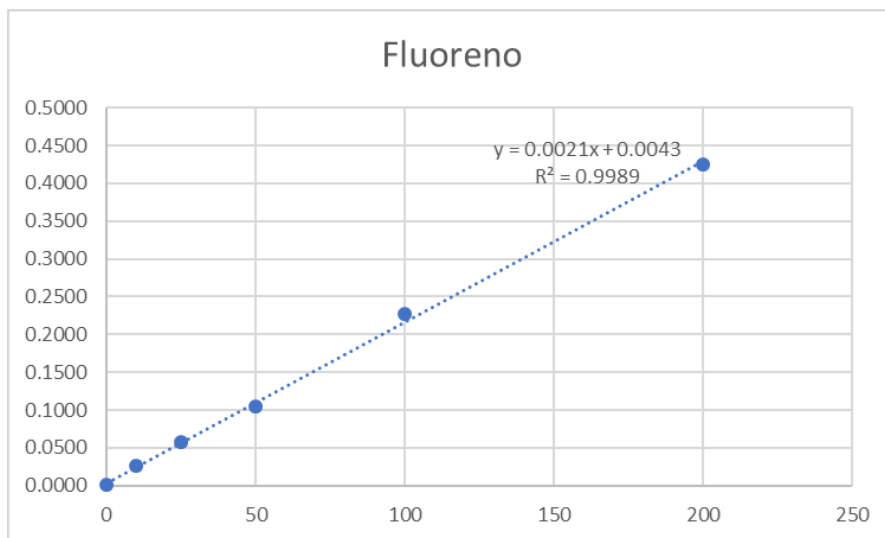
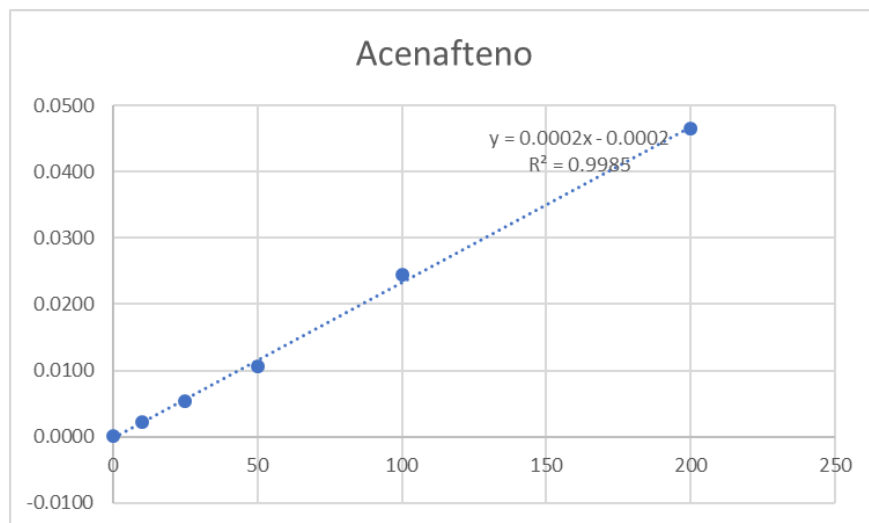
Tabla de datos para calcular las respuestas relativas de los estándares de HAPs en la curva de calibración.

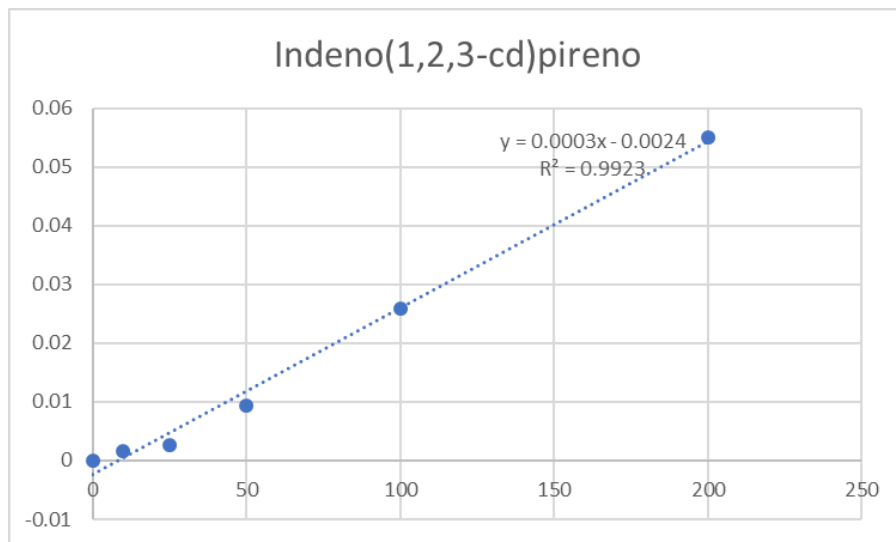
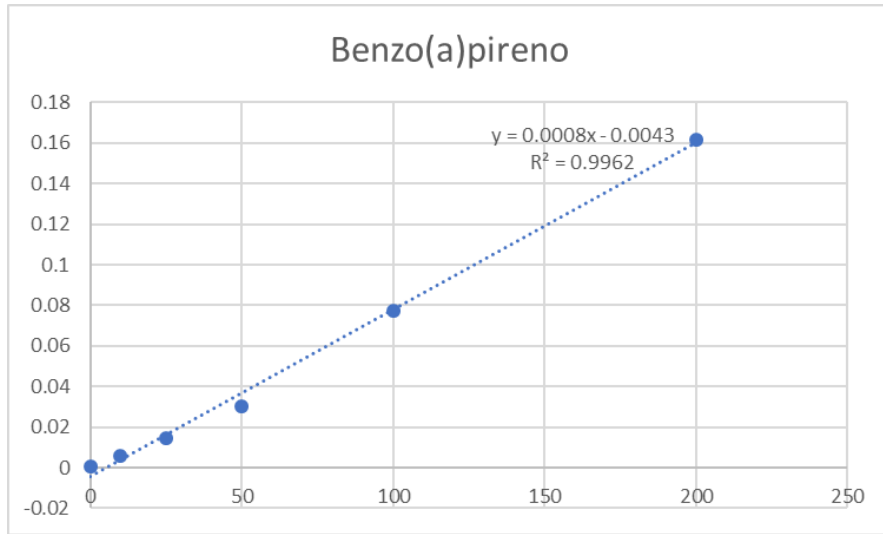
BghiP

C (ppm)	Área 1	ISTD	A.R1	Área 2	ISTD	A.R2
0	147	20807570	7.06E ⁻⁶	3235	21713472	1.49E ⁻⁴
10	51408	26977456	0.0019	52742	28037630	0.0019
25	140901	24666364	0.0057	144592	24786869	0.0058
50	250559	22590676	0.0111	240432	22864025	0.0105
100	875354	27890869	0.0314	873344	27724185	0.0315
200	3181027	33688792	0.0944	2052631	29360984	0.0699
SUMAS			0.1445			0.1198

Área 3	ISTD	A.R3	Promedio	S	S ²	CV
2580	22315649	1.16E ⁻⁴	9.05E ⁻⁵	7.42E ⁻⁵	5.51E ⁻⁹	81.94
64218	27961216	0.0023	0.0020	2.33E ⁻⁴	5.44E ⁻⁸	11.50
122712	24823456	0.0049	0.0054	4.83E ⁻⁴	2.32E ⁻⁷	8.782
238827	22771190	0.0105	0.0107	3.40E ⁻⁴	1.16E ⁻⁷	3.183
960192	28384664	0.0338	0.0322	0.0014	1.90E ⁻⁶	4.275
2233430	29741867	0.0751	0.0798	0.0129	1.67E ⁻⁴	16.188
SUMAS		0.1268				

GRÁFICAS PARA ESTANDARES DE HAPs





ANEXO 2

TABLAS DE DATOS PARA CALCULAR LA REGRESIÓN PONDERADA DE LOS ESTÁNDARES DE HAPS

Construcción de la tabla para Benzo(g, h, i)Perileno

PTO	X _i	X _i ²	Y _i	S _i	S _i ²	1/S _i ²	W _i
1	0	0	9.05548E-05	7.42049E-05	5.50637E-09	181607877.9	5.105002897
2	10	100	0.002027796	0.000233183	5.43743E-08	18391026.45	0.516972305
3	25	625	0.005496358	0.0004827	2.32999E-07	4291856.879	0.120644226
4	50	2500	0.010698371	0.00034053	1.1596E-07	8623626.692	0.242410405
5	100	10000	0.032237991	0.001378079	1.8991E-06	526564.7225	0.01480175
6	200	40000	0.079809287	0.012919275	0.000166908	5991.336469	0.000168417
SUMAS		53225				213446944	6

En donde X_i = concentraciones de cada punto de la gráfica de calibrado.

Y_i = promedio de las áreas relativas.

S_i = Desviación estándar.

Para el punto 1;

$$w_1 = \frac{S_1^{-2}}{\sum_i S_1^{-2} / 6} = \frac{S_1^{-2}}{(\sum_i S_1^{-2}) / 6} = \frac{181607877.9}{(213446944) / 6} = 5.105$$

El resto de la tabla es:

	W _i X _i	W _i Y _i	W _i X _i Y _i	Y _i [^]	Y _i -Y _i [^]	(Y _i -Y _i [^]) ²	W _i ((Y _i -Y _i [^]) ²)	W _i (X _i ^{^2})	(X _i -X _{wPROM}) ²
	0	0.0005	0	3.06E-05	5.99E-05	3.59E-09	1.83489E-08	0	13.2
	5.17	0.0010	0.01	0.002	-0.0003	1.07E-07	5.5693E-08	51.70	40.5
	3.02	0.0007	0.02	0.006	-0.0003	1.20E-07	1.45921E-08	75.40	456.4
	12.12	0.0026	0.13	0.012	-0.0010	9.20E-07	2.23082E-07	606.03	2149.6
	1.48	0.0005	0.05	0.023	0.0090	8.01606E-05	1.18652E-06	148.02	9285.9
	0.03	0.00001	0.00	0.047	0.0333	0.00111	1.86424E-07	6.74	38558.5
SUMAS	21.82	0.0053	0.21	0.090	0.0406	0.00119	1.68466E-06	887.88	50504.1

ANEXO 3

CÁLCULO DE PENDIENTE PONDERADA Y ORDENADA AL ORIGEN PONDERADA

De la misma forma para el punto 1 de la gráfica de calibrado para el BghiP;

DATOS:

\bar{x}_w	3.64
\bar{y}_w	8.8E-4

Para calcular la pendiente:

$$m_w = \frac{\sum_i w_i x_i y_i - n \bar{x}_w \bar{y}_w}{\sum_i w_i x_i^2 - n \bar{x}_w^2} = \frac{0.21 - ((6)(3.64)(8.8E - 4))}{887.88 - ((6)(3.64^2))} = 2.32E^{-4}$$

La ordenada al origen ponderada:

$$b_w = \bar{y}_w - m_w \bar{x}_w = (8.8E - 4) - ((2.3E - 4)(3.64)) = 3.06E^{-5}$$

ANEXO 4

CÁLCULOS PARA LOD_I , LOQ_I , LOD_M , LOQ_M

Para el cálculo del LOD_I Y LOQ_I acenaftileno:

$$S_B = \frac{\sum \sqrt{W_i((Y_i - \hat{Y}_i)^2)}}{4} = \frac{1.68E^{-6}}{4} = 6.49E^{-4}$$

Por lo tanto, sustituyendo todos los datos en las ecuaciones, el resultado es:

$$LOD_I = \frac{(b_w + 3S_B) - b_w}{m_w} = \frac{3S_B}{m_w} = \frac{(3)6.49E^{-4}}{2.32E^{-4}} = 8.37 \text{ ng/mL}$$

$$LOQ_I = \frac{(b_w + (y_B + 10S_B)) - b_w}{m_w} = \frac{10S_B}{m_w} = \frac{(10)6.49E^{-4}}{2.32E^{-4}} = 27.91 \text{ ng/mL}$$

Mientras que para el LOD_M y LOQ_M , se calcula de la siguiente forma:

$$LOD_M = \frac{(LOD_I)(V_{aforo})}{V_{muestra}} = \frac{(8.37 \text{ ng/mL})(1 \text{ mL})}{208 \text{ m}^3} = 0.0402 \text{ ng/m}^3$$

$$LOQ_M = \frac{(LOQ_I)(V_{aforo})}{V_{muestra}} = \frac{(27.91 \text{ ng/mL})(1 \text{ mL})}{208 \text{ m}^3} = 0.1342 \text{ ng/m}^3$$

ANEXO 5

TABLAS DE CALCULOS PARA P DE PEARSON

ACENAFTILENO

	X	Y	$(X_i - \bar{X})$	$(X_i - \bar{X})^2$	$(Y_i - \bar{Y})$	$(Y_i - \bar{Y})^2$	$(X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})$
	0	0.00012839	-64.1666667	4117.36111	-0.01474933	0.00021754	0.94641524
	10	0.0022084	-54.1666667	2934.02778	-0.01266932	0.00016051	0.68625458
	25	0.00538121	-39.1666667	1534.02778	-0.00949651	9.0184E-05	0.37194667
	50	0.01059238	-14.1666667	200.694444	-0.00428534	1.8364E-05	0.060709
	100	0.02438052	35.8333333	1284.02778	0.0095028	9.0303E-05	0.34051704
	200	0.04657541	135.833333	18450.6944	0.03169769	0.00100474	4.30560354
PROMEDIO	64.16666667	0.01487772					
SUMAS			0	28520.8333	0	0.00158165	6.71144607

r de Pearson	t de Student	t critico
0.999263256	52.0734726 >	2.02 al 95%

FLUORENO

	X	Y	$(X_i - \bar{X})$	$(X_i - \bar{X})^2$	$(Y_i - \bar{Y})$	$(Y_i - \bar{Y})^2$	$(X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})$
	0	0.00200312	-64.1666667	4117.36111	-0.13857818	0.01920391	8.8920999
	10	0.02699413	-54.1666667	2934.02778	-0.11358718	0.01290205	6.15263871
	25	0.05712396	-39.1666667	1534.02778	-0.08345734	0.00696513	3.26874595
	50	0.10556088	-14.1666667	200.694444	-0.03502042	0.00122643	0.49612258
	100	0.22648309	35.8333333	1284.02778	0.08590179	0.00737912	3.07814745
	200	0.42532263	135.833333	18450.6944	0.28474133	0.08107762	38.6773637
PROMEDIO	64.16666667	0.1405813					
SUMAS			0	28520.8333	0	0.12875426	60.5651183

r de Pearson	t de Student	t critico
0.999449062	60.2260251 >	2.02 al 95%

ANEXO 6

CONCENTRADO DE RESULTADOS DE LAS MUESTRAS Y CALCULO DE CONCENTRACIONES Y RECOBRO

ANTRACENO

MUESTRAS		Acenaphthylene	Acenaphthene-d10 (ISTD)	A. Relativa	Promedio
Nombre	Folio	Area	Resp.		
BRHV-01	MMT03-31.D	262.62485	3036598.35135	8.64865E-05	9.31585E-05
BRHV-02	MMT03-32.D	305.10020	3056182.16035	9.98305E-05	
F1HV-01	MMT03-33.D	60349.09376	3178105.57699	0.018989015	0.018805053
F1HV-02	MMT03-34.D	58231.73511	3127192.34662	0.018621092	
F2HV-01	MMT03-35.D	51189.16170	2919532.29467	0.017533343	0.017369648
F2HV-02	MMT03-36.D	50459.45799	2932674.36689	0.017205953	
2315-01	MMT03-37.D	371.39181	2947643.96931	0.000125996	0.000111172
2315-02	MMT03-38.D	279.92919	2905399.85346	9.63479E-05	
2515-01	MMT03-39.D	313.81248	2777541.63365	0.000112982	8.44511E-05
2515-02	MMT03-40.D	154.25995	2758577.62637	5.59201E-05	
2815-01	MMT03-41.D	386.10555	2603876.00131	0.000148281	0.000140783
2815-02	MMT03-42.D	349.44934	2621826.53572	0.000133285	
4615-01	MMT03-43.D	482.76334	2663935.99045	0.000181222	0.000185917
4615-02	MMT03-44.D	511.21877	2681974.80698	0.000190613	
4815-01	MMT03-45.D	160.24329	1375804.21251	0.000116472	8.10004E-05
4815-02	MMT03-46.D	59.80351	1313547.12867	4.55283E-05	
5015-01	MMT03-47.D	106.68565	976299.39175	0.000109276	0.000103761
5015-02	MMT03-48.D	126.91974	1291845.33986	9.82469E-05	
5315-01	MMT03-49.D	158.65137	1139290.95033	0.000139254	0.000332882
5315-02	MMT03-50.D	639.86725	1215298.97722	0.00052651	
5615-01	MMT03-51.D	242.46466	1218691.37794	0.000198955	0.000204421
5615-02	MMT03-52.D	267.61311	1275035.78348	0.000209887	
6115-01	MMT03-53.D	334.88800	1642990.93499	0.000203828	0.000162119
6115-02	MMT03-54.D	229.49549	1905962.64569	0.000120409	
6315-01	MMT03-55.D	547.57691	2026300.62685	0.000270235	0.000253869
6315-02	MMT03-56.D	536.49411	2258887.44213	0.000237504	
6815-01	MMT03-57.D	716.67358	2128322.60374	0.000336732	0.000278208
6815-02	MMT03-58.D	494.78210	2252237.28677	0.000219685	
MIXHAPs	MMT03-59.D	112517.02553	2148065.14120	0.052380639	0.042604633
MIXHAPs	MMT03-60.D	88848.05945	2154710.63121	0.041234335	
MIXHAPs	MMT03-61.D	96045.50339	2808436.28988	0.034198925	

MUESTRAS		Acenaphthylene	Acenaphthene-d10 (ISTD)	A. Relativa	Promedio
Nombre	Folio	Area	Resp.		
BRHV-01	MMT03-31.D	262.62485	3036598.35135	8.64865E-05	9.31585E-05
BRHV-02	MMT03-32.D	305.10020	3056182.16035	9.98305E-05	
F1HV-01	MMT03-33.D	60349.09376	3178105.57699	0.018989015	0.018805053
F1HV-02	MMT03-34.D	58231.73511	3127192.34662	0.018621092	
F2HV-01	MMT03-35.D	51189.16170	2919532.29467	0.017533343	0.017369648
F2HV-02	MMT03-36.D	50459.45799	2932674.36689	0.017205953	
2315-01	MMT03-37.D	371.39181	2947643.96931	0.000125996	0.000111172
2315-02	MMT03-38.D	279.92919	2905399.85346	9.63479E-05	
2515-01	MMT03-39.D	313.81248	2777541.63365	0.000112982	8.44511E-05
2515-02	MMT03-40.D	154.25995	2758577.62637	5.59201E-05	
2815-01	MMT03-41.D	386.10555	2603876.00131	0.000148281	0.000140783
2815-02	MMT03-42.D	349.44934	2621826.53572	0.000133285	
4615-01	MMT03-43.D	482.76334	2663935.99045	0.000181222	0.000185917
4615-02	MMT03-44.D	511.21877	2681974.80698	0.000190613	
4815-01	MMT03-45.D	160.24329	1375804.21251	0.000116472	8.10004E-05
4815-02	MMT03-46.D	59.80351	1313547.12867	4.55283E-05	
5015-01	MMT03-47.D	106.68565	976299.39175	0.000109276	0.000103761
5015-02	MMT03-48.D	126.91974	1291845.33986	9.82469E-05	
5315-01	MMT03-49.D	158.65137	1139290.95033	0.000139254	0.000332882
5315-02	MMT03-50.D	639.86725	1215298.97722	0.00052651	
5615-01	MMT03-51.D	242.46466	1218691.37794	0.000198955	0.000204421
5615-02	MMT03-52.D	267.61311	1275035.78348	0.000209887	
6115-01	MMT03-53.D	334.88800	1642990.93499	0.000203828	0.000162119
6115-02	MMT03-54.D	229.49549	1905962.64569	0.000120409	
6315-01	MMT03-55.D	547.57691	2026300.62685	0.000270235	0.000253869
6315-02	MMT03-56.D	536.49411	2258887.44213	0.000237504	
6815-01	MMT03-57.D	716.67358	2128322.60374	0.000336732	0.000278208
6815-02	MMT03-58.D	494.78210	2252237.28677	0.000219685	
MIXHAPs	MMT03-59.D	112517.02553	2148065.14120	0.052380639	0.042604633
MIXHAPs	MMT03-60.D	88848.05945	2154710.63121	0.041234335	
MIXHAPs	MMT03-61.D	96045.50339	2808436.28988	0.034198925	

% R 1	% R 2	200 PPM	M ponderada	B ponderada
40.17547793	37.09358368	0.046575413	0.000213773	7.70008E-05
38.6345308				
DESVEST	2.179228324			
COEF. VARIACION	5.640623244			

ANEXO 7

TABLA DE RESULTADOS DE LAS PROPORCIONES DE DIAGNOSTICO PARA LAS MUESTRAS DE HAPs

MUESTRA	Fe/(Fe+Ant)	IP/IP+BghiP	BaP/BghiP	BaA/BaA+CHY	Ant/(Ant+Fe)	IP/BghiP
2315	2.17	1.00		0.35	0.28	
2515		0.56	1.90	0.43		1.27
2815	1.07		3.53	0.50	0.44	
4615			6.22	0.76	1.00	0.45
4815	1.09			0.50	0.46	
5015	1.02		0.91		0.47	0.45
5315	0.97	0.09	0.31	0.35	0.42	0.10
5615	1.72	0.17	1.32	0.05	0.28	0.20
6115	0.90	0.14	0.79	0.44	0.45	0.17
6315			0.66	0.29		
6815	1.44			0.15	0.29	
S	0.45	0.39	2.00	0.20	0.22	0.43
MAX	2.17	1.00	6.22	0.76	1.00	1.27
MIN	0.90	0.09	0.31	0.05	0.28	0.10

ANEXO 8

TABLA DE FECHAS DE MUESTREO Y NÚMERO DE FILTROS

NÚMERO DE FILTRO	FECHA DE MUESTREO	FECHA DE EXTRACCIÓN
023.15	08/12/2015	25/06/2018
025.15	14/12/2015	25/06/2018
028.15	20/12/2015	25/06/2018
046.15	13/03/2016	26/06/2018
048.15	19/03/2016	26/06/2018
050.15	25/03/2016	26/06/2018
053.15	31/03/2016	26/06/2018
055.15	06/04/2016	04/07/2018
061.15	24/04/2016	04/07/2018
063.15	30/04/2016	04/07/2018
068.15	30/12/2016	04/07/2018

REFERENCIAS

1. Alves, C.; Pio, C.; Durate, A. Composition of extractable organic matter of air particles from rural and urban Portuguese areas. *Atmos. Environ.* **2001**, *35*, 5485–5496.
2. Akyüz, M., & Çabuk, H. (2008). Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmospheric environment of Zonguldak, Turkey. *Science Of The Total Environment*, *405*(1-3), 62-70. doi: 10.1016/j.scitotenv.2008.07.026
3. Azuola, R., & Vargas-Aguilar, P. (2007). Extracción de sustancias asistida por ultrasonido (EUA). *Revista Tecnología En Marcha*, *20*(4). Recuperado a partir de https://revistas.tec.ac.cr/index.php/tec_marcha/article/view/449
4. Barradas-Gimate, A., MA Murillo-Tovar, Díaz-Torres, J., Hernández-Mena, L., Saldarriaga-Noreña, H., Delgado-Saborit, J. and López-López, A. (2017). Occurrence and Potential Sources of Quinones Associated with PM_{2.5} in Guadalajara, Mexico. *Atmosphere*, *8*(8), p.140.
5. Bolton, J., Trush, M., Penning, T., Dryhurst, G., & Monks, T. (2000). Role of quinones in toxicology. *Chem Res Toxicol*, *13*, 135-160.
6. Bourotte, C.; Fortic, M.C.; Taniguchi, S.; Bicego, M.C.; Lotufo, P.A. A wintertime study of PAHs in fine and coarse aerosols in Sao Paulo City, Brazil. *Atmos. Environ.* **2005**, *39*, 3799–3811.
7. Caricchia, A.M.; Chiavarini, S.; Pezza, M. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the urban atmospheric particulate matter in the city of Naples (Italy). *Atmos. Environ.* **1999**.
8. Chen, F.; Hu, W.; Zhong, Q. Emissions of particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Fu Gui-shan Tunnel of Nanjing, China. *Atmos. Res.* **2013**, *124*, 53–60.

9. Cho, A., Di Stefano, E., You, Y., Rodriguez, C., Schmitz, D., Kumagai, Y., Miguel, A., Eiguren-Fernandez, A., Kobayashi, T., Avol, E. and Froines, J. (2004). Determination of Four Quinones in Diesel Exhaust Particles, SRM 1649a, and Atmospheric PM_{2.5} Special Issue of Aerosol Science and Technology on Findings from the Fine Particulate Matter Supersites Program. *Aerosol Science and Technology*, 38(sup1), pp.68-81.
10. Dominici, F., Peng, R.D., Bell, M.L., Pham, L., McDermott, A., Zeger, S.L. & Samet, J.M. (2006). Fine particulate air pollution and hospital admission for cardiovascular and respiratory diseases. *J. Am. Med. Assoc.*, 295, 1127-1134.
11. Eagar, J., Ervens, B., & Herckes, P. (2017). Impact of partitioning and oxidative processing of PAH in fogs and clouds on atmospheric lifetimes of PAH. *Atmospheric Environment*, 160, 132-141. doi: 10.1016/j.atmosenv.2017.04.016
12. EPA- PAH'S 8310 (SW-846 TEST METHOD 8310: POLYNUCLEAR AROMATIC HYDROCARBONS)
13. Finlayson-Pitts, B., & Pitts, J. (2000). *Chemistry of the upper and lower atmosphere*. San Diego: Academic Press.
14. Grimmer, G.; Jacob, J.; Naujack, K. Profile of the polycyclic aromatic compounds from crude oils-inventory by GC GC-MS. PAH in environmental materials: Part 3. *Fresen. J. Anal. Chem.* 1983.
15. Gutiérrez Bouzán, M. (2002). *IDENTIFICACIÓN DE COMPUESTOS VOLÁTILES POR CG-MS*[Ebook] (1st ed.). Catalunya: BOLETÍN INTEXTER. Retrieved from <https://core.ac.uk/download/pdf/41780740.pdf>
16. Hart, J., Garshick, E., Dockery, D., Smith, T., Ryan, L., Laden, F., 2011. Long-term ambient multipollutant exposures and mortality. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine* 183, 73-78.
17. Hong, H.S.; Yin, H.L.; Wang, X.H.; Ye, C.X. Seasonal variation of PM₁₀-bound PAHs in the atmosphere of Xiamen, China. *Atmos. Res.* 2007, 85, 429-441.
18. Hu, S., Fruin, S., Kozawa, K., Mara, S., Winer, A.M. & Paulson, S.E. (2009). Aircraft emission impacts in a neighborhood adjacent to a general aviation

- airport in Southern California. *Environmental Science and Technology*, 43, 8039-8045.
19. Mostert, M.M.R., Ayoko, G.A., Kokot, S., 2010. Application of chemometrics to analysis of soil pollutants. *Trends Anal. Chem.* 29, 430e435.
 20. Kavouras, I.; Koutrakis, P.; Tsapakis, M.; Lagoudaki, E.; Stephanou, E.; Stephanou, E.G.; von Baer, D.; Oyola, P. Source apportionment of urban particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) using multivariate methods. *Environ. Sci. Technol.* 2001.
 21. Keyte, I., Albinet, A. and Harrison, R. (2016). On-road traffic emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxy- and nitro- derivative compounds measured in road tunnel environments. *Science of The Total Environment*, 566-567, pp.1131-1142.
 22. Kong, S.F.; Ji, Y.Q.; Li, Z.Y.; Lu, B.; Bai, Z.P. Emission and profile characteristic of polycyclic aromatic hydrocarbons in PM₁₀ and PM_{2.5} from stationary sources based on dilution sampling. *Atmos. Environ.* **2013**, 77, 155–165
 23. Khalili, N.; Scheff, P.; Holsen, T. PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions. *Atmos. Environ.* 1995.
 24. Koike, E., Yanagisawa, R., & Takano, H. (2014). Toxicological effects of polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives on respiratory cells. *Atmospheric Environment*, 97, 529-536. doi: 10.1016/j.atmosenv.2014.04.003
 25. Kumagai, Y., Abiko, Y., & Cong, N. (2016). Chemical toxicology of reactive species in the atmosphere: two decades of progress in an electron acceptor and an electrophile. *The Journal Of Toxicological Sciences*, 41(Special), SP37-SP47. doi: 10.2131/jts.41.sp37.
 26. Li G, Xia X, Yang Z, Wang R, Voulvoulis N. Distribution, and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the middle and lower reaches of the Yellow River, China. *Environ Pollut* 2006a; 144: 985–93

27. Mandalakis M, Gustafsson Ö, Alsberg T, Egeback AL, Reddy CM, Xu L, et al. Contribution of biomass burning to atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons at three European background sites. *Environ Sci Technol* 2005.
28. Mugica-Alvarez, V., Santiago-de la Rosa, N., Figueroa-Lara, J., Flores-Rodríguez, J., Torres-Rodríguez, M. and Magaña-Reyes, M. (2015
29.). Emissions of PAHs derived from sugarcane burning and processing in Chiapas and Morelos México. *Science of The Total Environment*, 527-528, pp.474-482.
30. MA Murillo-Tovar, Barradas-Gimate, A., Arias-Montoya, M., & Saldarriaga-Noreña, H. (2018). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Associated with PM_{2.5} in Guadalajara, Mexico: Environmental Levels, Health Risks and Possible Sources. *Environments*, 5(5), 62. doi: 10.3390/environments5050062
31. Nel, A.E., Xia, T., Madler, L. & Li, N. (2006). Toxic potential of materials at the nanolevel. *Science*, 311, 622-627.
32. NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-025-SSA1-2014, SALUD AMBIENTAL. VALORES LÍMITE PERMISIBLES PARA LA CONCENTRACIÓN DE PARTÍCULAS SUSPENDIDAS PM₁₀ Y PM_{2.5} EN EL AIRE AMBIENTE Y CRITERIOS PARA SU EVALUACIÓN.
33. NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-035-ECOL-1993, QUE ESTABLECE LOS METODOS DE MEDICION PARA DETERMINAR LA CONCENTRACION DE PARTICULAS SUSPENDIDAS TOTALES EN EL AIRE AMBIENTE Y EL PROCEDIMIENTO PARA LA CALIBRACION DE LOS EQUIPOS DE MEDICION.
34. NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-156-SEMARNAT-2012, ESTABLECIMIENTO Y OPERACIÓN DE SISTEMAS DE MONITOREO DE LA CALIDAD DEL AIRE.
35. Ravindra, K.; Bencs, L.; Wauters, E.; Hoog, J.; Deutsch, F.; Roekens, E.; Bleux, N.; Berghmans, P.; Grieken, R. Seasonal and site-specific variation in vapour and aerosol phase PAHs over Flanders (Belgium) and their relation with anthropogenic activities. *Atmos. Environ.* **2006**, 40, 771–785.
36. Ringuet, J., Albinet, A., Leoz-Garziandia, E., Budzinski, H., & Villenave, E. (2012). Reactivity of polycyclic aromatic compounds (PAHs, NPAHs and OPAHs) adsorbed

- on natural aerosol particles exposed to atmospheric oxidants. *Atmospheric Environment*, 61, 15-22. doi:10.1016/j.atmosenv.2012.07.025.
37. Rogge, W.F.; Hildemann, L.; Mazurek, M.A.; Cass, G.R.; Simoneit, B.R.T. Sources of fine organic aerosol: Non-catalyst and catalyst equipped automobiles and heavy duty diesel trucks. *Environ. Sci. Technol.* 1993.
38. Saavedra-Charca, Wilson & Vásquez Villalobos, Victor & Rojas, Carmen. (2015). Analytical techniques used in food metabolomics. *Agroindustrial science*. 191-210. 10.17268/agroind.science.2015.02.11.
39. Sadiktsis, I.; Bergvall, C.; Johansson, C. Automobile tires—A potential source of highly carcinogenic dibenzoPirenes to the environment. *Environ. Sci. Technol.* **2012**, 46, 3326–333.
40. Saldarriaga-Noreña, H., López-Márquez, R., MA Murillo-Tovar, Hernández-Mena, L., Ospina-Noreña, E., & Sánchez-Salinas, E. et al. (2015). Analysis of PAHs Associated with Particulate Matter PM_{2.5} in Two Places at the City of Cuernavaca, Morelos, México. *Atmosphere*, 6(9), 1259-1270. doi: 10.3390/atmos6091259
41. Samara, C. & Voutsas, D. (2005). Size distribution of airborne particulate matter and associated heavy metals in the roadside environment. *Journal Chemosphere*, 59, 1197-1206.
42. Sicre, M.A.; Saliot, A.; Aparicio, X.; Grimalt, J.; Albaiges, J. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the Mediterranean Sea: occurrence and origin. *Atmos. Environ.* 1987.
43. Simcik MF, Eisenreich SJ, Lioy PJ. Source apportionment and source/sink relationships of PAHs in the coastal atmosphere of Chicago and Lake Michigan. *Atmos Environ* 1999.
44. Sousa, E., Lopes, W. and Andrade, J. (2016). SOURCES, FORMATION, REACTIVITY AND DETERMINATION OF QUINONES IN THE ATMOSPHERE. *Química Nova*.
45. Souza, K., Carvalho, L., Allen, A. and Cardoso, A. (2014). Diurnal and nocturnal measurements of PAH, nitro-PAH, and oxy-PAH compounds in atmospheric

- particulate matter of a sugar cane burning region. *Atmospheric Environment*, 83, pp.193-201.
46. SRMAtlas Home. (2018). Retrieved from <http://www.mrmatlas.org/glossary2.php>.
47. Stashenko, Elena & Martínez, Jairo & Robles, Mayra. (2014). Extracción selectiva y detección específica de biomarcadores saturados del petróleo. *Scientia Chromatographica*. 6. 251-268. 10.4322/sc.2015.010.
48. Targeted Mass Spectrometry (MRM/SRM) - Proteomics International. (2018). Retrieved from <https://www.proteomics.com.au/analytical-services/srms-mrm/>
49. Tomaz, S., Jaffrezo, J., Favez, O., Perraudin, E., Villenave, E. and Albinet, A. (2017). Sources and atmospheric chemistry of oxy- and nitro-PAHs in the ambient air of Grenoble (France). *Atmospheric Environment*, 161, pp.144-154.
50. Tian, F.L.; Chen, J.W.; Qiao, X.L.; Wang, Z.; Yang, P.; Wang, D.G.; Ge, L.K. Sources and seasonal variation of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Dalian, China: Factor analysis with non-negative constraints combined with local source fingerprints. *Atmos. Environ.* **2009**, 43, 2747–2753.
51. Vinitketkumnuen, U., Kalayanamitra, K., Chewonarin, T. & Kamens, R. (2002). Particulate matter, PM₁₀ & PM_{2.5} levels, and airborne mutagenicity in Chiang Mai, Thailand. *Mutation Research e Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 519, 121-131.
52. Vione, D., Maurino, V., Minero, C., Pelizzetti, E., Harrison, M., Olariu, R. and Arsene, C. (2006). Photochemical reactions in the tropospheric aqueous phase and on particulate matter. *Chemical Society Reviews*.
53. Walgraeve, C., Demeestere, K., Dewulf, J., Zimmermann, R. and Van Langenhove, H. (2010). Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate matter: Molecular characterization and occurrence. *Atmospheric Environment*, 44(15), pp.1831-1846.
54. Wang, L., Atkinson, R., & Arey, J. (2007). Formation of 9,10-phenanthrenequinone by atmospheric gas-phase reactions of phenanthrene. *Atmospheric Environment*, 41(10), 2025-2035. doi: 10.1016/j.atmosenv.2006.11.008.

55. Wu SP, Tao S, Zhang ZH, Lan T, Zuo Q. Characterization of TSP-bound n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons at rural and urban sites of Tianjin, China. *Environ Pollut* 2007.
56. Wu, Y.; Yang, L.; Zheng, X.; Zhang, S.; Song, S.; Li, J.; Hao, J. Characterization and source apportionment of particulate PAHs in the roadside environment in Beijing. *Sci. Total Environ.* **2014**, 470–471, 76–83.
57. Yunker, M.; Macdonald, R.; Vingarzan, R.; Mitchell, R.; Goyette, D.; Sylvestre, S. PAHs in the Fraser River basin: A critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Org. Geochem.* 2002.
58. Zhuo, S., Du, W., Shen, G., Li, B., Liu, J., Cheng, H., Xing, B. and Tao, S. (2017). Estimating relative contributions of primary and secondary sources of ambient nitrated and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons. *Atmospheric Environment*, 159, pp.126-134.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS



Control Escolar de Licenciatura

VOTOS DE APROBATORIOS

Secretaria ejecutiva del Instituto de Investigación en Ciencias Básicas Aplicadas de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos.
P r e s e n t e .

Por medio de la presente le informamos que después de revisar la versión escrita de la tesis que realizó la C. **GÓMEZ RAMÍREZ VIOLETA** con número de matrícula **20144005032** cuyo título es:

“Caracterización química de hidrocarburos aromáticos policíclicos asociados con partículas respirables (PM_{2.5}) en la zona centro de Cuernavaca, Morelos”

Consideramos que **SI** reúne los méritos que son necesarios para continuar los trámites para obtener el título de **Licenciado en Diseño Molecular y Nanoquímica**.

Cuernavaca, Mor a 25 de marzo del 2021

Atentamente
Por una universidad culta

Se adiciona página con la e-firma UAEM de los siguientes:

DR. ISMAEL LEÓN RIVERA
DR. RODRIGO MORALES CUETO
DR. MARIO ALFONSO MURILLO TOVAR
DR. HUGO ALBEIRO SALDARRIAGA NOREÑA
DR. JOSÉ ABRAHAM RIVERA JAIMES

PRESIDENTE
SECRETARIO
VOCAL
PRIMER SUPLENTE
SEGUNDO SUPLENTE



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

Sello electrónico

MARIO ALFONSO MURILLO TOVAR | Fecha:2021-03-25 09:35:05 | Firmante

SEk20b7DczqVgLDpEDVcjAQjto71+9Vcz3E3zoqQDdibGpk+IDY5C0kMusySDT2713aFwkfCnpzNMLg9ldHwRZpQyQZgZGjWAY1AslHxPxDqAcgubjsi546dtlNjpVIJpF1EFsCaTnW7kplnpppnq966LBAjkt+DV9r81cGCG5SwV3YJAlqqU3Q9OtGWZ8na+/ya2tBRXVdqemvbiFZ3iBD5L0jsTBvKrJT1tD4ZrGaaUdIPjv9yX13pXyl814xyPPzlmQKX3TQkf9pzEisTtph3NmrUKv97RvTqQax11TNwqN7L9QBaxK9ZH07X2tKp/S+rjch4YquxwHdmStA==

ISMAEL LEON RIVERA | Fecha:2021-03-25 10:29:08 | Firmante

u4NxV+/fqPj93/n9dbxHAW3w6KvyixbNbc8ypJpvx4MNDqDptOYhwO8QWzUQJOTyt4ccCdN6fZeEMiwhFvDLANlw6dTxxEt1OZPkAJooTGkXk5PuJ6Qnrgzf0kegNjnhUsA9BbasJm9c3eyFGxa7+hrM84orMj2vDAG6+alDFNRT0lmXKAYDZ8X7QhYzrwb7fSVgcr8cJDFWoaSSJvWwGmQhKzVwoYTvwASkanNpy2qnJm0fwn+dgoW2qFJJNFX7+BkzVjykanMIi30Pn7vFyrjE5a2lRthfEP6eEJfiQ0r6BgXluZb9pwoLN4Y09oiMn9zIVfFqFIXLPG2yzc1g==

HUGO ALBEIRO SALDARRIAGA NOREÑA | Fecha:2021-03-25 11:30:30 | Firmante

JlaqUVqkVISpG31NpqsVYFUPuLDdRPdIN2sWOA/alKIMNol+rHs4db2fAlvzpjgnEzKJ4Bo4nRj2vL8C34NTaxAyo16FZial8kYE36TRsa1YNETqJP6wnGPtEck4nyM53VzpUhVDZ9uZkNDIh7F2l2Ngnfuqa2jRqzE/IA2HT7QQCMoooUFgOyJml5JYLJSgJPJ20UavDNdsbUM3+iscMMI6zWG+GBhbu7FT+yGoPuYSQ7q2vjiVfcugqMk/aj7trJqStel0z8EdBbcS76AhjJvbsiUapccK04lfjG804KfZALSGzSpitGrNPBI75iOmmilvth6d3XJ4kq6A==

RODRIGO MORALES CUETO | Fecha:2021-03-26 09:03:52 | Firmante

u7fqJyvWvXC8n29NhT4HT0G4fJWzqsDBJrqyDj2n+o8nAQO3vxV8ZaDY80Fie6iKqTsiBjiJVD6rMsj2VszBpPwFwMVNdCwC1BdE+hkIUuQy+Su5yguLntM7yMLrByLWAXZKNBAvUc6weenx9Q9GCctTb5OKgWcWSBOa7+bqAgbqBIENustlwgjvAaT0Rx2Uei2Mhyj0hsYSkXZsVyXDJcDzDJlvmUUs1LY1nRh3O/C3u8VBP2Rtd9s7Ep49U1ozrPgCxybz7cyQcPY63jnOHivW7ThhjbrS/vwRtcbY58R7eRkVHP+FcXiNnGbLIE5N0iHswTZXSb7r8graM3VA==

JOSE ABRAHAM RIVERA JAIMES | Fecha:2021-04-05 12:28:48 | Firmante

fGuuJfrMSlxBNYkO+iTT6FWZxjgB0he0bLnDRD2oxZTj4rOuyEQft1T9BvQOP00osVIK9fNnihXHSJCbVavrkJEXih/XTt0FwPONmUTkXtNNT2gGxEuxR8GIairsWVZGEKNWnBkUZhMR82uDTMSMgVhocqjj71PENHTbM0sgo1Y7CgFU68qtPKp8uv6/kIfEoiy9LtoLl9xaQlwy74qBNPPT6gQEhyMEqY65JiXtHKKNZK3xOTf6qBDE7Ur+sQVxAbmVn5R07LDpUeE9sBZQuj5bD/filKaUCd6IEJgbHnT5hzyZz1jVXBKL+DqIXotZhJ/+JzLeO4sqATBk0Qw==

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



XCl3jK

https://efirma.uaem.mx/noRepudio/dJQqMqLbEukJn9eDclJtZ4Unzw7ctG8

