



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**Determinación de Contaminantes Orgánicos Persistentes en el Aerosol
Atmosférico del Área Metropolitana de la Ciudad de México**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS
PRESENTA

M. en C. Erik Beristain Montiel

Tutora:

Dra. Sandra Luz Gómez Arroyo
Centro de Ciencias de la Atmósfera

Comité tutor:

Dra. Araceli Patricia Peña Álvarez
Facultad de Química

Dra. Violeta Mugica Álvarez

Universidad Autónoma de México, Campus Azcapotzalco

Ciudad de México, marzo 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**Determinación de Contaminantes Orgánicos Persistentes en el Aerosol
Atmosférico del Área Metropolitana de la Ciudad de México**

T E S I S PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

P R E S E N T A

M. en C. Erik Beristain Montiel

Tutora: Dra. Sandra Luz Gómez Arroyo

Centro de Ciencias de la Atmósfera



México, D. F., marzo 2017

Jurado

Dr. Luis Gerardo Ruíz Suárez	Presidente
Dra. María del Carmen Durán Domínguez	Vocal
Dra. Araceli Patricia Peña Álvarez	Vocal
Dra. Gloria Telma Castro Romero	Vocal
Dra. Alma Luisa Revilla Vázquez	Secretario

Sustentante

M. en C. Erik Beristain Montiel

Tutor

Dra. Sandra Luz Gómez Arroyo

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México por todo el conocimiento y soporte que sustenta mi carrera profesional y mi persona.

Al Centro de Ciencias de la Atmósfera por brindarme un lugar de trabajo y los medios para desarrollar este trabajo de tesis.

A mi tutora la Dra. Sandra Luz Gómez Arroyo por todo su apoyo y compromiso con la presente tesis.

Al Dr. Rafael de Jesús Villalobos y Pietrini por su asesoría y soporte durante el tiempo que fue mi tutor.

Al Dr. Omar Amador Muñoz por su colaboración y conocimiento compartido para el desarrollo de esta tesis.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de México (CONACyT) por la beca otorgada (Número de becario 255239 y número de currículum vitae único 387012).

A mi comité académico, la Dra. Araceli Patricia Peña Álvarez y la Dra. Violeta Múgica Álvarez por sus aportes y guía durante todo el desarrollo de este trabajo de tesis.

A los sinodales que revisaron y aportaron a la escritura de esta tesis, el Dr. Luis Gerardo Ruíz Suárez, la Dra. María del Carmen Durán, la Dra. Araceli Patricia Peña Álvarez, la Dra. Gloria Telma Castro Romero y la Dra. Alma Luisa Revilla Vázquez.

Al laboratorista Abraham Lara Vázquez por todo el apoyo en el trabajo de laboratorio.

A la M. en C. Gloria Eliana Arias Loaiza por su colaboración durante el desarrollo de esta tesis.

Al Ing. Alfredo Rodríguez Manjarrez por la colaboración en la fabricación de material y piezas fundamentales para el desarrollo de este trabajo de tesis.

El proyecto de esta tesis fue financiado por los proyectos PAPIIT IN116614, *Estudio atmosférico de compuestos orgánicos persistentes (COPs) y la evaluación de sus efectos genotóxicos en la interface urbano-rural* y CONACyT-MINCYT 191335, *Estudio del transporte atmosférico de contaminantes orgánicos persistentes y pesticidas de uso actual (PUA) en fase gaseosa y particulada*.

Declaratoria

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

M. en C. Erik Beristain Montiel

La presente tesis se realizó en el laboratorio de especiación química y desarrollo de métodos analíticos del grupo de mutagénensis ambiental del Centro de Ciencias de la Atmósfera.

Los resultados de este trabajo fueron presentados en los siguientes congresos:

- Congreso Internacional de Ciencias Ambientales. México. Variación espacio – temporal de contaminantes orgánicos persistentes en material particulado atmosférico PM_{2.5} del Área Metropolitana de la Ciudad de México.
- International Global Atmospheric Chemistry. Estados Unidos, septiembre 2016. Spatial and temporal trends of Persistent Organic Pollutants in airborne particle matter in Metropolitan Area of Mexico City.

Se publicó el siguiente artículo:

- E. Beristain-Montiel, R. Villalobos-Pietrini, G.E. Arias-Loaiza, S.L. Gómez-Arroyo, O. Amador-Muñoz, An innovative ultrasound assisted extraction micro-scale cell combined with gas chromatography/mass spectrometry in negative chemical ionization to determine persistent organic pollutants in air particulate matter, J. Chromatogr. A. 1477 (2016) 100–107. doi:10.1016/j.chroma.2016.11.043.

Glosario

- A^\bullet . Representa un radical libre de masa A
- A_{COP} . Área del pico cromatográfico de un contaminante orgánico persistente
- A_{EI} . Área del pico cromatográfico del estándar interno
- AMCM. Área Metropolitana de la Ciudad de México
- Aldrín. Siglas para 1,2,3,4,10,10-Hexacloro-1,4,4a,5,8,8a-hexahidro-1,4:5,8-dimetanaftaleno
- AR. Área relativa de un compuesto en cromatografía de gases
- AR_{ints} . Área relativa de un compuesto en la curva de calibración instrumental
- AR_{met} . Área relativa de un compuesto en la curva de calibración del método
- AT. Siglas en inglés del tiempo promedio de exposición a contaminantes
- Ax_i . Representa a la magnitud del efecto de una variable x_i en un diseño experimental
- B^+ . Representa a un radical catión de masa B
- BDE. Siglas en inglés para bromodifenil éter
- BDE-47. Siglas en inglés para 2,2',4,4'-tetrabromodifenil éter
- BDE-99. Siglas en inglés para 2,2',4,4',5-pentabromodifenil éter
- BDE-100. Siglas en inglés para 2,2',4,4',6-pentabromodifenil éter
- BDE-153. Siglas en inglés para 2,2',4,4',5,5'-hexabromodifenil éter
- BDE-154. Siglas en inglés para 2,2',4,4',5,6-hexabromodifenil éter
- BDE-209. Siglas en inglés para decabromodifenil éter
- BW. Siglas en inglés para masa corporal
- b_w . Ordenada al origen ponderada de la curva de calibración
- $Bx_i x_n$. Representa a la magnitud del efecto en la interacción de las variables x_i y x_n en un diseño experimental
- CEMAU. Celda de extracción a microescala asistida por ultrasonido
- COP. Contaminantes orgánicos persistentes
- $[COP]_{met}$. Concentración de contaminante orgánico persistente determinada con el método de esta tesis
- $[COP]_{SRM}$. Concentración de contaminante orgánico persistente descrita en el material de referencia certificado
- CV. Coeficiente de variación
- 4,4'-DDD. Siglas en inglés para diclorodifenil dicloroetano

4,4'-DDE. Siglas en inglés para diclorodifenil dicloroetileno

Dieldrín. Siglas para 3,4,5,6,9,9-hexachloro-1a,2,2a,3,6,6a,7,7a-octahidro-2,7:3,6-dimetannafto[2,3-b]oxireno

4,4'-DDT. Siglas en inglés para dicloro difenil tricloroetano

DF. Siglas en inglés para función de deseabilidad

DGSR. Diagrama global de superficie de respuesta

DSR. Diagrama de superficie de respuesta

E. Exactitud del método

e⁻. Representación de un electrón

ECD. Siglas en inglés para detector de captura de electrones

EE. UU. Estados Unidos

[EI]. Siglas para la concentración del estándar interno

Endosulfán I. 6,7,8,9,10,10-hexachloro-1,5,5a,6,9,9a-hexahidro- 6,9-metan-2,4,3-benzodioxatiepín-3-*exo*-óxido

Endosulfán II. 6,7,8,9,10,10-hexachloro-1,5,5a,6,9,9a-hexahidro- 6,9-metan-2,4,3-benzodioxatiepín-3-*endo*-óxido

Endosulfán sulfato. 6,7,8,9,10,10-hexachloro-1,5,5a,6,9,9a-hexahidro- 6,9-metan-2,4,3-benzodioxatiepín-3,3-dióxido

Endrín. Siglas para hexacloro-10-oxapentaciclo[6.3.1.13,6.02,7.09,11]tridec-4-eno

Endrín aldehído. 1,2,4-Metanciclopenta[cd]pentalen-5-carboxaldehído, 2,2a,3,3,4,7-hexaclorodecahidro

EPA. Siglas en inglés para la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos

GC. Siglas en inglés para cromatografía de gases

GC-MS. Siglas en inglés para cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas

GC-MS/MS. Siglas en inglés para cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas en serie

GC-MS-NCI. Siglas en inglés para cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas con ionización química negativa

HBCD. Siglas en inglés para hexabromociclodecano

HCB. Siglas en inglés para hexaclorobenceno

HCH. Siglas en inglés para hexaclorociclohexano

α-HCH. Siglas en inglés para α-1,2,3,4,5,6-hexaclorociclohexano

β-HCH. Siglas en inglés para β-1,2,3,4,5,6-hexaclorociclohexano

γ-HCH. Siglas en inglés para γ-1,2,3,4,5,6-hexaclorociclohexano

δ-HCH. Siglas en inglés para δ-1,2,3,4,5,6-hexaclorociclohexano

Heptacloro. Siglas para 1,4,5,6,7,8,8-heptacloro-3a,4,7,7a-tetrahydro-4,7-metil-1H-indeno

Heptacloro epóxido. Siglas para 1,4,5,6,7,8,8-heptacloro-2,3-epoxi-3a,4,7,7a-tetrahydro-4,7-endo-metanindano

HRMS. Siglas en inglés para espectrometría de masas de alta resolución

IARC. Siglas en inglés para la Agencia Internacional de Investigación en Cáncer

IDL. Siglas en inglés para límite de detección instrumental

IE. Ionización electrónica

IQ. Ionización química

IQL. Siglas en inglés para límite de cuantificación instrumental

Lindano. Nombre común del compuesto *γ-HCH*

LOD. Siglas en inglés para límite de detección

LOQ. Siglas en inglés para límite de cuantificación

M. Representa a una molécula orgánica.

$[M-A]^{\bullet-}$. Representa a un radical anión de una molécula orgánica que perdió un fragmento de masa A

$[M-B]^{\bullet-}$. Representa el radical anión de una molécula orgánica que perdió un fragmento de masa B

MACM. Siglas en inglés para Metropolitan Area of Mexico City

MAE. Siglas en inglés para extracción asistida por microondas

M_{ca} . Es la cantidad de un contaminante en la atmósfera

ME. Siglas en inglés para el efecto matriz

MDL. Siglas en inglés para límite de detección del método

MOE. Materia orgánica extraíble

“Monitoreo”. Término coloquial para la palabra seguimiento

MQL. Siglas en inglés para límite de cuantificación del método

MS. Siglas en inglés para espectrometría de masas

MS/MS. Siglas en inglés para espectrometría de masas en serie

$m_{vial\ MOE}$. Masa del vial con materia orgánica extraíble

$m_{\text{vial vacío}}$. Masa del vial vacío

m_w . En la pendiente ponderada de la curva de calibración

n_{CH_4} . Representación de varias moléculas de metano.

NCI. Siglas en inglés para ionización química negativa

NIST. Siglas en inglés para Instituto Nacional de Estándares y Tecnología

*OCl*s. Siglas en inglés para compuestos organoclorados

PAH. Siglas en inglés para hidrocarburos aromáticos policíclicos

*PBB*s. Siglas en inglés para bifenilos polibromados

*PBDE*s. Siglas en inglés para retardantes de combustión polibromados

*PCB*s. Siglas en inglés para bifenilos policlorados

*PCDD*s. Siglas en inglés para dibenzodioxinas policloradas

*PCDF*s. Siglas en inglés para dibenzofuranos policlorados

PFOS. Siglas en inglés para ácido perfluorooctansulfónico

PLE. Siglas en inglés para extracción líquida presurizada

PM. Siglas en inglés para material particulado

PM_{2.5}. Siglas en inglés para material particulado de diámetro menor a 2.5 μm

PM₁₀. Siglas en inglés para material particulado de diámetro menor a 10 μm

POPs. Siglas en inglés para *persistent organic pollutants*

PTV. Siglas en inglés para vaporización con temperatura programada

RAMA. Red Automática de “Monitoreo” Atmosférico

r . Coeficiente de determinación

r^2 . Coeficiente de correlación de Pearson

r_s . Coeficiente de correlación de Spearman

SIM. Siglas en inglés para seguimiento selectivo de iones

Spline. Método de interpolación matemático a través de una función polinomial

SRM. Siglas en inglés para material de referencia certificado

$S_{y/x}$. Es la desviación estándar ponderada de la regresión lineal de la curva de calibración

TOF. Siglas en inglés para factor de equivalencia tóxica para dioxinas y furanos

UAE. Siglas en inglés para extracción asistida por ultrasonido

USEPA. Siglas en inglés para Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos

V_{aforo} . Volumen de aforo del extracto

V_{aire} . Volumen de aire muestreado

$V_{\text{alícuota}}$. Volumen de una alícuota

V_r . Es la rapidez de remoción de un contaminante.

Letras griegas

τ . Tiempo de residencia de los contaminantes en la atmósfera

Σ . Representa la suma de varios operadores

Contenido

Agradecimientos	4
Declaratoria.....	5
Glosario	8
Contenido.....	13
Resumen	15
Abstract	16
1. Introducción.....	17
1.1 Contaminación atmosférica.....	17
1.2 El aerosol atmosférico	19
1.3 Muestreo del aerosol atmosférico	21
1.4 Efectos del material particulado en la salud	23
1.5 Composición orgánica del material particulado	24
1.6 Los contaminantes orgánicos persistentes (COP)	26
1.7 Contaminantes orgánicos persistentes en México.....	33
1.8 Transporte atmosférico de los contaminantes orgánicos persistentes.....	36
1.9 Procedimientos de extracción de contaminantes orgánicos persistentes en aire.....	38
1.10 Métodos instrumentales para analizar contaminantes orgánicos persistentes.....	40
1.11 Optimización de métodos empleando diseño de experimentos.....	42
2. Justificación del estudio	45
3. Objetivos.....	46
3.1 Objetivo general.....	46
3.2 Objetivos particulares	46
4. Hipótesis.....	47
5. Desarrollo experimental	48
5.1 Muestreo de material particulado atmosférico.....	48
5.1.1 Puntos de muestreo en el Área Metropolitana de la Ciudad de México	48
5.1.2 Colecta del material particulado atmosférico	51
5.1.3 Repetibilidad en la colecta de material particulado atmosférico	52
5.2 Análisis por cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas	52
5.3 Procedimiento de extracción	53

5.4 Optimización de la extracción de contaminantes orgánicos persistentes.....	55
5.5 Validación del método	57
5.6 Aplicación del método	60
5.7 Determinación de la materia orgánica extraíble.....	61
5.8 Análisis descriptivo de la concentración de contaminantes orgánicos persistentes en el Área Metropolitana de la Ciudad de México.....	61
6. Resultados y discusión.....	63
6.1 Colecta de material particulado atmosférico	63
6.1.1 Evaluación de la homogeneidad en el muestreo.....	63
6.2 Condiciones instrumentales.....	64
6.3 Condiciones óptimas de extracción	67
6.3.1 Selección del número de extracción, del volumen y tipo de disolvente.....	67
6.3.2 Elección de las mejores condiciones de extracción con el diseño experimental factorial.....	69
6.4 Parámetros de validación del método analítico.....	74
6.4.1 Linealidad	74
6.4.2 Límites de detección y de cuantificación	76
6.4.3 Efecto matriz.....	78
6.4.4 Eficiencia y precisión	79
6.4.5 Exactitud del método.....	81
6.5 Comportamiento del material particulado atmosférico y la materia orgánica extraíble	83
6.5.1 Análisis espacial y temporal de la concentración de PM _{2.5} y su MOE.....	85
6.5.2 Análisis espacial y temporal de PM ₁₀ y su MOE	86
6.6 Concentración de contaminantes orgánicos persistentes en el material particulado atmosférico del Área Metropolitana de la Ciudad de México	88
6.7 Variación espacial y temporal de los contaminantes orgánicos persistentes en el Área Metropolitana de la Ciudad de México	94
6.7.1 Variación temporal de contaminantes orgánicos persistentes.....	94
6.7.2 Variación espacial de los contaminantes orgánicos persistentes	96
6.8 Correlación de la concentración de los contaminantes orgánicos persistentes con parámetros meteorológicos	99
6.9 Efecto de la temperatura y el viento en la distribución de contaminantes orgánicos persistentes en el Área Metropolitana de la Ciudad de México.....	107
7. Conclusiones.....	111
8. Recomendaciones.....	113
Bibliografía	114

Resumen

Se realizó la determinación de 22 COP, sustancias cuyo uso está prohibido y su presencia en sitios urbanos como el Área Metropolitana de la Ciudad de México (AMCM) puede ser explicada por transporte aéreo de partículas atmosféricas. Para ello en el presente trabajo se validó un método de análisis de contaminantes orgánicos persistentes (COP) en material particulado atmosférico mediante una celda de extracción a microescala asistida por ultrasonido y cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas con ionización química negativa. Se detectaron bajas concentraciones de plaguicidas organoclorados y de retardantes de combustión bromados de abril de 2013 a febrero de 2015. La mayoría de ellos son productos de la oxidación de sustancias comerciales, lo cual indicó que la contaminación proviene de emisiones viejas. La variación estacional de COP mostró las mayores concentraciones en la temporada de secas frías (noviembre y febrero), seguido por la de lluvias (julio, agosto y septiembre) mientras que en secas calientes (abril y mayo) se halló la menor concentración. La correlación negativa con la temperatura corroboró las observaciones y explicó la tendencia de que a mayor temperatura la concentración de COP disminuyó, lo cual puede ser debido al equilibrio de distribución partícula – fase gas del aerosol atmosférico y la alta presión de vapor de los COP. Mientras tanto, la variación espacial mostró que la concentración de COP fue mayor en los sitios del este y sur del AMCM y menor en el centro y norte de la ciudad. Este comportamiento pudo estar relacionado con el efecto de la trayectoria predominante del viento y su influencia en el transporte de contaminantes, el cual fue de norte y noreste hacia el sur y suroeste.

Abstract

22 prohibited *POPs* were determined in the Metropolitan Area of Mexico City (*MAMC*). Presence of *POPs* in urban areas could be due to air pollution transportation. A new methodology was validated for persistent organic pollutants (*POPs*) analysis in air particle matter using an ultrasound assisted extraction microscale cell and gas chromatography – mass spectrometry – negative chemistry ionization. Low concentrations of organochlorine pesticides and brominated flame retardants were detected from April 2013 to February 2015. Most of them were degradation products of commercial application products. This is an indicative of old emission and transport of *POPs*. Temporal variation of *POPs* showed higher concentrations in the cold season (November and February), followed by the rainy season (July, August and September) and the lowest concentrations were found in the dry hot season (April and May). A negative correlation between temperature and *POPs* concentration confirmed temporal trends, since at higher temperatures lower *POPs* concentrations were determined. This could be due to the equilibrium between particle and gas phase in atmospheric aerosol and high vapor pressures of *POPs*. Meanwhile, spatial variation showed that a higher *POPs* concentration was distributed in the east and south sites of the *MAMC* and low *POPs* concentration was detected in the central and north sites. Spatial trends were explained because of predominant wind trajectories from north to south of the *MAMC* and its influence in pollution transportation.

1. Introducción

1.1 Contaminación atmosférica

La atmósfera es una capa de gases que envuelve un planeta. En la tierra esta capa de gases es retenida por la atracción gravitacional, en la cual el comportamiento de variables como la presión, la temperatura y la densidad del aire con respecto a la altura definen capas que permiten un mejor estudio de la atmósfera. La capa más baja se denomina troposfera, con altura entre 12 y 15 km desde la superficie terrestre, donde se alberga la vida y se desarrollan la mayoría de las actividades humanas que tienen un gran impacto en la composición de la misma. Los desequilibrios ecológicos (contaminación) se han incrementado a raíz de las actividades antropogénicas, es por ello que es importante identificar sus fuentes, propiedades, efectos sobre el ambiente, el clima y la salud humana [1].

La contaminación del aire puede ser antropogénica o natural, y los contaminantes pueden ser *primarios*, si se emiten directamente a la atmósfera o bien *secundarios* si se forman en ella. Una vez en la atmósfera están sujetos a la dispersión, transporte y transformaciones físicas y químicas dentro la fase gaseosa y particulada. Los contaminantes se remueven por transformaciones en la atmósfera y por el depósito seco o húmedo cuyos receptores pueden ser humanos, animales, ecosistemas acuáticos, bosques, plantaciones y diversos materiales [2]. La concentración promedio global de algunos contaminantes no cambia significativamente sobre un periodo de tiempo dado; considerando que la velocidad a la que se producen es igual a la que son removidos, entonces se puede definir lo que se denomina tiempo de residencia de los contaminantes en la atmósfera (τ).

$$\tau = \frac{M_{ca}}{V_r} \quad (1)$$

donde M_{ca} es la cantidad de contaminante en la atmósfera (en kg) y V_r es la rapidez de remoción del mismo (en kg s^{-1}).

De esta forma se puede hacer una clasificación de contaminantes de acuerdo con su distribución espacial y temporal. Esta distribución espacial y temporal depende de la concentración de los contaminantes. Así las especies con vidas medias largas tienen concentraciones más uniformes y estables que las de vida media o corta que reaccionan con mayor facilidad.

Es importante considerar que las condiciones particulares de la zona de estudio (temperatura, velocidad y dirección del viento, características del terreno, altura de la capa de mezcla de aire) tienen un impacto específico en el comportamiento de los contaminantes. Una imagen que muestra la distribución de algunos contaminantes, así como su variación espacial y temporal se observa en la Figura 1 [3].

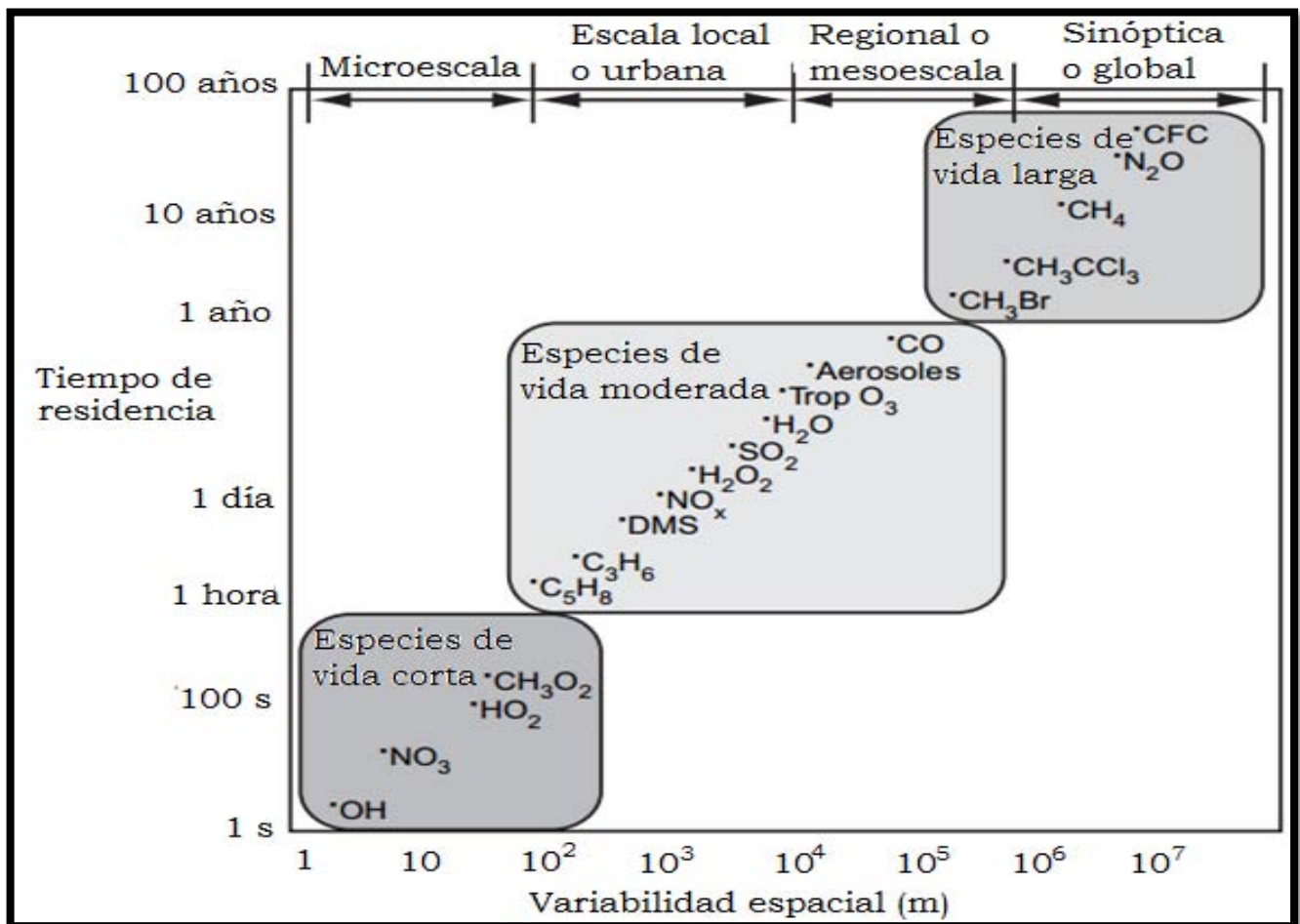


Figura 1. Escalas de variación temporal y espacial de algunos contaminantes atmosféricos [4]

1.2 El aerosol atmosférico

El aerosol atmosférico es una mezcla de partículas sólidas y líquidas suspendidas en un gas. Existen dos fases que componen al aerosol atmosférico, la gaseosa y la particulada, que están constituidas por diversos compuestos químicos, microorganismos, polen, polvo, etcétera (Tabla 1).

Tabla 1. Composición del aerosol atmosférico y sus posibles fuentes de emisión [2]

Tipo	Ejemplos	Fuentes
Polvos y fibras	Tierra, asbestos, carbón	Construcción, minería, agricultura, combustión
Humos	Emisión de hornos de coque, humo de soldadura y metálicos	Fundidoras, cementeras, minería
Vapores	Disolventes, pinturas, plaguicidas	Pintura, limpieza, agricultura
Gases	CO, SO ₂ , NO, CO ₂	Combustión en general
Agentes biológicos	Virus, bacterias, hongos	Hospitales, alimentos, rellenos sanitarios

En el caso de las partículas, éstas se clasifican de acuerdo con el diámetro que poseen, que puede ser desde unos pocos nanómetros hasta alrededor de 100 μm . Las partículas generadas por combustión y por procesos fotoquímicos son las más pequeñas, con tamaños de hasta 1 μm . El polvo, el polen, los fragmentos de plantas y las sales generalmente tienen diámetros mayores a 1 μm . Si las partículas son lo suficientemente pequeñas, estas pueden entrar hasta los pulmones, lo que se conoce como partículas respirables y miden generalmente menos de 10 μm . Las partículas con tamaños entre 10 y 100 μm son partículas inspirables, y se atrapan en los conductos superiores del sistema respiratorio (Figura 2) [2].

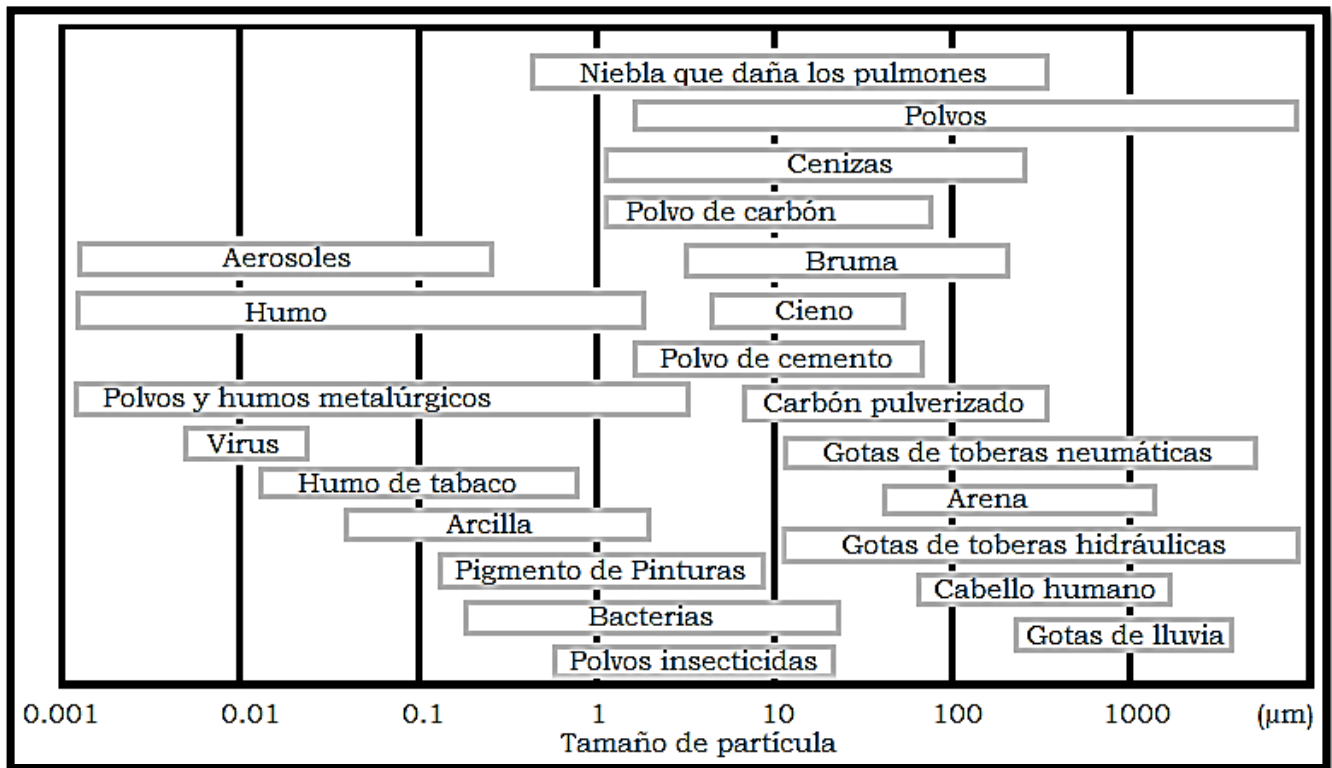


Figura 2. Ejemplos de partículas de diversos tamaños [2]

Las partículas atmosféricas se denominan ultrafinas cuando su diámetro es menor a $0.01 \mu\text{m}$, finas si es menor o igual a $2.5 \mu\text{m}$ y gruesas si son mayores a $2.5 \mu\text{m}$. Estas últimas se producen usualmente por erosión del suelo, tolvánicas, actividad volcánica y tienen las mayores velocidades de sedimentación seca y húmeda. Se componen principalmente por sustancias inorgánicas y material biológico. Mientras tanto, las partículas finas y ultra finas se forman generalmente por procesos de condensación y coagulación y están constituidas mayoritariamente por compuestos orgánicos y especies solubles inorgánicas como iones, metales en forma de nanopartículas y material biológico. La Figura 3 resume los procesos de formación de los tres tipos de partículas [5].

Aunque los tres tipos de partículas pueden repercutir en la salud humana, son las finas y ultra finas las que producen un mayor daño debido a que éstas al ser respiradas pueden llegar a albergarse y acumularse en los alveolos pulmonares. Uno de los mayores problemas debido a la toxicidad de las partículas atmosféricas, reside en su composición química.

Una vez dentro de los pulmones, las diversas sustancias que componen a las partículas pueden ser liberadas al torrente sanguíneo y distribuirse hacia otros órganos y tejidos, desencadenando distintos efectos adversos [6,7].

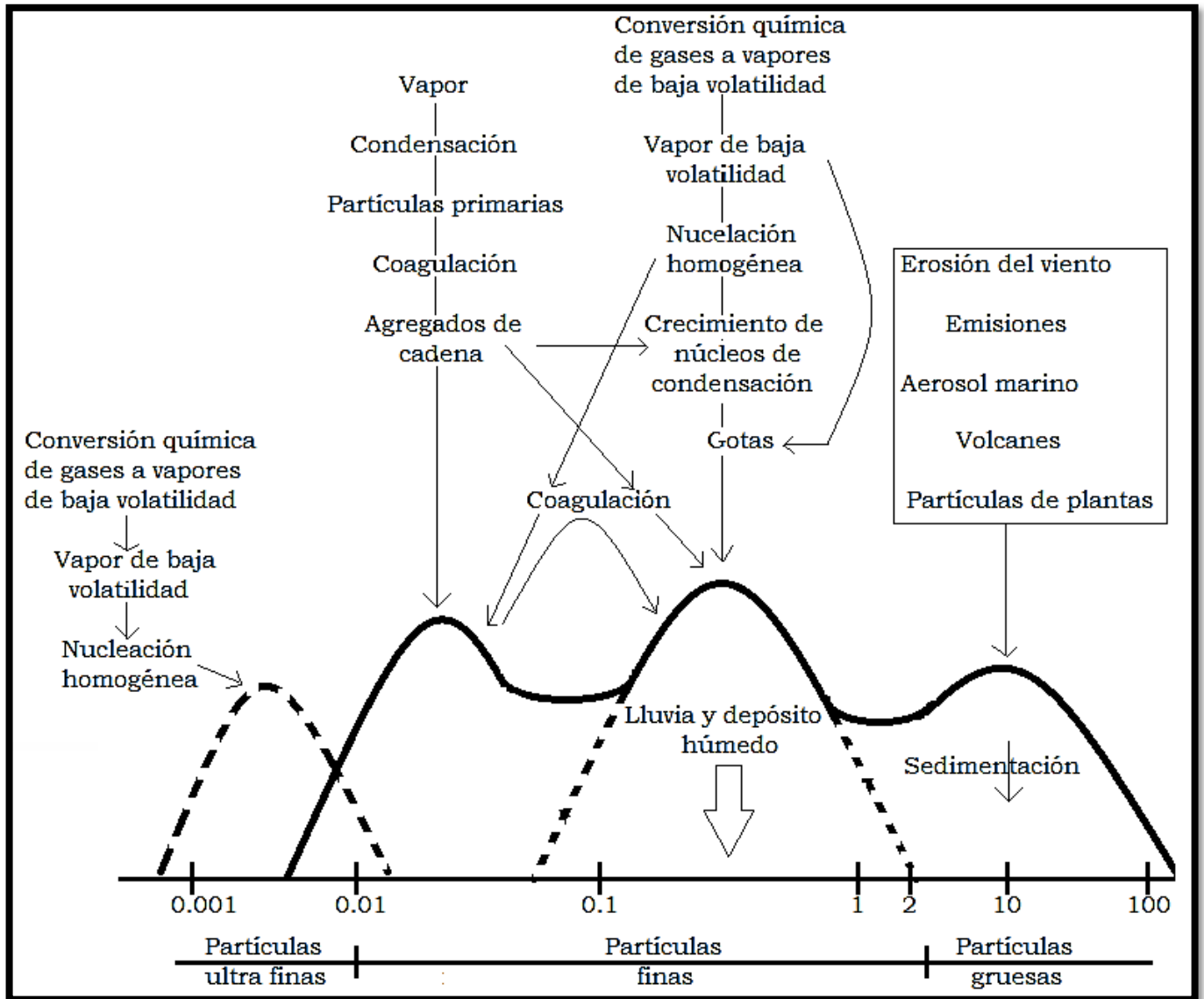


Figura 3. Procesos de formación de los distintos tamaños de partículas [5]

1.3 Muestreo del aerosol atmosférico

Existen dos tipos de muestreadores del aerosol atmosférico: pasivo y activo. Los primeros no requieren de fuente de energía o dispositivo de succión de aire y colectan al aerosol mediante la difusión del flujo de aire normal en el punto de muestreo, mientras que los activos succionan el aire a flujos controlados [8].

Los muestreadores de altos volúmenes son los más empleados para la determinación de material particulado (*PM*) y la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (*USEPA*) lo ha designado como método de referencia, el cual prescribe un periodo de muestreo de 24 horas a un flujo de aire constante. Esta metodología ha sido adoptada en todo el mundo y existen procedimientos de referencia que describen la técnica para la determinación de compuestos orgánicos e inorgánicos asociados con el *PM*: EPA/625/R-96/01a [9] para compuestos inorgánicos y EPA/625/R96/010b [10] para composición orgánica.

Un muestreador activo de altos volúmenes (Figura 4) consiste en un motor de vacío unido a un soporte de metal, que sostiene al filtro donde las partículas se colectan. Este dispositivo se encuentra cubierto por un cuerpo de metal para su protección. La parte superior del cuerpo metálico, generalmente de aluminio o acero, se denomina cabezal y es la entrada de aire una vez encendido el motor. El cabezal está diseñado para homogeneizar las corrientes de aire succionadas antes de que las partículas sean discriminadas por su tamaño aerodinámico. Esta discriminación se lleva a cabo mediante impactores y tubos de aceleración.

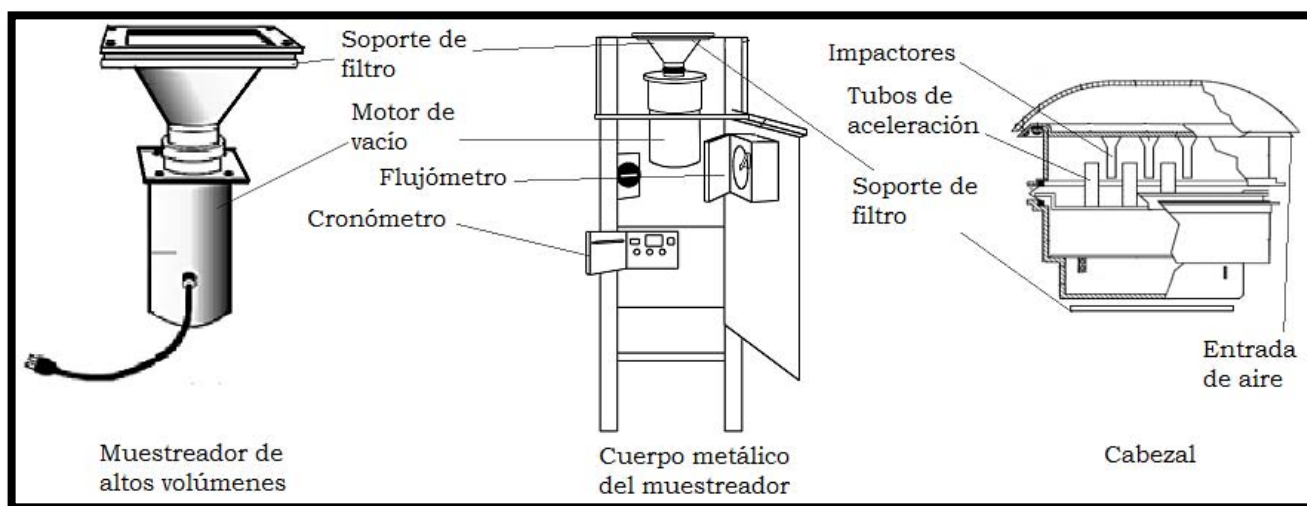


Figura 4. Componentes de un muestreador activo de altos volúmenes para material particulado [11].

La velocidad de captura de partículas ocurre entre 20 y 35 cm s⁻¹. De esta manera solamente las partículas del tamaño de interés son las que se captan sobre el filtro, generalmente de fibra de vidrio, cuarzo o teflón [11].

1.4 Efectos del material particulado en la salud

La composición química de las partículas es importante debido a los daños específicos a la salud. La mayoría de los estudios relacionados con los efectos sobre la salud descritos en la literatura son de tipo epidemiológico y analizan las asociaciones encontradas entre las concentraciones de partículas en el aire y los padecimientos. Sin embargo, actualmente se están haciendo esfuerzos muy importantes para conocer el papel que tiene la composición química y biológica de las partículas sobre la salud y conocer cuáles son sus mecanismos fisiopatológicos. Los efectos nocivos de las partículas suspendidas no se limitan al aparato respiratorio, sino que pueden dañar otros órganos y sistemas. Los resultados pueden ser inmediatos o presentarse después de varios días de exposición a esos contaminantes [12].

Numerosos estudios científicos han advertido sobre el material particulado atmosférico como fuente de diversos problemas de salud como muerte prematura en personas con enfermedades de pulmón o corazón, ataques cardiacos no fatales, latidos del corazón irregulares, asma agravada, disminución de las funciones pulmonares e incremento de síntomas respiratorios como irritación de las vías aéreas, tos y dificultad para respirar [13].

Por otro lado, en un trabajo realizado sobre adultos mayores de 65 años del Área Metropolitana de la Ciudad de México, se observó que un incremento de 10 µg/m³ de PM₁₀ se relacionó con 2.9% de aumento en la mortalidad; en todos estos casos los efectos más importantes se observaron de 3 a 5 días después de la exposición [14]. Además, en el Área Metropolitana de la Ciudad de México se demostró que 20 µg/m³ de PM₁₀ intensificaron en 8% la sintomatología de las vías respiratorias bajas en niños asmáticos de 5 a 13 años. La asociación entre contaminantes del aire y la función respiratoria de niños en edad escolar, determina que el efecto combinado de 7 días de exposición a 17 µg/m³ de PM_{2.5} y 25 ppb de O₃, produjo una disminución de 7.1% en el flujo respiratorio máximo de los niños [15].

Los estudios experimentales in vitro se han realizado en diversas estirpes celulares e indican que las PM₁₀ del Área Metropolitana de la Ciudad de México tienen efectos citotóxicos y genotóxicos. Los experimentos realizados en tres distintas regiones de la ciudad, han relacionado las diferencias tóxicas con su composición [16]. Se ha demostrado que los extractos orgánicos de las PM₁₀ obtenidos en el centro del Área Metropolitana de la Ciudad de México tienen mayor potencial mutagénico al encontrado con partículas del norte del Área Metropolitana de la Ciudad de México y que posiblemente está relacionado con el contenido de hidrocarburos aromáticos policíclicos [17–19].

1.5 Composición orgánica del material particulado

El material particulado está regulado en varias partes del mundo basado en su tamaño específico, generalmente expresado como la masa promedio por metro cúbico de aire de aquellas con un diámetro aerodinámico menor a 10 ó 2.5 µm. Hay una cantidad considerable de información que demuestra que el descenso en la emisión de partículas a la atmósfera mejora la calidad del aire y la salud pública; sin embargo, también se ha acumulado evidencia desde el punto de vista toxicológico de que la composición de las partículas debe ser evaluada como criterio en la regulación y estimación del riesgo [20].

Actualmente no es posible responsabilizar a una sustancia o grupo de ellas de los efectos adversos a la salud; sin embargo, existen diversos estudios que han probado algunas consecuencias de la exposición a determinados compuestos. Estas sustancias que componen al material particulado pueden ser de tipo inorgánico, biológico y orgánico. Esta última fracción puede representar hasta el 90% de la masa total de las partículas finas y ultra finas. En estos diámetros coexisten dos tipos de material carbonoso denominados carbono elemental (o carbono negro) y el carbono orgánico.

El carbono elemental tiene su origen principalmente por procesos de combustión, mientras que el orgánico se genera ya sea por procesos biológicos, combustión incompleta, formación fotoquímica y oxidación (aerosol orgánico secundario). De esta manera la composición de la fracción orgánica del aerosol atmosférico es muy compleja y contienen un sinnúmero de sustancias como compuestos volátiles y semi volátiles

con diferentes estructuras, desde aquellas de origen biogénico (alcanos y terpenos) hasta más complejas como compuestos aromáticos funcionalizados (hidrocarburos aromáticos policíclicos y sus derivados) [21–23].

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (*PAH*) son una familia de compuestos presentes en el aerosol atmosférico y que han sido ampliamente estudiados. Existen fuentes naturales y antropogénicas de estas sustancias. Además, se ha demostrado que tienen efectos mutagénicos y carcinogénicos [18,19,24]. Otro grupo de compuestos con relevancia en su toxicidad y dispersión a través del aire son los ftalatos cuya principal aplicación es como plastificantes, brindando dureza o blandura; sin embargo, se conoce que producen fallas en el sistema endócrino. Aún cuando los ftalatos se biodegradan y fotodescomponen fácilmente, su amplia distribución en el planeta hace importante su estudio y regulación [25].

Recientemente se ha prestado atención a algunos grupos de compuestos que tienen una larga vida media en el ambiente, cuya toxicidad y amplia distribución en todo el globo terrestre ha causado preocupación. Se trata de los contaminantes orgánicos persistentes (COP), que son sustancias empleadas en todo el planeta y que están relacionadas con actividades primordiales para la vida humana, como lo son los plaguicidas (ciclos organoclorados), los antiadherentes y fluidos hidráulicos (derivados del ácido perfluorooctansulfónico) y los retardantes de combustión que protegen térmicamente a todo tipo de materiales (éteres bifenilos polibromados) [26–28]. Existen diversos estudios que muestran su presencia en matrices como suelo [29], especies vegetales [30], aire [31], agua [32], sedimentos [33], especies animales [34] y en seres humanos [35]. En México existen pocos trabajos sobre estos contaminantes, pero aún no hay reportes de su presencia en ambientes urbanos donde se concentra la mayor densidad poblacional.

De esta manera, la complejidad de la fracción orgánica del aerosol atmosférico es muy diversa y contiene distintas sustancias que pueden tener altas repercusiones en la salud humana y el ambiente, por lo que es importante estudiar la composición química del aerosol y proponer nuevas medidas de regulación para evitar o minimizar su emisión a la atmósfera.

1.6 Los contaminantes orgánicos persistentes (COP)

Son un conjunto de familias de compuestos orgánicos sintéticos que tienen alta toxicidad y que no se degradan fácilmente bajo las condiciones ambientales y si lo hacen, generan especies con mayor riesgo a la salud y al ambiente. Debido a su persistencia pueden transportarse e intercambiarse entre diferentes matrices como aire, agua, suelo e incluso especies animales y seres humanos, ya que los COP son bioacumulables y biomagnificables porque son muy solubles en el tejido graso. Estos compuestos tienen diversas aplicaciones de uso extendido por todo el globo y muchos de ellos aún se siguen empleando por falta de sustancias menos tóxicas que puedan remplazarlos [36].

A nivel global hay tres convenios internacionales que tratan los temas relacionados con la regulación y acciones a seguir para el control y eliminación de COP: el Convenio de Estocolmo, el de Rotterdam y el de Basilea. El de Estocolmo es el pionero en proponer acciones para regular y estudiar a los COP. En 2001 se celebró una reunión de la Organización de las Naciones Unidas donde 127 países, incluido México, firmaron un acuerdo donde se comprometieron a la investigación, regulación y eliminación de sustancias de gran peligro a la salud debido a su uso extendido en todo el planeta.

Inicialmente, doce COP fueron reconocidos como causantes de efectos adversos en seres humanos y el ambiente, clasificados en tres categorías:

- Plaguicidas: aldrín, clordano, *DDT*, dieldrín, endrín, heptacloro, hexaclorobenceno, mirex y toxafeno (*OC*).
- Sustancias químicas industriales: hexaclorobenceno y bifenilos policlorados (*PCB*).
- Subproductos: dioxinas y dibenzofuranos policlorados (*PCDD/PCDF*).

Posteriormente, durante la cuarta reunión sobre COP en 2009, se realizó la adición de 9 sustancias más, seis plaguicidas, dos mezclas comerciales de retardantes de flama y derivados de ácidos perfluoroalquilsulfónicos. En 2011 se introdujo además al pentabromobifenilo:

- Plaguicidas: α -hexaclorociclohexano, β -hexaclorociclohexano, lindano, clordecona y endosulfanes.
- Sustancias químicas industriales: mezcla comercial *pentaBDE* (tetra-, penta- y hexabromodifenil éteres), mezcla comercial *octaBDE* (hepta- y octabromodifenil éteres), pentabromobifenilo y el ácido perfluorooctansulfónico (sales y derivados)
- Subproductos: pentaclorobenceno.

De esta manera son 22 las sustancias consideradas como COP por el Convenio de Estocolmo, clasificadas en tres categorías dependiendo de si deben ser eliminadas (Anexo A), reguladas (Anexo B) o si son de producción no intencionada (Anexo C). Cabe resaltar que la mayoría de los compuestos caen en el anexo A, mientras que en el B sólo están el *DDT* y el ácido perfluorooctansulfónico, el primero por su importancia en el control de la malaria y el segundo por su fuerte aplicación en fluidos de uso en aviación y algunos dispositivos médicos. En el C se ubican los *PCDD*, *PCDF* y el pentaclorobenceno. En 2013 se llevaron a cabo las reuniones donde se discutió la inclusión de seis sustancias más: hexabromociclodecanos (*HBCD*), parafinas cloradas, naftalenos clorados, hexaclorobutadieno y pentaclorofenol [37].

Todas las sustancias consideradas como COP son compuestos orgánicos halogenados. Éstos tienen propiedades fisicoquímicas similares, como su liposolubilidad elevada y baja solubilidad en agua (excepto las sales derivadas del ácido perfluorooctansulfónico) con coeficientes de distribución octanol/agua entre 5 y 9, que aumentan con la cantidad de halógenos en la estructura.

Los COP son sustancias semivolátiles cuyas presiones de vapor se encuentran entre 2×10^{-6} y 2 Pa a 25°C. Son resistentes a variaciones de pH. La oxidación y descomposición de la mayoría puede llevarse a cabo solo por combustión; sin embargo, es posible que se generen sustancias con una toxicidad más alta como lo son las dibenzodioxinas y dibenzofuranos polihalogenados.

La Tabla 2 muestra las propiedades fisicoquímicas de los COP [38–40].

Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas de los contaminantes orgánicos persistentes [38–40]

Compuesto	log k_{ow}	Presión de vapor (Pa)	Compuesto	log k_{ow}	Presión de vapor (Pa)
HCH	5.52	9.4×10^{-6}	Dioxinas	6.8 – 8.2	6.77×10^{-3}
PCB	5.08	1.0	Furanos	6.53 – 8.78	7.31×10^{-3}
DDT	6.28	4.8×10^{-4}	Clordano	6.10	7.3×10^{-3}
Heptachloro	6.10	0.13	HCB	6.22	0.094
Aldrín	6.50	0.064	Mirex	5.28	3.0×10^{-7}
Dieldrín	5.40	0.014	Toxafeno	6.91	0.4
Endrín	5.20	3.1×10^{-3}	PFOS	2.42	3.31×10^{-4}
Endosulfán	4.78	4.4×10^{-3}	PBDE	6.39 – 9.10	7.6×10^{-5}
DDE	6.96	3.4×10^{-3}	DDD	6.22	1.2×10^{-3}

A continuación, se presenta un breve resumen sobre las aplicaciones y efectos en diversos organismos de los COP considerados por el Convenio de Estocolmo. En la Figura 5 ilustra las estructuras químicas de los COP. Cabe mencionar que algunos agrupan una familia de compuestos y no a sustancias individuales, lo cual hace más complejo su estudio y análisis.

Aldrín es un plaguicida aplicado a suelos para matar termitas, saltamontes, gusanos de la raíz del maíz y otros insectos. En un incidente ocurrido en Texas, EE. UU., cientos de aves murieron debido a la ingesta de arroz tratado con aldrín [41]. Se estima que la dosis letal en seres humanos es de aproximadamente 5 gramos, o bien 83 mg/kg [42]. Este compuesto no está clasificado como cancerígeno; sin embargo, su toxicidad y efectos adversos tras su ingesta son peligrosos para la salud humana y de animales.

Clordecona es un fungicida empleado para el tratamiento de plagas en árboles frutales. Está clasificado como posible cancerígeno por la International Agency International de Investigación en Cáncer (IARC) y los estudios de toxicidad están relacionados con problemas neuronales, reproductivos y hepáticos [43].

Clordano es un insecticida de amplio espectro empleado en la agricultura. Fue producido por primera vez en 1947 y prohibido en 1988. Tiene un coeficiente de partición octanol – agua de 6 y aunque se considera semivolátil, puede encontrarse en fase vapor. Su persistencia en suelo es de un año. Su toxicidad está relacionada con cambios en el sistema inmune provocando debilidad. Se trata de una sustancia altamente persistente, ya que resiste a la degradación fotoquímica y aerobia [44].

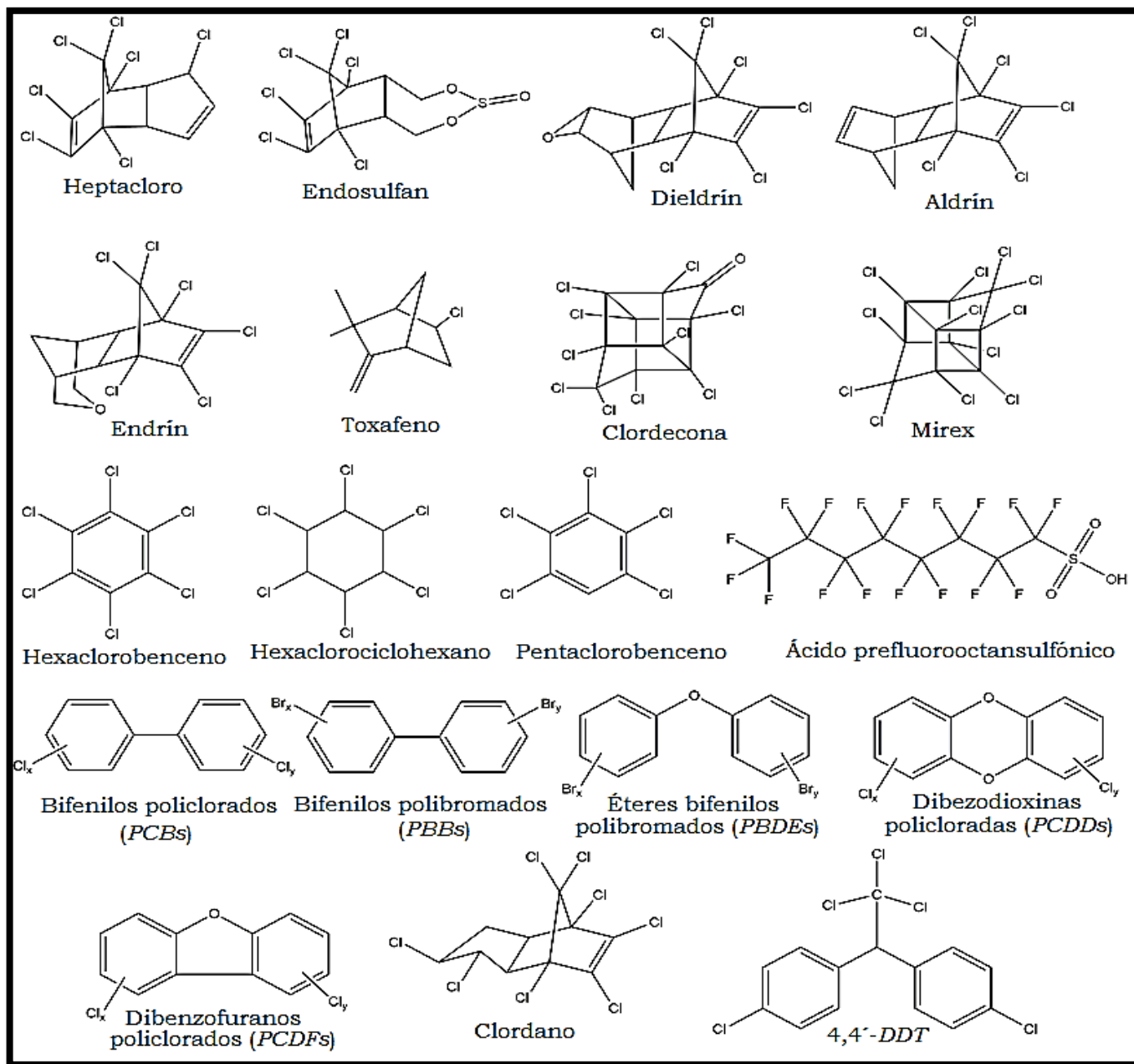


Figura 5. Estructuras químicas de los contaminantes orgánicos persistentes regulados por el Convenio de Estocolmo [45]

Dieldrín es un plaguicida usado en el control de termitas y se aplicaba como protector de textiles, aunque también se trata del producto de degradación de aldrín. El tiempo de residencia en el suelo es de cinco años y es altamente tóxico para especies acuáticas, produciendo deformaciones en la columna vertebral aún con exposición a bajas concentraciones. También ha sido encontrado en leche pasteurizada. Tiene una fuerte presencia en alimentos, sobre todo en pescado. Es muy estable, aún en presencia de ácidos, bases u oxidantes. La información sobre carcinogenicidad es limitada; sin embargo, se ha comprobado que esta sustancia causa daño hepático [46].

Endrín fue el insecticida más utilizado en cultivo de todo tipo de granos y aplicado también para el control de roedores. Muchos animales pueden metabolizar este compuesto por lo que no se encuentra muy a menudo en tejido graso. Su tiempo de residencia en el suelo es de 12 años y es altamente tóxico para especies acuáticas, causando su muerte en unos cuantos días después de la exposición a bajas concentraciones, ya que provoca daños al sistema nervioso central. Su aplicación fue prohibida en 1986 y no se ha encontrado evidencia de carcinogenicidad [47].

Heptacloro es un constituyente del clordano en un 10%. Ha sido usado por sí solo en cultivos de granos y para el control de hormigas, termitas e insectos en el hogar. La venta de este plaguicida se canceló en 1987 y en 1988 se prohibió su distribución, aunque está permitido su uso en el control de hormigas en transformadores eléctricos. La exposición a heptacloro está asociado con enfermedades en la sangre, así como efectos neurológicos como irritabilidad, cansancio, salivación excesiva y espasmos musculares, los ensayos en ratas han mostrado que es extremadamente tóxico [48].

Bifenilos policlorados (*PCBs*) son una mezcla de hasta 209 sustancias compuestas por dos anillos bencénicos clorados unidos por un enlace sencillo que permite el libre giro para adoptar geometrías coplanares capaces de anclarse en el ADN y producir diversos efectos mutagénicos, cáncer y alteraciones endócrinas adversas. Aunque el Convenio de Estocolmo lo ubica en el Anexo A como sustancia sujeta a eliminación, los *PCBs* se siguen empleando como aislantes eléctricos en transformadores de energía en diversos países [49].

Éteres bifenilos polibromados (*PBDEs*). Al igual que los *PCBs* son 209 diferentes compuestos formados por dos anillos bencénicos bromados unidos por un puente de oxígeno que permite una mayor rotación de los anillos y por consecuencia no existen tantas configuraciones coplanares. Son estructuras de fácil anclaje en el ADN. El puente de oxígeno favorece que en reacciones de radicales libres como la combustión, se formen dibenzodioxinas o dibenzofuranos que son sustancias mucho más tóxicas. Su inclusión al Convenio de Estocolmo es reciente (2010) y su manufactura se detuvo en 2012. El principal uso de estas sustancias es brindar protección térmica y contra la combustión de diferentes materiales, principalmente polímeros, textiles y electrónicos. Diversos estudios los relacionan con problemas endócrinos que derivan en distintos padecimientos de tipo hormonal y de reproducción [50].

Hexaclorobenceno (*HCB*) es un fungicida cuyo empleo fue cesado en 1984, afecta el sistema nervioso central provocando debilidad, convulsiones, así como enfermedades de la sangre como la porfiria y hay estudios en animales que han demostrado que induce el desarrollo de cáncer de riñón y de tiroides [51].

Hexaclorociclohexano (*HCH*) es una sustancia compuesta por un anillo hidrocarbonado con seis átomos de cloro del cual existen 8 isómeros, siendo el γ -HCH la forma que sigue produciéndose como insecticida para frutas y vegetales. La isomerización a otras constituciones de HCH son indicadores de degradación del lindano (γ -HCH). Están asociados a daño hepático, afecciones al sistema inmune y al sistema nervioso central [52].

Mirex es un compuesto cuya principal aplicación fue como retardante de combustión desde 1959 hasta 1978. Es un posible causante de cáncer de hígado y de problemas de reproducción; sin embargo, la EPA ha sugerido que una ingesta de 200 pg kg^{-1} de masa corporal no causa daños significativos a la salud humana [53].

Pentaclorobenceno es un fungicida y retardante de la combustión que fue prohibido globalmente en 2011 y entre los efectos adversos a la salud se encuentran lesiones en hígado y problemas relacionados con la reproducción. La dosis letal del pentaclorobenceno es de 1080 mg kg^{-1} [54].

Endosulfán es un plaguicida muy efectivo contra gusanos, larvas e insectos que atacan árboles frutales y una gran variedad de granos. Su comercialización está permitida y se ha propuesto la cancelación de la manufactura hasta 2016 aún cuando no ha sido concluyente la evidencia de efectos adversos a la salud. Existen dos isómeros α y β que se encuentran en mezcla para su aplicación [55].

Toxafeno es una mezcla compleja de cientos de compuestos con la misma estructura base, pero diferente nivel de cloración, se empleó como control de plagas en cultivos de algodón y en algunos granos hasta 1990 cuando fue prohibido. Su impacto en la salud involucra daño a las vías respiratorias, a los riñones y al sistema inmune, muy posiblemente sea un agente cancerígeno [56].

DDT es un plaguicida que se usó ampliamente para el control de insectos y mosquitos que transfieren la malaria. Su uso fue prohibido en 1972; sin embargo, aún se sigue empleando en diferentes países, incluido México. Se degrada a dos formas conocidas como *DDD* y *DDE*, donde *DDD* tiene uso comercial mientras que *DDE* no lo tiene. En lo que se refiere a efectos a la salud, no se tiene información concluyente pues se ha observado que la ingesta de *DDT* provoca espasmos y nerviosismo que desaparecen después de que la exposición cesó, también se ha encontrado en orina y heces, lo que sugiere que puede desecharse del cuerpo; sin embargo, existen estudios que han relacionado al *DDT* con nacimientos prematuros o problemas de reproducción [57].

Ácido perfluorooctansulfónico (*PFOS*) y sus derivados son cadenas hidrocarbonadas fluoradas que se emplean como repelentes de aceite, grasa y agua. Aunque los estudios sobre efectos adversos a la salud no han sido concluyentes se les relaciona con cambios en las hormonas sexuales y colesterol [58].

Dibenzodioxinas (*PCDDs*) y dibenzofuranos (*PCDFs*) son sustancias de formación no intencionada por la oxidación en la combustión de *PCBs* y *PBDEs*, su toxicidad es 500 veces mayor que la de sus precursores. Dada su peligrosidad se estableció el concepto de factor de equivalencia tóxica (*TOF*) que da valores de toxicidad de 0 a 1, siendo 1 lo más dañino. Se les ha relacionado con padecimientos como la diabetes, endometriosis,

daño al sistema inmune, desórdenes hormonales y desarrollo de anomalías en recién nacidos, además de cambios de sexo en algunas especies [59].

El Convenio de Estocolmo clasificó a los COP de acuerdo a sus aplicaciones comerciales y si se debe restringir su uso o eliminarlo; sin embargo, para propósitos de este trabajo conviene una categorización de acuerdo a las propiedades estructurales y fisicoquímicas que se muestra a continuación:

- Plaguicidas organoclorados (OC): aldrín, dieldrín, endrín, *DDT*, *DDE*, *DDD*, *HCHs*, *HCB*, clordano, clordecano, toxafeno, endosulfán, heptacloro y mirex.
- Aislantes dieléctricos: *PCBs*.
- Retardantes de combustión organobromados (OB): *PBDEs*, *HBCDs* y *PBBs*.
- Compuestos antiadherentes y fluidos hidráulicos organofluorados (OF): *PFOS*.
- Dibenzodioxinas y dibenzofuranos: *PCDDs*, *PCDFs*, *PBDDs* y *PBDFs*.

Esta clasificación no solamente contempla las diferencias estructurales de los COP, sino que muestra de manera agrupada las aplicaciones que tienen cada una de las familias de éstas sustancias.

1.7 Contaminantes orgánicos persistentes en México

México es uno de los países que ratificaron el Convenio de Estocolmo; sin embargo, hay poca información sobre el diagnóstico de la contaminación por COP dentro del territorio nacional. El primer estudio asociado a COP lo realizaron Alegria *et al.* (2000) [60] quienes observaron la emisión de plaguicidas organoclorados en aire (fase particulada y gaseosa) provenientes de Belice, en la frontera sur de México. La concentración de plaguicidas se encontró en el intervalo de 0.2 pg m^{-3} y 3737 pg m^{-3} .

El *DDT* fue el compuesto más abundante. Aunque los autores plantean la posibilidad del transporte de contaminantes, concluyen que la principal fuente de emisión fue local; es decir, por la aspersión del plaguicida en los cultivos.

Posteriormente, en 2005, investigadores canadienses montaron una red de muestreadores de aire pasivos (fase gaseosa del aerosol atmosférico) en Norteamérica, donde se incluyó un sitio al sur de México, Chiapas [61]. Los resultados confirmaron la información discutida por Alegría *et al.* (2000) [60], ya que se encontraron concentraciones elevadas de endosulfán (119 pg m^{-3}) asociadas con el cultivo de tabaco y de *DDT* (360 pg m^{-3}) usado para el control de malaria.

En otro trabajo de Alegría *et al.* (2006) [62] se determinó la concentración de plaguicidas organoclorados en el aerosol atmosférico de una zona agrícola en Chiapas. Se encontraron los plaguicidas *DDT* ($351 - 1548 \text{ pg m}^{-3}$), endosulfán (367 pg m^{-3}), clordano (140 pg m^{-3}), lindano (22 pg m^{-3}) y aldrín (15 pg m^{-3}). Se calcularon las proporciones de los isómeros de los compuestos con el fin de estimar la temporalidad de las emisiones. En la mayoría de los casos se mostró que se trataba de emisión reciente y que, a pesar de las políticas de prohibición, continúa el uso ilegal de sustancias para el tratamiento de plagas.

En la Ciudad de México Bohlin *et al.* (2008) [63] realizaron el muestreo de la fase gaseosa del aerosol atmosférico intra y extramuros en dos zonas, urbana y semi urbana. Los autores reportaron la presencia de plaguicidas organoclorados, cuya contaminación fue más elevada en intramuros comparada con extramuros. La concentración promedio de la suma de isómeros determinada se encontró en el intervalo de $11 - 47 \text{ pg m}^{-3}$ intramuros y de $2.1 - 11 \text{ pg m}^{-3}$ extramuros de clordano. Para *HCHs* fue de $52 - 60 \text{ pg m}^{-3}$ en intramuros y de $2.3 - 15 \text{ pg m}^{-3}$ en extramuros. En el caso de *DDT* la concentración fue similar entre interiores y exteriores ($27 - 110 \text{ pg m}^{-3}$) y el *HCB* fue detectado entre $47 - 54 \text{ pg m}^{-3}$ en intramuro y un promedio de 28 pg m^{-3} en extramuros. Los autores atribuyen la presencia de COP al transporte aéreo, aunque no especifican la trayectoria.

Wong *et al.* (2009) [64] describieron el comportamiento espacial y temporal de plaguicidas organoclorados en fase gaseosa de 11 sitios distribuidos en todo México (muestreo pasivo). Espacialmente hallaron una alta contaminación en la zona sur (hasta 26.8 ng m^{-3}) y bajas concentraciones en la zona norte y centro de México ($15 - 2360 \text{ pg m}^{-3}$) mientras que temporalmente no encontraron diferencias durante un año

de muestreo, con excepción de un sitio (Mazatlán, Sinaloa) donde la temporada invernal tuvo las mayores concentraciones de contaminantes. El estudio mostró que la influencia del viento no fue un factor tan importante en el transporte de contaminantes; sino que es la emisión directa de las fuentes junto con parámetros como la temperatura, la precipitación y factores de terreno los que definen las diferencias de concentración entre los sitios.

Wong *et al.* (2010) [65] estudiaron la emisión de plaguicidas organoclorados del suelo agrícola en Chiapas hacia la atmósfera. Se detectaron *DDT* y sus derivados *DDE* y *DDD* en concentraciones de 0.06 a 360 ng g⁻¹ en suelo y de 240 a 2400 pg m⁻³ en aire, sugiriendo que existe un uso recurrente de estas sustancias en suelo agrícola y que hay reemisión de residuos de *DDT* de los suelos hacia la atmósfera. Mientras tanto, el análisis de toxafeno mostró que hay un equilibrio entre el aire y el suelo de Chiapas debido a la homogeneidad en la concentración encontrada, por lo que la procedencia de este plaguicida fue atribuida a emisión vieja.

Cabe destacar que los estudios anteriores hallaron que las concentraciones elevadas de plaguicidas organoclorados en México fueron en la fase gaseosa del aerosol atmosférico. Estudios recientes han mostrado que la presencia de contaminantes semivolátiles puede estar más asociada a la fase gaseosa que a la particulada en aire atmosférico [31,66]. De hecho, en la mayoría de los casos la concentración de COP en fase gaseosa puede hallarse en más de un orden de magnitud por encima de la detectada en la fase particulada [67].

Estudios más recientes se enfocaron en otros grupos de contaminantes orgánicos persistentes como son los *PBDEs*, *PCBs*, dioxinas y furanos. Así, por ejemplo, Pérez-Maldonado *et al.* (2009) analizaron *PBDEs* en matrices como sangre de habitantes que viven en zonas manufactureras de San Luis Potosí, Chihuahua y el Estado de México (hasta 43.4 ng g⁻¹ de lípido) [68].

Orta-García *et al.* (2012 y 2014) hallaron en Guadalajara, Jalisco concentraciones de *PBDEs* desde no detectable hasta 29.2 ng mL⁻¹ de sangre y de no detectable a 9.08 ng g⁻¹ de lípido [69] y en la Área Metropolitana de la Ciudad de México (AMCM) la

concentración fue de no detectable hasta 350 ng g^{-1} de lípido [35]. En todos ellos se demostró que la población está expuesta a este tipo de sustancias y que el seguimiento ambiental es el primer paso hacia la prevención de enfermedades y a la regulación en México.

En Veracruz y Chihuahua se determinó la concentración de *PBDEs*, *PCBs* y *DDE* en huevos de halcones [34] entre 0.13 y 7.85 mg g^{-1} de *DDE* mientras que los *PCBs* estuvieron en el intervalo de 0.04 to 2.80 mg g^{-1} y para *PBDEs* de 62 to 798 ng g^{-1} . Estos resultados fueron correlacionados con la procedencia de las aves y no se determinaron diferencias significativas en la concentración en huevos de aves en zonas industrializadas comparadas con aquellas en áreas naturales, por lo que se concluyó que la influencia de la industria no tenía un impacto directo y la presencia de contaminación se debía a otros factores como la alimentación de las aves.

Finalmente, Zhang *et al.* (2011) [70], mostraron la influencia de la quema de residuos sólidos en un relleno sanitario de la Ciudad de México en la emisión de *PCDDs* y *PCDFs*. Se calcularon factores de emisión entre 17 y 1200 ng kg^{-1} de basura. Estos resultados fueron comparables en magnitud con los obtenidos en un relleno sanitario en China.

1.8 Transporte atmosférico de los contaminantes orgánicos persistentes

Una de las propiedades clave de estos compuestos es que pueden viajar largas distancias. El potencial de movilidad de gran alcance de un contaminante implica la posibilidad de transporte intercontinental. Evaluar el movimiento de una sustancia requiere de una evaluación numérica que puede ser clasificada como *orientada al transporte* o al *objetivo*. Ambas consideran diversos factores y requieren de modelos apropiados que involucren desde las propiedades fisicoquímicas de los COP hasta procesos complejos de distribución en el ambiente (depósito, revolatilización, reactividad, solubilidad, meteorología, condiciones de terreno, entre otros) [71].

Las mediciones orientadas al transporte involucran la emisión y movilidad a una distancia fija desde la fuente de acuerdo al tiempo de residencia del COP en la atmósfera. Mientras que las mediciones orientadas al objetivo calculan la relación entre la emisión de una sustancia en una región o bien la concentración de la misma con las

particularidades espaciales de la zona de estudio (temperatura, velocidad y dirección del viento, geografía del terreno, depósito seco y húmedo).

Es importante notar que los modelos de transporte dependen de la región de estudio y de las condiciones meteorológicas por lo que una evaluación puede hacerse desde un balance de masa hasta la aplicación de modelos que requieren un gran poder computacional. En cualquiera de los casos se requiere de una base de conocimiento previo para evaluar el tipo de estudio que se puede llevar a cabo:

- i. Seguimiento continuo. Provee información para obtener tendencias temporales y espaciales que puede ser debida a factores externos, esfuerzos regulatorios o cambios drásticos en la zona de estudio. Para este tipo de estudio se requieren datos durante varios años de seguimiento.
- ii. Seguimiento de corto plazo. Estos estudios tienen una duración de unas pocas semanas hasta un o dos años y ofrecen información novedosa con los primeros datos de su clase. Éstos incluyen observaciones de reconocimiento, tendencias locales, espaciales y temporales. El seguimiento a corto plazo contribuye con la base de datos que se emplea en los otros tipos de estudio del transporte de contaminantes.
- iii. Estudios de proceso. Esta categoría incluye investigaciones de campo y/o laboratorio sobre los procesos de intercambio, propiedades fisicoquímicas, reactividad, entre otras, que están involucrados en el transporte. Mediante este tipo de análisis se obtienen las parametrizaciones para la construcción de los modelos de transporte de contaminantes, así como la interpretación de resultados.

Una descripción detallada de la variabilidad espacial y temporal de la contaminación por COP se puede obtener usando modelos químicos de transporte que se clasifican como modelos de tipo Euleriano o Lagrangianos. Los modelos Lagrangianos o de trayectoria describen el transporte atmosférico al calcular la transformación de una parcela a través del tiempo durante el movimiento en la atmósfera y no consideran factores de superficie (depósito, re-emisión de suelos, océanos, etc.).

Los modelos Eulerianos consideran los flujos de contaminantes en celdas que incluyen la evaluación dinámica de los procesos de intercambio, propiedades de superficie y condiciones meteorológicas [72].

Uno de los principales procesos de transporte de COP es a escala global y se conoce como “destilación global o efecto saltamontes”. Se descubrió gracias a la diversidad de estudios que muestra la distribución de contaminantes semi volátiles que ocurre de latitudes medias a altas debido a las diferencias de temperatura, los equilibrios de volatilización y reparto entre las fases gaseosa y particulada del aerosol atmosférico, así como a los procesos de depósito seco y húmedo [73–76].

1.9 Procedimientos de extracción de contaminantes orgánicos persistentes en aire

El desarrollo de métodos analíticos para la determinación de COP es indispensable para estudiar su presencia en el ambiente y en sistemas biológicos. Juegan un papel fundamental en la interpretación de resultados para el estudio de la distribución, tendencias espaciales y temporales, las posibles fuentes y su impacto ambiental. El procedimiento EPA/625/R96/010b [77] es un compendio de métodos de extracción y análisis de la composición orgánica del material particulado que incluye el análisis de diversos COP.

El método de Soxhlet es un procedimiento de referencia para la extracción de diversas sustancias. Consiste en un lavado continuo de la muestra mediante vapor y disolvente que condensa en un sistema que se encuentra en calentamiento por varias horas, incluso días. Fue inventado en 1830 y es muy efectivo para la extracción de sustancias afines a la polaridad del disolvente; sin embargo, tiene las desventajas del alto consumo de tiempo, energía y cantidad de disolvente, además de que su optimización es limitada.

El desarrollo de métodos de extracción de COP en matrices atmosféricas se ha limitado al empleo de Soxhlet y recientemente se han aplicado otras metodologías como la radiación con microondas, en la cual se emplean disolventes con alta constante dieléctrica, temperatura y tiempo. En este caso la rotación de moléculas del disolvente

de extracción produce energía térmica que contribuye a la desorción de los analitos y su posterior solubilización. Se emplean cantidades relativamente bajas de disolvente (50 mL) y tiempos cortos de extracción (2 – 60 minutos), aunque el consumo energético y el costo de los sistemas de microondas son elevados [78].

Existen otros métodos como la extracción con líquidos presurizados (*PLE*) y la extracción con fluidos supercríticos que han sido probadas con éxito en diversas matrices, no así en aerosol atmosférico; sin embargo, el alto costo de operación limita mucho su aplicación. Otros métodos como la microextracción en fase sólida son una opción para el análisis de COP en material particulado atmosférico; sin embargo, su aplicación se ha reducido al procedimiento de limpieza de extractos más que a la extracción en sí misma [79].

La extracción asistida por ultrasonido (*UAE*) [80] es un método basado en el fenómeno de cavitación, donde una fuente de ultrasonido genera frecuencias mayores a 20 kHz que producen microburbujas de 20 a 60 μm de diámetro que colapsan y desprenden energía que penetra en la matriz y permite el desprendimiento de sustancias químicas.

La discusión sobre los factores que se ven involucrados en la eficiencia de la *UAE* en la recuperación de COP de *PM* ha mostrado que parámetros como el tiempo, la temperatura, la frecuencia y potencia de las ondas tienen un gran impacto, y que, de manera general, un aumento en la magnitud de estos parámetros conlleva un incremento en la eficiencia de la extracción [81].

El seguimiento de los COP puede ayudar a los tomadores de decisiones en la regulación de sustancias peligrosas y proveer información valiosa que permite detectar el uso de productos químicos que ya han sido prohibidos. Es así que resulta importante tener flexibilidad en los métodos que pueden emplearse para la extracción de COP, de forma que se puedan resolver las necesidades, considerando las limitaciones a las que pueden enfrentarse los químicos analíticos en función de las capacidades de los laboratorios.

1.10 Métodos instrumentales para analizar contaminantes orgánicos persistentes

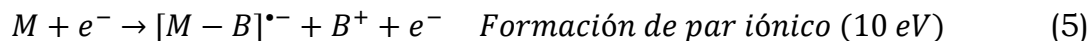
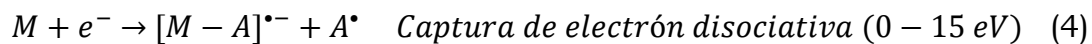
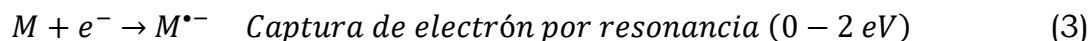
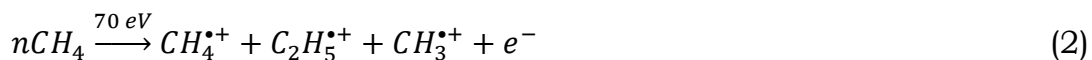
La presencia de cientos de compuestos en una matriz tan compleja como el aerosol atmosférico convierte a la separación analítica en todo un reto. Desde 1960 la técnica de cromatografía de gases acoplada a detectores como el de captura de electrones (*ECD*) o la espectrometría de masas (*MS*) ha sido empleada para la identificación y cuantificación de diversos compuestos.

Actualmente *ECD* es el detector más empleado para determinar COP; sin embargo, la espectrometría de masas está tomando mayor relevancia gracias a que aumenta la selectividad y disminuye los falsos positivos que puede presentar el *ECD*. Recientemente Liu *et al.* (2014) [82] realizaron la comparación de ambos tipos de detectores en la determinación de COP en material particulado atmosférico y llegaron a la conclusión de que *ECD* tiene más sensibilidad; sin embargo, es muy susceptible a la sobreestimación de la concentración debido a una alta tasa de falsos positivos, mientras que la espectrometría de masas empleando ionización química negativa (*NCI*) es un detector superior en el análisis de contaminantes traza en muestras ambientales.

El método de *NCI* en espectrometría de masas es un tipo de ionización más suave que la ionización electrónica (*IE*) convencional. En *IE* la ionización molecular ocurre a 70 eV y la fragmentación es directa, mientras que *NCI* emplea la misma energía de 70 eV para ionizar a un gas como metano, amoníaco o isobutano que forman especies reactivas que son las responsables de la fragmentación de los analitos.

La energía de ionización de las especies en *NCI* se encuentra entre 0 y 15 eV, con ello se disminuye la fragmentación y se preserva el ion molecular. Sin embargo, la información sobre la estructura de la molécula se reduce, aunque se mejora la sensibilidad y la selectividad [83].

A continuación, se muestran los diferentes tipos de ionización química negativa de una molécula *M* empleando metano como gas reactivo:



La ecuación 2 muestra la ionización del gas reactivo, la cual genera un electrón que impacta a la molécula M. La ecuación 3 ejemplifica la formación del ion molecular. En la ecuación 4 se observa la fragmentación de la molécula M cuando ha perdido a la estructura A en forma de radical libre. Finalmente, la ecuación 5 indica la formación de un par iónico resultado de que la molécula M pierda el fragmento de masa B en forma catiónica.

Es posible aumentar la sensibilidad de los métodos cromatográficos, al emplear grandes volúmenes de muestra mediante inyectores de vaporización con temperatura programable (*PTV*), donde una inyección optimizada de un volumen de 10 μL permite la detección de hasta masas menores a 1 pg de analitos como las dioxinas [84]. También se han acoplado detectores de espectrometría de masas de alta resolución (*HRMS*) que tienen una alta especificidad y pueden evaluar un mayor número de isómeros de una misma familia de compuestos. Generalmente los sistemas *HRMS* se emplean para determinar contaminantes en magnitudes de ultra traza como las dibenzodioxinas y dibenzofuranos, así como algunos bifenilos policlorados. La principal desventaja de estos instrumentos es el alto costo operativo [85].

Aún cuando existen equipos instrumentales de *GC* acoplados a *HRMS* que permiten elucidar un mayor número de congéneres de una misma familia de compuestos, resulta impráctico determinar cada uno de ellos, en su lugar se miden solo aquellos cuya estabilidad termodinámica los hace más recurrentes, siendo marcadores de un grupo específico de compuestos.

Por ejemplo, el grupo de *PBDEs* está conformado por 209 diferentes isómeros de acuerdo con la posición y número de halógenos que contienen los anillos fenilo; sin embargo, la metodología de síntesis y las propiedades fisicoquímicas de algunos isómeros permite que sean solamente unos cuantos compuestos los que pueden brindar información de la familia completa. Así es como de 209 *PBDEs* solamente es necesario estudiar 8 compuestos indicadores (congéneres 28, 47, 99, 100, 153, 154, 183 y 209) para estimar la composición e incluso conocer la procedencia de dichos analitos. De esta manera un sistema de *GC-MS* con un cuadrupolo puede cumplir con las expectativas en el seguimiento ambiental de COP que demanda el Convenio de Estocolmo para los países signatarios [86].

De la lista de sustancias incluidas en el Convenio de Estocolmo, los isómeros de hexabromociclododecano (*HBCD*) y los derivados del ácido perfluorooctansulfónico (*PFOS*) requieren de cromatografía de líquidos acoplado a sistemas de triple cuádruplo (*MS/MS*) para su determinación, esto dadas las propiedades estructurales de dichos compuestos que les confiere una polaridad mayor y una menor volatilidad, sumado a que se encuentran en concentraciones 10 veces menores que los COP que se estudian generalmente por *GC-MS-NCI* [85].

1.11 Optimización de métodos empleando diseño de experimentos

El término diseño experimental se utiliza habitualmente para describir los factores (variables) que pueden influir en el resultado de un experimento de modo que mediante el uso de análisis estadísticos se puedan separar y evaluar sus efectos. Los diferentes valores que toma un factor se denominan niveles o tratamientos. La elección de los mejores niveles prácticos conlleva a la optimización de las condiciones experimentales [87]. La optimización de las condiciones experimentales supone tener el control de los factores y minimizar el efecto de aquellos de los que no se tiene. La variación de los factores está asociada a errores que en mediciones sucesivas conduce a un error sistemático el cual es corregido mediante la técnica de aleatorización. Cada grupo de resultados que contiene una medida para cada tratamiento aleatorizado se denomina bloque.

El proceso de búsqueda de los niveles óptimos de los factores implica determinar la magnitud en la que afectan la respuesta de manera que no se desperdicie tiempo y recursos en experimentos innecesarios.

Los experimentos denominados factoriales de dos niveles (alto y bajo) proporcionan una estimación de los efectos de cada factor y sus interacciones. La optimización de éstos produce un conjunto de condiciones experimentales que proporcionan la respuesta más próxima a la óptima [88].

La relación entre la respuesta y los niveles de dos de los factores se puede representar en una superficie tridimensional denominado Diagrama de Superficie de Respuesta (DSR). De esta forma, la respuesta máxima en un DSR expresa las condiciones óptimas en la intersección de los dos factores en los dos niveles probados durante un diseño experimental (Figura 6).

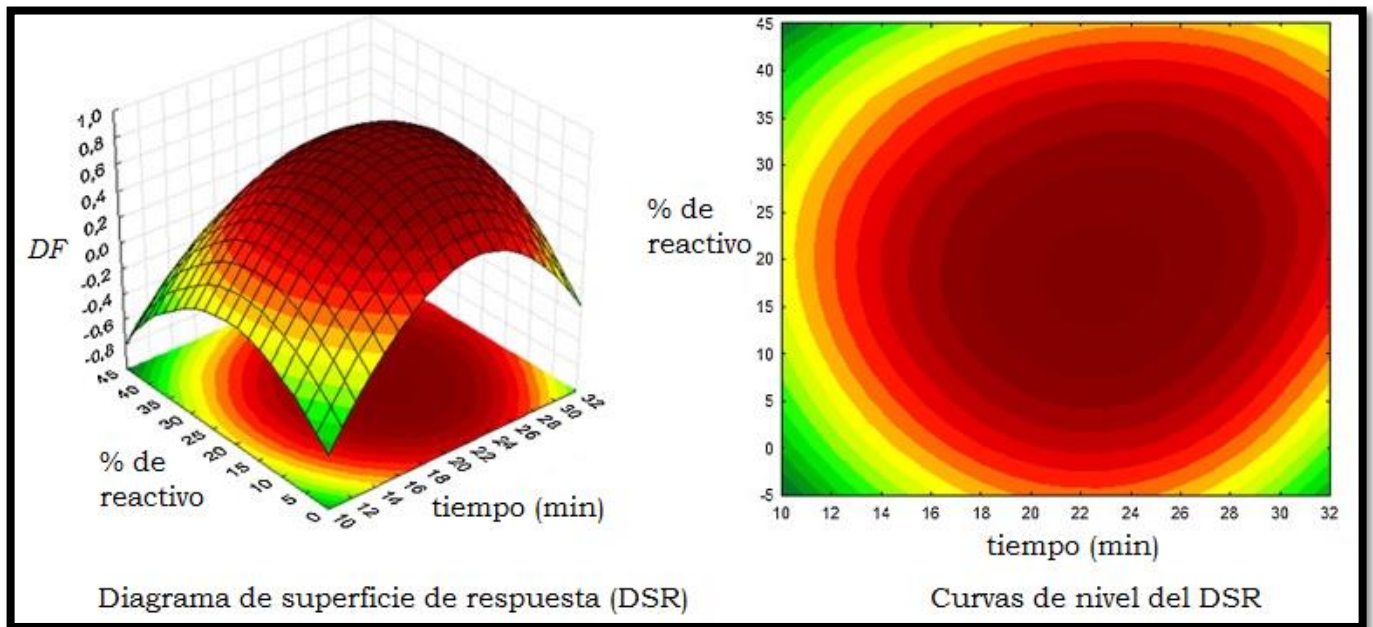


Figura 6. Diagrama de superficie de respuesta (DSR), tomado de [89]

La magnitud de los efectos en los factores y sus interacciones se expresa en una combinación lineal a través de una función denominada deseabilidad (DF) que tiene la forma:

$$DF = \sum_{i=1}^{i=n} Ax_i + \dots + Bx_ix_n \quad (6)$$

donde x_i son los factores involucrados en un método analítico y x_ix_n son las interacciones entre dichos factores. A y B representan la magnitud de los efectos. La función de deseabilidad (DF) toma valores entre 0 y 1, donde 1 significa la respuesta óptima y 0 la peor respuesta. De esta forma es que se puede realizar la selección de las condiciones óptimas experimentales donde las magnitudes de todos los factores y sus interacciones convergen para producir los valores de DF más altos [90].

2. Justificación del estudio

Los contaminantes orgánicos persistentes (COP) regulados por el Convenio de Estocolmo, son sustancias que por su toxicidad representan un riesgo a la salud humana a nivel global. No existen estudios previos que muestren el nivel de exposición a estos compuestos en el aire ambiental del Área Metropolitana de la Ciudad de México.

El presente estudio pretende diagnosticar la probable exposición de estos compuestos mediante el seguimiento y análisis de la composición química de partículas respirables, mostrando su comportamiento temporal y espacial. Para ello se propone una metodología de extracción que cumple en alto grado con los principios de química verde y que mejora los procedimientos de análisis de COP al reducir costos, tiempo, consumo de materiales y de disolventes.

El uso de herramientas estadísticas permitirá explicar el comportamiento atmosférico de los COP en el Área Metropolitana de la Ciudad de México, observando asociaciones que muestren los sitios más contaminados, así como las temporadas con mayor riesgo de exposición. Dichos resultados mostrarán por primera vez la situación de riesgo que existe debido a la presencia de COP en la Área Metropolitana de la Ciudad de México.

3. Objetivos

3.1 Objetivo general

Mostrar el comportamiento espacio – temporal de algunas familias de compuestos orgánicos persistentes (COP) presentes en la fase particulada atmosférica de diámetros menores a $2.5 \mu\text{m}$ y $10 \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2.5}$ y PM_{10} , respectivamente) del Área Metropolitana de la Ciudad de México (AMCM) que se encuentran regulados por el convenio de Estocolmo.

3.2 Objetivos particulares

Validar una metodología rápida, eficiente y de bajo costo para la determinación de contaminantes orgánicos persistentes.

Determinar cualitativamente y cuantitativamente a 16 plaguicidas organoclorados (*OCIs*) y 6 éteres bifenilos polibromados (*PBDEs*) de forma simultánea en $\text{PM}_{2.5}$ y PM_{10} .

Mostrar el comportamiento espacial y temporal de COP en 5 puntos de muestreo localizados en el AMCM durante 2013 ($\text{PM}_{2.5}$), 2014 y 2015 (PM_{10}).

Evaluar las asociaciones entre COP, parámetros meteorológicos en los 5 puntos de muestreo.

Mostrar la asociación de los COP en el AMCM con algunos parámetros meteorológicos.

4. Hipótesis

El Área Metropolitana de la Ciudad de México (AMCM) está rodeada por zonas agrícolas que emiten plaguicidas organoclorados y la prohibición de estas sustancias hace poco probable su detección en el aerosol atmosférico de un sitio urbano. La alta densidad poblacional con una demanda de productos electrónicos, textiles, muebles y materiales de construcción protegidos con compuestos ignífugos, son fuentes potenciales de compuestos polibromados, de manera que se espera encontrar altas concentraciones de *PBDEs*.

El transporte de contaminantes debido a la trayectoria predominante del viento en el AMCM puede propiciar diferencias en las concentraciones de COP entre los diferentes puntos de muestreo. También se espera que, al tratarse de sustancias orgánicas, éstas se distribuyan espacial y temporalmente de igual forma que lo hace la materia orgánica presente en las partículas atmosféricas.

5. Desarrollo experimental

5.1 Muestreo de material particulado atmosférico

5.1.1 Puntos de muestreo en el Área Metropolitana de la Ciudad de México

Se realizaron dos campañas de muestreo de partículas atmosféricas de diámetro menor o igual a $2.5 \mu\text{m}$ ($PM_{2.5}$) y $10 \mu\text{m}$ (PM_{10}). Los objetivos de cada campaña fueron diferentes dadas las características de origen y composición de los dos tamaños de partículas. El muestreo de $PM_{2.5}$ tuvo la finalidad de evaluar el nivel de contaminantes orgánicos persistentes (COP) en los sitios más densamente poblados del Área Metropolitana de la Ciudad de México (AMCM), mientras que el muestreo de PM_{10} contiene sitios que siguen la trayectoria predominante del viento y realizan el seguimiento de sitios cercanos a posibles fuentes puntuales de emisión.

Se colectaron partículas atmosféricas en 5 puntos de muestreo del Área Metropolitana de la Ciudad de México (AMCM) de forma simultánea. Para la colecta de $PM_{2.5}$ se eligieron las zonas más densamente pobladas del Área Metropolitana de la Ciudad de México: Tlalnepantla (Noroeste, NO), San Agustín (Noreste, NE), Merced (Centro, C), Coyoacán (Sur, S) e Iztapalapa (Sureste, SE1) [91].

La colecta de PM_{10} se realizó en los lugares que están en la trayectoria dominante del viento del AMCM (Tlalnepantla NO, Merced C, y Coyoacán S), al este (Montecillo, E) y sureste (Nezahualcóyotl, SE2). Estos dos últimos están aledaños al relleno sanitario denominado Bordo Poniente y a la zona agrícola de Texcoco.

En la Figura 7a se observan los puntos de muestreo y en la Tabla 3 se describen sus características, mientras que en la Figura 7b se especifican las fechas de colecta de partículas. Las $PM_{2.5}$ fueron colectadas en tres meses representativos del año de acuerdo con las denominadas épocas de secas calientes (abril), lluvias (agosto) y secas frías (noviembre) de 2013. Por otro lado, las PM_{10} fueron tomadas durante 5 meses alternados: mayo (secas calientes), julio, septiembre (lluvias), noviembre (2014, secas frías) y febrero (2015, secas frías).

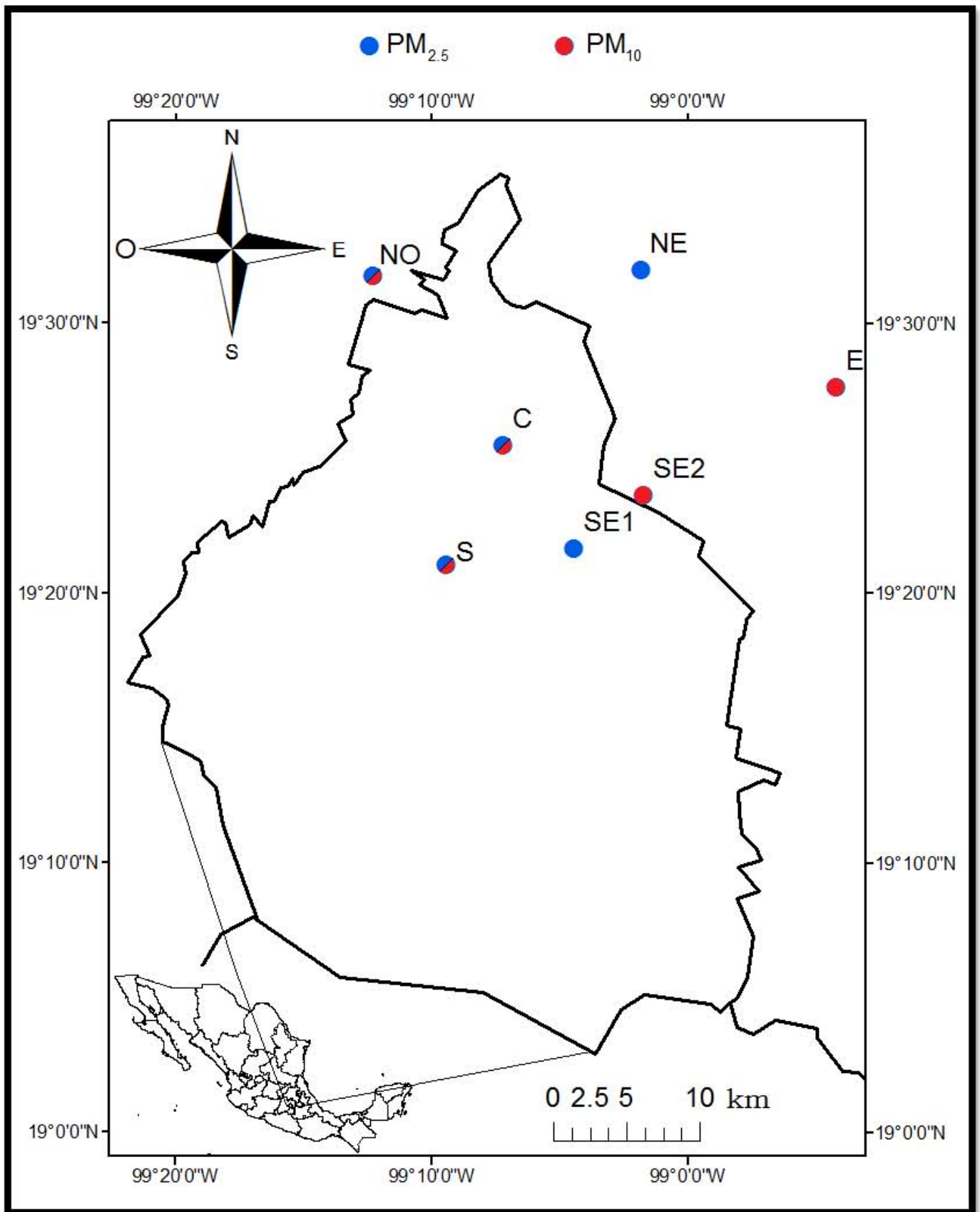


Figura 7a. Puntos de muestreo de PM_{2.5} y PM₁₀ atmosférico en el AMCM

PM_{2.5}

Abril 2013							Mayo 2013						
Lu	Ma	Mi	Ju	Vi	Sa	Do	Lu	Ma	Mi	Ju	Vi	Sa	Do
1	2	3	4	5	6	7			1	2	3	4	5
8	9	10	11	12	13	14	6	7	8	9	10	11	12
15	16	17	18	19	20	21	13	14	15	16	17	18	19
22	23	24	25	26	27	28	20	21	22	23	24	25	26
29	30						27	28	29	30	31		

Agosto 2013							Noviembre 2013						
Lu	Ma	Mi	Ju	Vi	Sa	Do	Lu	Ma	Mi	Ju	Vi	Sa	Do
			1	2	3	4					1	2	3
5	6	7	8	9	10	11	4	5	6	7	8	9	10
12	13	14	15	16	17	18	11	12	13	14	15	16	17
19	20	21	22	23	24	25	18	19	20	21	22	23	24
26	27	28	29	30	31		25	26	27	28	29	30	

PM₁₀

Mayo 2014							Julio 2014						
Lu	Ma	Mi	Ju	Vi	Sa	Do	Lu	Ma	Mi	Ju	Vi	Sa	Do
			1	2	3	4		1	2	3	4	5	6
5	6	7	8	9	10	11	7	8	9	10	11	12	13
12	13	14	15	16	17	18	14	15	16	17	18	19	20
19	20	21	22	23	24	25	21	22	23	24	25	26	27
26	27	28	29	30	31		28	29	30	31			

Septiembre 2014							Noviembre 2014						
Lu	Ma	Mi	Ju	Vi	Sa	Do	Lu	Ma	Mi	Ju	Vi	Sa	Do
1	2	3	4	5	6	7						1	2
8	9	10	11	12	13	14	3	4	5	6	7	8	9
15	16	17	18	19	20	21	10	11	12	13	14	15	16
22	23	24	25	26	27	28	17	18	19	20	21	22	23
29	30						24	25	26	27	28	29	30

Febrero 2015							Marzo						
Lu	Ma	Mi	Ju	Vi	Sa	Do	Lu	Ma	Mi	Ju	Vi	Sa	Do
						1							1
2	3	4	5	6	7	8	2	3	4	5	6	7	8
9	10	11	12	13	14	15	9	10	11	12	13	14	15
16	17	18	19	20	21	22	16	17	18	19	20	21	22
23	24	25	26	27	28		23	24	25	26	27	28	29
							30	31					

Figura 7b. Fechas de muestreo de partículas atmosféricas PM_{2.5} y PM₁₀

Tabla 3. Características de los sitios de muestreo de PM_{2.5} y PM₁₀ en el AMCM

Nombre	Posición	Latitud (N) / Longitud (O)	Características
Tlalnepantla	Noroeste, NO	19°31'42" / 99°12'15"	zona residencial, industrial y agrícola. 106 ha de cultivos (maíz y avena)
San Agustín	Noreste, NE	19°31'56" / 99°01'48"	
Merced	Centro, C	19°25'28" / 99°07'09"	zona residencial y comercial
Coyoacán	Sur, S	19°20'58" / 99°09'26"	zona residencial
Iztapalapa	Sureste, SE1	19°21'45" / 99°04'16"	zona residencial y manufacturera
Montecillo	Este, E	19°27'52" / 98°54'14"	zona industrial, residencial y agrícola. 7237 ha de cultivo (chile y alfalfa)
Nezahualcóyotl	Sureste, SE2	19° 23' 37" / -99° 1' 41"	zona residencial y comercial

5.1.2 Colecta del material particulado atmosférico

Se emplearon muestreadores de alto volumen (Tisch Environmental, Estados Unidos) que funcionan a un flujo promedio de 1.13 m³ min⁻¹ durante 24 horas. El flujo de aire y tiempo de trabajo del muestreador fue registrado en gráficos de operación. La colecta de cada muestra se realizó cada 6 días para evitar el sesgo debido al día y durante un periodo mensual en 5 puntos de muestreo del AMCM de manera simultánea.

Se emplearon filtros rectangulares (20 x 25 cm) de fibra de vidrio recubiertos con teflón (Pall, Estados Unidos) que fueron envueltos en hojas de aluminio, ambos previamente horneados a 250°C por 12 horas para remover materia orgánica volátil. Posteriormente, se empacaron en doble bolsa resellable para su transporte a baja temperatura (10°C).

El número total de muestras fue de 190 (75 de $PM_{2.5}$ y 115 de PM_{10}) además de 1 blanco de campo por día ($n = 38$) el cual consistía en la exposición de un filtro con el muestreador apagado. Después de la colecta de partículas, cada filtro se dobló por la mitad dejando en su interior la parte con $PM_{2.5}$ y PM_{10} , se envolvieron nuevamente en aluminio y doble bolsa resellable. Posteriormente, se transportaron hacia el laboratorio a baja temperatura (10°C) en donde se almacenaron a -20°C previo al procedimiento de extracción.

5.1.3 Repetibilidad en la colecta de material particulado atmosférico

La homogeneidad y reproducibilidad en la colecta de partículas se evaluó al muestrear diariamente PM_{10} atmosférico durante una semana consecutiva (19 – 26 de marzo de 2015, $n = 7$) y realizando el análisis gravimétrico correspondiente para llevar a cabo la comparación con los datos obtenidos por la Red Automática de “Monitoreo” Atmosférico de la Ciudad de México (RAMA).

El análisis gravimétrico se realizó empleando una balanza analítica (Sartorius BP200, $s = 0.00001$ g), la cual fue verificada previamente usando pesas certificadas (Sartorius E2). Se pesaron los filtros por triplicado antes y después de la colecta de partículas. Para evitar la pérdida de material orgánico, no se evaporó el agua de las muestras de material particulado atmosférico. La concentración de PM se expresó en términos del volumen de aire muestreado.

5.2 Análisis por cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas

El análisis de COP se realizó empleando un cromatógrafo de gases (Agilent 6890) acoplado a un espectrómetro de masas (Agilent 5973N) usando una fuente de ionización electrónica (IE) para la identificación de los compuestos y una de ionización química negativa (NCl) y seguimiento selectivo de iones (SIM) para el análisis cuantitativo. En el presente trabajo se analizaron simultáneamente 16 OCl y 6 PBDEs utilizando las siguientes condiciones instrumentales:

Se inyectaron $2 \mu\text{L}$ de disolución en modo *splitless* a 250°C (*Split* 1 min). Se empleó una columna capilar de 60 m DB-35MS de 0.25 mm de diámetro interno y $0.25 \mu\text{m}$ de grosor de película (J&W Scientific). El programa de temperatura comenzó con 40°C y

una rampa de 50°C min⁻¹ hasta 110°C seguido de una segunda rampa a 5°C min⁻¹ hasta alcanzar 303°C, posteriormente una rampa de 20°C min⁻¹ hasta 335°C, temperatura que se mantuvo constante por 25 minutos. El tiempo de corrida fue de 65.6 minutos. El gas acarreador fue helio (99.999% Infra) a un flujo de 1.2 mL min⁻¹. El espectrómetro de masas operó en el modo de *NCI-SIM* empleando metano (99.97%, Infra) como gas reactivo. La temperatura de la línea de transferencia se mantuvo en 250°C, la de la fuente de iones en 150°C y la del cuadrupolo en 150°C [92].

En los casos donde se requirió un mayor volumen de muestra para la cuantificación, se utilizó el inyector en el modo de vaporización con programa de temperatura (*PTV*). Se inyectaron 20 µL (5 µL X 4) a una temperatura inicial de 50°C, seguido de una rampa de 600°C min⁻¹ hasta 400°C, una segunda rampa de 500°C min⁻¹ hasta 310°C. La presión del venteo fue de 50 kPa por un tiempo de 2.31 min. El tiempo total de inyección fue de 0.53 min [93]. Las condiciones del horno y del espectrómetro de masas fueron las mismas descritas anteriormente.

5.3 Procedimiento de extracción

El método de extracción está basado en la extracción asistida por ultrasonido (*UAE*) la cual ha sido ampliamente usada en diferentes matrices para el análisis de sustancias orgánicas, incluidos los COP en material particulado atmosférico [80,81,94]. El presente trabajo propone la optimización de una celda de extracción a microescala que emplea el principio de cavitación de *UAE* y añade los procedimientos de extracción, filtración y colecta del extracto en línea, lo cual disminuye la pérdida y mejora los porcentajes de recuperación de los analitos, tal como lo demostró Santos Medina [95], en la extracción de hidrocarburos aromáticos policíclicos (*PAH*) en PM_{2.5} proveniente de vehículos a diésel.

La celda de extracción a microescala asistida por ultrasonido (*CEMAU*) (Figura 8A) consiste en un tubo de vidrio con una salida esmerilada al fondo a la que se conecta un microfiltro (0.25 µm poro) y una válvula de teflón. La parte superior de la celda es conectada a un refrigerante de alta eficiencia mientras que la parte inferior está protegida con una chaqueta de vidrio para prevenir que el filtro y la válvula se mojen al introducir la celda en el baño ultrasónico [96].

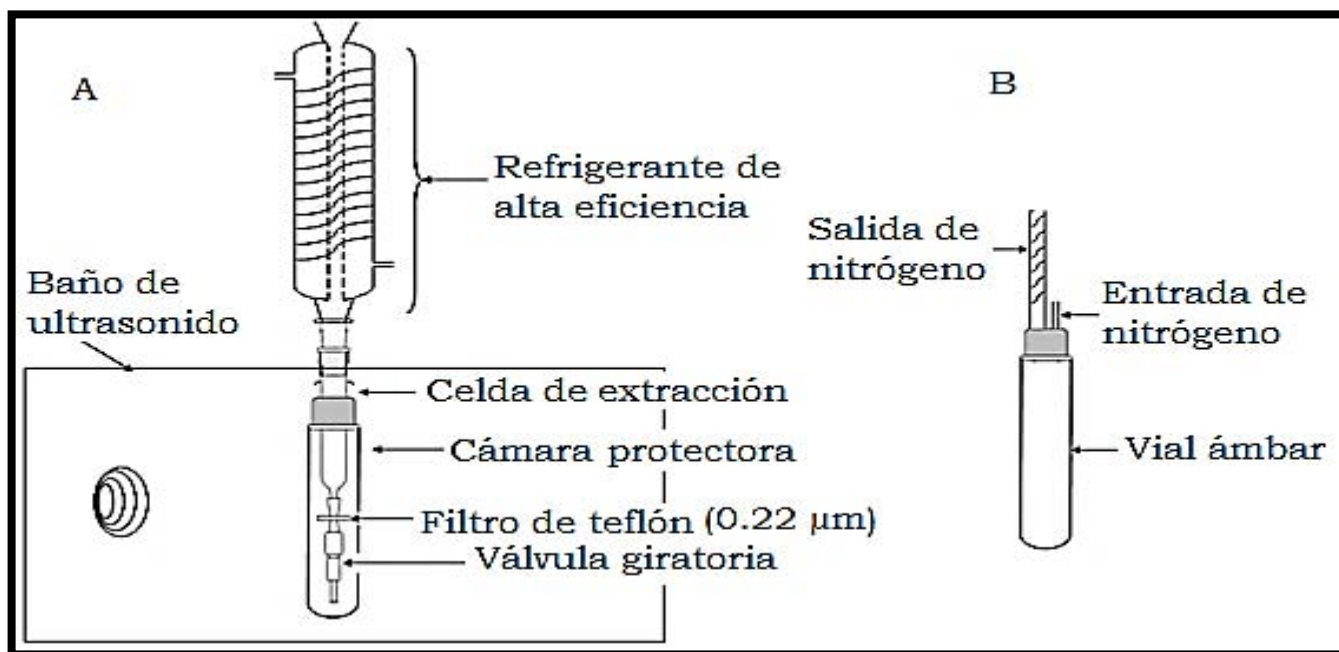


Figura 8. 8A. Celda de extracción a microescala asistida por ultrasonido (CEMAU). 8B. Sistema con múltiples deflexiones para la evaporación de disolvente y la recuperación de materia orgánica

La mitad del filtro que contiene la muestra de *PM* fue colocada dentro de la celda junto con un volumen pequeño de disolvente (<10 mL) y sometida a condiciones de temperatura, tiempo, potencia de ultrasonido (cavitación). Estas variables junto con el número de extracciones fueron optimizadas para la extracción de COP en *PM* atmosférico.

Posterior a la cavitación de la celda y la muestra, el extracto fue transferido a un vial ámbar, el cual tiene un sistema con múltiples deflexiones que atrapa a la materia orgánica arrastrada por una corriente suave de nitrógeno que ayuda a evaporar el disolvente. La materia orgánica atrapada en el sistema con deflexiones fue recuperada con un pequeño enjuague con el disolvente usado en la extracción. Este sistema de evaporación y recuperación de materia orgánica fue recientemente patentado (Figura 8B) [97]. Finalmente, el residuo del extracto (< 1 mL) es llevado a 1.0 mL con la adición del correspondiente estándar interno (dibromooctafluorobifenilo, dibromobifenilo y decaclorobifenilo a 25 pg μL⁻¹) y se continúa con el análisis por cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas.

5.4 Optimización de la extracción de contaminantes orgánicos persistentes

La optimización del método se llevó a cabo extrayendo filtros muestreados con PM_{2.5} que fueron fortificados con 50 ng de una mezcla de COP (16 plaguicidas organoclorados (*OCl*) y 6 éteres bifenilos polibromados (*PBDEs*); de esta manera la optimización consideró el efecto matriz. La disolución de fortificación (1 µg mL⁻¹) se preparó en diclorometano a partir de disoluciones comerciales: 16 *OCl* mix a 1000 µg mL⁻¹ (ChemService West Chester, Estados Unidos) y de las disoluciones individuales de *PBDEs* cuya concentración era de 50 µg mL⁻¹ (47, 100, 99, 153, 154 y 209, Chiron AS, Trondheim, Noruega). La lista de los compuestos analizados se muestra en la Tabla 4.

Tabla 4. Lista de COP analizados en el presente trabajo

Plaguicidas organoclorados (<i>OCl</i> s)	Retardantes de combustión polibromados (<i>PBDEs</i>)
α-HCH	BDE-47 (2,2',4,4'-tetrabromodifeniléter)
γ-HCH	BDE-100 (2,2',4,4',6-pentabromodifeniléter)
β-HCH	BDE-99 (2,2',4,4',5-pentabromodifeniléter)
Heptacloro	BDE-153 (2,2',4,4',5,5'-hexabromodifeniléter)
δ-HCH	BDE-154 (2,2',4,4',5,6-hexabromodifeniléter)
Aldrín	BDE-209 (decabromodifeniléter)
Heptacloro epóxido	
Endosulfán I	
4,4'-DDE	
Dieldrín	
Endrín	
4,4'-DDD	
Endosulfán II	
4,4'-DDT	
Endrín aldehído	
Endosulfán sulfato	

La fortificación se realizó empleando una alícuota de 50 μL de la disolución de fortificación ($1 \mu\text{g mL}^{-1}$), la cual fue adicionada y repartida sobre las partículas de manera homogénea sobre la mitad de un filtro muestreado. Después se permitió evaporar el disolvente durante unos minutos y se dejó un tiempo de interacción entre los analitos y las partículas de 12 horas. Posterior a este tiempo se realizó el procedimiento de extracción.

La selección de las mejores condiciones de extracción usando la CEMAU se realizó en dos partes: la primera consistió en *experimentos unifactoriales* para la selección del tipo (hexano, acetona o cloruro de metileno) y volumen de disolvente (5 o 10 mL), así como el número de extracciones consecutivas (1 a 3). Cada condición se realizó por triplicado (muestras fortificadas) más el correspondiente a la muestra sin fortificar. El número total de experimentos unifactoriales fue de 24 además de 6 blancos.

La segunda parte se realizó mediante un *diseño de experimentos factorial centrado* (2^3 , 3 factores a 2 niveles) para la selección de las condiciones de temperatura (35, 48.5 y 60°C), tiempo (5, 7.5 y 10 min) y potencia de ultrasonido (40, 60 y 80% a 47 kHz). La combinación de todas las condiciones de extracción dio un total de 9 experimentos con condiciones diferentes. Cada experimento se realizó por triplicado más los correspondientes a muestras no fortificadas. El número total de experimentos en el diseño fue 36 más 9 blancos. En la Tabla 5 se observa la matriz de diseño.

Tabla 5. Matriz de diseño experimental para la optimización de la extracción de 22 COP

#	Experimentos unifactoriales			Diseño factorial 2^3 centrado		
	Disolvente	Volumen (mL)	Número de extracciones	Temperatura ($^\circ\text{C}$)	tiempo (min)	Potencia de ultrasonido (%)
1	Diclorometano	5	1 a 3	35	5	40
2	Diclorometano	10	1 a 3	35	10	40
3	Hexano	5	1 a 3	35	5	80
4	Hexano	10	1 a 3	35	10	80
5	Acetona	5	1 a 3	60	5	40
6	Acetona	10	1 a 3	60	10	40
7				60	5	80
8				60	10	80
9				48	7.5	60

En cada experimento se calcularon los porcentajes de recuperación después de restar el contenido innato de COP en las muestras no fortificadas. En la Figura 9 se presenta un esquema en donde se observa la secuencia de experimentos en la optimización de las condiciones de extracción de los 22 COP empleando la celda de extracción a microescala asistida por ultrasonido (CEMAU).

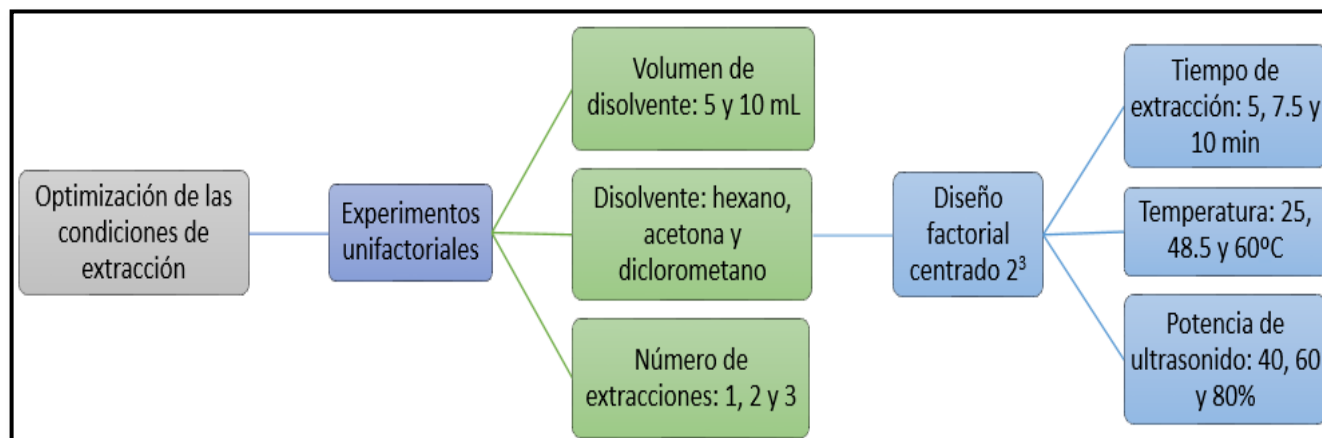


Figura 9. Procedimiento de optimización de las condiciones de extracción de contaminantes orgánicos persistentes empleando la celda de extracción a microescala asistida por ultrasonido

5.5 Validación del método

La validación del método analítico se realizó mediante la preparación de una curva de calibración instrumental (sin matriz) y una curva de calibración del método (extracción sobre filtros fortificados). El intervalo de trabajo fue determinado por la revisión bibliográfica de la concentración de COP en material particulado atmosférico de zonas urbanas y por el análisis preliminar de muestras seleccionadas ($n = 15$). El intervalo de trabajo fue de 1 pg mL^{-1} a 50 pg mL^{-1} o bien de 0.5 pg m^{-3} a 26.9 pg m^{-3} considerando un volumen promedio de muestreo de 1875 m^3 . Se dispusieron 8 niveles (instrumental: 1, 2, 4, 10, 20, 30, 40 y 50 pg mL^{-1} y método 0.5, 1.1, 2.2, 5.3, 10.7, 16.0, 21.3 y 26.9 pg m^{-3}). Cada curva fue preparada por triplicado (instrumental $n = 24$, método $n = 24 + 8$ no fortificados + 8 blancos). En el caso de la curva de calibración del método se emplearon las mejores condiciones de extracción.

La linealidad se evaluó empleando la prueba de “t” de Student calculada a partir de los coeficientes de correlación de Pearson (r^2) y mediante un análisis de varianza. La varianza a través de la regresión (homocedasticidad de la varianza) se evaluó con la F de Snedecor y la prueba de Levene. Las curvas de calibración, los límites de detección (LOD) y los límites de cuantificación (LOQ) fueron ponderados de acuerdo con Miller y Miller [98].

$$LOD = \frac{3[EI]S_{y/x}}{m} \quad (10) \quad LOQ = \frac{10[EI]S_{y/x}}{m} \quad (11)$$

donde $S_{y/x}$ es la desviación estándar de la curva de calibración ponderada, $[EI]$ es la concentración de estándar interno y m es la pendiente ponderada de la regresión lineal del compuesto. Para los límites del método, estos fueron calculados en términos del promedio del volumen de aire muestreado (1875 m^3).

La precisión fue determinada con los coeficientes de variación (CV) de las áreas relativas (AR) de cada compuesto por nivel de calibración.

$$AR = \frac{A_{COP}}{A_{EI}} \quad (12) \quad CV = \frac{S_{AR}}{\overline{AR}} \times 100 \quad (13)$$

donde A_{COP} es la respuesta en el cromatograma del pico correspondiente al analito en cuestión, mientras que A_{EI} es el área del pico del estándar interno. S_{AR} es la desviación estándar de las AR del análisis por triplicado, mientras que \overline{AR} es el promedio de las AR.

Se calcularon los porcentajes de recuperación (eficiencia) en el intervalo de trabajo (por nivel de calibración) y se evaluó la dependencia del recobro con la concentración mediante un análisis de varianza. El efecto matriz (ME) se calculó de acuerdo con Beser *et al.* (2014) [78].

$$ME(\%) = 100\% - \frac{AR_{inst}}{AR_{met}} \times 100 \quad (14)$$

donde AR_{inst} es el área relativa de un COP en un punto de calibración de la curva instrumental, mientras que AR_{met} es el área relativa en la curva del método en el mismo nivel de calibración.

Finalmente, la exactitud se calculó como el sesgo de la concentración determinada del material de referencia certificado (*SRM 2787*) de PM_{10} (*National Institute of Standards and Technology, NIST*, Estados Unidos) y por comparación con el método de referencia (Extracción por Soxhlet, reflujo de diclorometano por 24 horas). La Tabla 6 muestra las concentraciones certificadas de los COP en el material *SRM 2787*.

$$E = \frac{[COP]_{met} - [COP]_{SRM}}{[COP]_{SRM}} \cdot 100\% \quad (15)$$

donde E es la exactitud determinada por el cociente de la concentración en el material *SRM 2787* cuantificada usando el método optimizado ($[COP]_{met}$) y la concentración de referencia de la Tabla 5 ($[COP]_{SRM}$).

Tabla 6. Valores de concentración certificados ** y de referencia * de COP contenidos en el material de referencia certificado *SRM2787* del *National Institute of Standards and Technology, NIST* (Estados Unidos)

Contaminante	Concentración certificada** o de referencia* ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
**BDE-99	5.83 ± 0.73
**BDE-209	169 ± 30
*BDE-47	9.5 ± 1.5
*BDE-100	2.19 ± 0.34
*BDE-153	1.52 ± 0.27
*BDE-154	0.88 ± 0.20

Debido a que el material de referencia certificado *SRM 2787* no contenía plaguicidas organoclorados, se realizó una comparación de eficiencias entre la celda de extracción y el método más empleado para el análisis de COP, la extracción por Soxhlet.

Para ello se fortificó una muestra con PM₁₀ con 50 ng de los 22 COP (triplicado más muestra sin fortificar) y fue extraída por 24 horas a reflujo de cloruro de metileno con 4 ciclos de sifón por hora. De esta manera se compararon las eficiencias en la recuperación de COP empleando la CEMAU o la extracción con Soxhlet.

5.6 Aplicación del método

Se realizó la extracción de las muestras de PM_{2.5} y PM₁₀ colectadas de 2013 a 2015 (fracción de filtro de 10 x 25 cm, n = 115 + 38 blancos) empleando las condiciones óptimas. La cuantificación se efectuó con el método validado. Cada extracto de una muestra era llevado a un volumen final de 1.0 mL, del cual se tomó una alícuota de 200 µL para la determinación de la materia orgánica extraíble (MOE). El restante (800 µL) era llevado nuevamente a un volumen final de 1.0 mL con la adición previa de 3 estándares internos (4,4'-dibromobifenilo, 4,4'-dibromooctafluorobifenilo y decaclorobifenilo) para obtener una concentración final de ellos de 25 ng mL⁻¹. Esta disolución final era analizada como se describió en la sección 5.2.

Cada muestra fue analizada por duplicado. La respuesta del sistema instrumental fue evaluada periódicamente. La cuantificación se realizó empleando la curva de calibración de método por lo que no fue necesaria ninguna corrección por recobro. La concentración de cada muestra se expresó en términos del volumen de aire muestreado (V_{aire}):

$$[muestra] = \frac{1.2 * 2 * [EI] * (AR - b)}{m * V_{aire}} \quad (16)$$

donde 1.2 es debido al factor de dilución debida a la alícuota tomada para la determinación de la materia orgánica extraíble (MOE). El factor de 2 es debido a la fracción de filtro extraído. [EI] es la concentración del estándar interno, AR es el área relativa del compuesto en cuestión, mientras que *b* es la ordenada al origen y *m* la pendiente de la regresión lineal ponderada en la curva de calibración del método.

5.7 Determinación de la materia orgánica extraíble

De cada extracto de material particulado atmosférico se tomó una alícuota de 200 μL y se transfirió a viales previamente horneados (350°C) y pesados por triplicado en una balanza analítica (Sartorius BP200, $s = 0.00001$ g). Posteriormente el disolvente fue removido usando una corriente suave de nitrógeno. Los viales con el extracto a sequedad fueron pesados nuevamente por triplicado y la diferencia de masas dio como resultado a la MOE, valor que es expresado en términos del volumen de aire muestreado en cada filtro y corregido por el factor del volumen de alícuota.

$$MOE = \frac{(m_{vial\ MOE} - m_{vial\ vacío})V_{aforo}}{V_{alícuota} * V_{aire}} \quad (17)$$

donde $m_{vial\ MOE}$ es la masa del vial con el extracto a sequedad, $m_{vial\ vacío}$ es la masa del vial vacío (expresadas en μg), V_{aforo} es el volumen de aforo de cada extracto (1.0 mL), $V_{alícuota}$ es el volumen empleado para la determinación de la MOE (0.2 mL), V_{aire} es el volumen de aire muestreado, como en la ecuación 16.

5.8 Análisis descriptivo de la concentración de contaminantes orgánicos persistentes en el Área Metropolitana de la Ciudad de México

El análisis descriptivo de la distribución espacial y temporal de los contaminantes orgánicos persistentes se realizó empleando estadística no paramétrica. Todas las comparaciones se realizaron mediante diagramas de cajas y bigotes (mediana, percentiles 75 y 25) y las diferencias estadísticas entre las medianas fueron evaluadas con Kruskal-Wallis ($p = 0.05$) y posteriormente con la prueba de rangos múltiples. Los parámetros meteorológicos como temperatura, humedad relativa, velocidad del viento, dirección del viento, concentración diaria de $\text{PM}_{2.5}$ y PM_{10} fueron obtenidos de la base de datos de la Red Automática de “Monitoreo” Atmosférico de la Ciudad de México.

También se realizaron análisis de correlación para observar la dependencia estadística entre pares de variables. Se usó la correlación por rangos de Spearman (r_s) que es un análogo del coeficiente de correlación de Pearson que expresa linealidad y se define como:

$$r_s = 1 - \frac{6 \sum d_i^2}{n(n^2 - 1)} \quad (18)$$

donde n es el tamaño de la muestra y $d_i = x_i - y_i$ que es la diferencia de rangos entre las dos variables. Los análisis de correlación expresan el grado en el que las observaciones de una variable pueden estimarse a partir de la otra. La ventaja de este tipo de análisis es que sirven como punto de partida para la construcción de modelos que puedan estimar la concentración de contaminantes en función de otras variables más sencillas de medir. Estos análisis se realizaron empleando el software Statistica 13 (Dell, Estados Unidos) a una confianza del 95%.

6. Resultados y discusión

6.1 Colecta de material particulado atmosférico

El volumen promedio de aire en la campaña de muestreo de $PM_{2.5}$ (2013) fue de $1860.0 \pm 143.6 \text{ m}^3$ con una variación del 7.7% en la colecta de las 75 muestras. Mientras tanto, en la campaña de PM_{10} el volumen promedio fue de 1784.8 ± 168.1 con una variación del 9.4%. Todos los volúmenes fueron corregidos a condiciones estándar.

6.1.1 Evaluación de la homogeneidad en el muestreo

En lo que respecta a la evaluación de la homogeneidad y reproducibilidad en la colecta de partículas se determinaron concentraciones que difirieron entre un 7 y 21% de las reportadas por la Red Automática de “Monitoreo” Atmosférico de la Ciudad de México (líneas, Figura 10). Por otro lado, la extracción de la materia orgánica extraíble (MOE) entre las mitades de un mismo filtro (MOE A y MOE B, barras, Figura 10) mostraron diferencias menores al 10%.

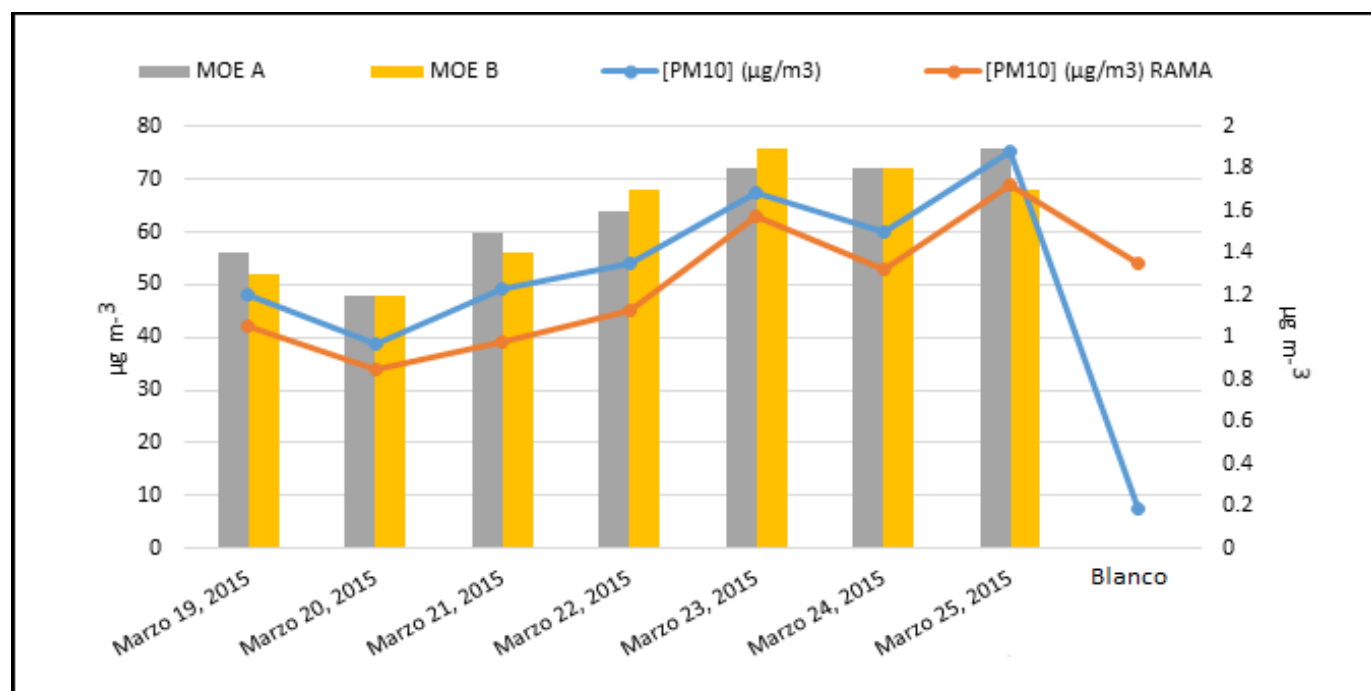


Figura 10. Valores comparativos de la concentración de PM_{10} (líneas) y la cantidad de materia orgánica extraíble entre dos mitades de filtro (barras, MOE A y MOE B) obtenida en el laboratorio y en la Red Automática de “Monitoreo” Atmosférico de la Ciudad de México (RAMA)

Las diferencias en la concentración de partículas y de MOE fue mínima, quedando demostrado que existe reproducibilidad y homogeneidad en el muestreo. Los datos del 26 de marzo de 2015 en la Figura 10 corresponden al blanco de campo. Por ello se da la gran diferencia con la concentración descrita por la RAMA. En la literatura se ha señalado que es adecuada la colecta de muestras únicas empleando muestreadores de altos volumen ya que la variación en la concentración de partículas entre colectores diferentes colocados en un mismo sitio es menor al 10% [99].

6.2 Condiciones instrumentales

Las condiciones instrumentales en el análisis de COP se basaron en un estudio anterior sobre la determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos hidroxilados (*Oxy-PAH*) [92], compuestos cuyas propiedades fisicoquímicas son similares. Para la identificación de cada COP se analizó una mezcla de 16 plaguicidas organoclorados (*OCls*) y 6 éteres bifenilos polibromados (*PBDEs*) a una concentración de 1 ng μL^{-1} .

Para el análisis cualitativo se empleó una fuente ionización electrónica (IE, 70eV) en modo *scan* (35 – 800 Da) para obtener los espectros de masas y compararlos con la librería *NIST* 2.0 incluida en el software (Chemstation, Agilent). La similitud de los espectros fue mayor al 99% en todos los compuestos organoclorados. En el caso de los *PBDEs* fue necesaria la inyección de los compuestos individuales para su identificación.

No se observaron problemas de resolución, selectividad o degradación de los compuestos utilizando las condiciones descritas en la sección 5.2 por lo que se consideraron como óptimas para los experimentos posteriores. No se realizó ningún ajuste posterior dado que el tiempo de corrida fue menor al de la suma de los tiempos de análisis de *OCls* y *PBDEs* por separado descrito en la literatura [75,100–102].

Posteriormente, para el método cuantitativo se realizó el mismo análisis cromatográfico empleando ionización química negativa (*NCI*, metano como gas reactivo) en modo de *scan* para la selección de los iones característicos de cada compuesto. En la Tabla 7 se muestran los tiempos de retención absolutos, incluyendo los tres estándares internos empleados (dibromooctafluorobifenilo, dibromobifenilo y decaclorobifenilo).

En la Figura 11 se observa un cromatograma iónico total del análisis de una mezcla de estándares certificados de los 22 contaminantes a una concentración de 30 $\text{pg } \mu\text{L}^{-1}$ y de la extracción de una muestra fortificada con 30 pg de los 22 COP. En el caso donde no se observa resolución de los picos, como en el caso de las parejas dibromobifenilo, heptacloro epóxido y decaclorobifenilo, *BDE-99*, los picos eran separados y cuantificados al seleccionar los iones característicos de cada compuesto. Esta es la ventaja de emplear el modo *SIM* en espectrometría de masas.

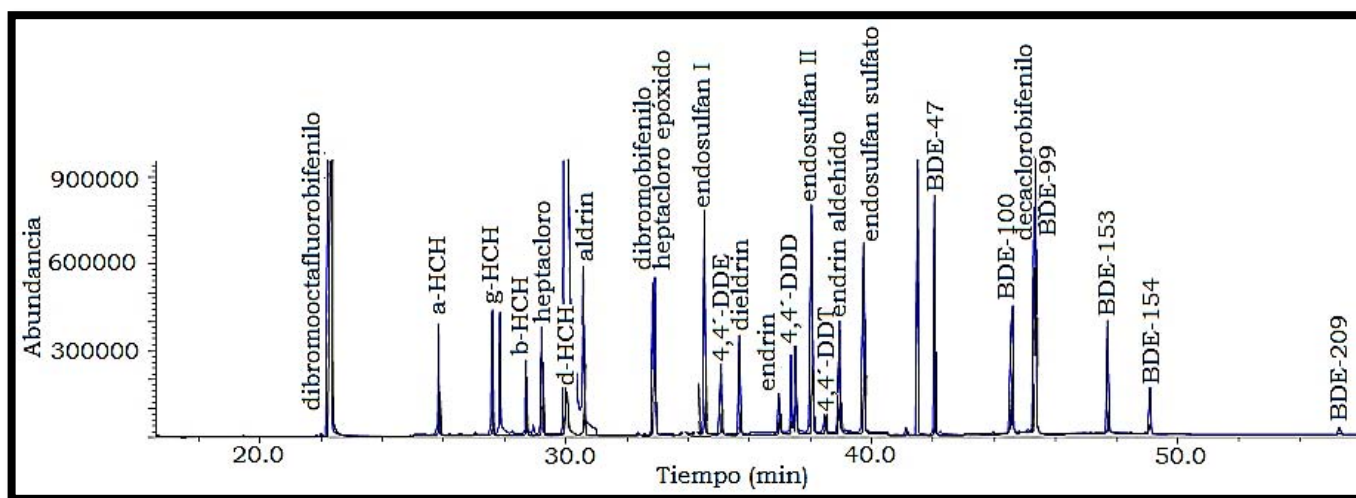


Figura 11. Cromatograma iónico total (*NCI/SIM*) de 22 COP a una concentración de 30 $\text{pg } \mu\text{L}^{-1}$ y 3 estándares internos a 25 $\text{pg } \mu\text{L}^{-1}$

En la Tabla 7 también se muestran los iones seleccionados para la creación del método en modo *SIM* (Seguimiento Selectivo de Iones), el cual incrementó la sensibilidad al realizar el seguimiento de aquellos iones característicos y de mayor abundancia para cada compuesto.

Se seleccionaron 4 iones característicos de acuerdo con la fragmentación en el espectrómetro de masas para cada analito. El más abundante se usó para la cuantificación (ion objetivo), mientras los otros fungieron como calificadores para la identificación inequívoca de cada contaminante.

Tabla 7. Tiempos de retención absolutos del análisis de 22 COP y 3 estándares internos mediante CG-EM-NCI-SIM. † ion cuantificador

Compuesto	Tiempo de retención (min)	Iones característicos
dibromooctafluoro-bifenilo	22.4	298, 376, 456 [†]
<i>α</i>-HCH	25.9	35, 71, 255 [†]
<i>γ</i>-HCH	27.6	35, 71, 255 [†]
<i>β</i>-HCH	28.7	35, 71, 255 [†]
Heptachloro	29.3	35, 237, 266 [†] , 300, 318, 390
<i>δ</i>-HCH	30.0	35, 71, 255 [†]
Aldrín	30.6	35, 237 [†] , 330, 346, 380
Heptachloro epoxido	32.9	35, 237, 266 [†] , 300, 318, 390
dibromobifenilo	33.04	79 [†] , 81, 231
Endosulfán I	34.6	35, 242, 338, 366 [†] , 372, 406
4,4'-DDE	35.1	35, 71, 283, 248 [†] , 318
Dieldrín	35.7	35, 237 [†] , 330, 346, 380
Endrín	37.0	35, 237 [†] , 330, 346, 380
4,4'-DDD	37.4	35, 71, 283, 248 [†] , 318
Endosulfán II	38.1	35, 242, 338, 366 [†] , 372, 406
4,4'-DDT	38.5	35, 71, 283, 248 [†] , 318
Endrín aldehído	39.0	272, 308, 346 [†] , 380
Endosulfán sulfato	39.8	35, 242, 338, 366 [†] , 372, 406
BDE-47	42.1	79 [†] , 81, 161, 406, 484
BDE-100	44.6	79 [†] , 81, 161, 406, 484, 564
Decaclorobifenilo	45.5	394, 430, 464, 498 [†]
BDE-99	45.4	79 [†] , 81, 161, 406, 484, 564
BDE-153	47.8	79 [†] , 81, 161, 406, 484, 564, 644
BDE-154	49.1	79 [†] , 81, 161, 406, 484, 564, 644
BDE-209	55.3	79 [†] , 81, 161, 406, 484, 564, 644, 725, 799

6.3 Condiciones óptimas de extracción

6.3.1 Selección del número de extracción, del volumen y tipo de disolvente

Los experimentos unifactoriales se realizaron con condiciones previamente descritas para la extracción de hidrocarburos aromáticos policíclicos. En la Tabla 8 se observan los porcentajes de recuperación para cada disolvente.

Cuando se empleó hexano los porcentajes de recuperación fueron mayores al 100% para algunos plaguicidas organoclorados mientras que para *PBDE* los recobros fueron bajos, lo que sugirió problemas de selectividad. El caso extremo fue para δ -HCH con un evidente problema de coelución al mostrar un porcentaje de recuperación mayor al 400%.

Por otro lado, la acetona mostró resultados similares al hexano. Todos los recobros fueron mayores al 100%, con excepción del *BDE-100* con una recuperación del 95%. Por último, diclorometano mostró tener problemas de selectividad con al menos 5 compuestos con recobros alrededor del 150%; sin embargo, para el resto de analitos la respuesta fue menor al 120% y mayor al 90%. De esta manera la decisión sobre el tipo de disolvente se basó en las diferencias en los porcentajes de recuperación y su cercanía al valor óptimo de 100%.

Las diferencias observadas fueron debidas a la polaridad y afinidad de los COP con cada uno de los disolventes. El hexano tiene una baja polaridad que removi6 de la matriz a compuestos que interfieren con las se1ales de los analitos y de ah6 los elevados porcentajes de recuperaci6n. Algunos autores sugieren emplear mezcla de hexano con un disolvente de mayor polaridad para evitar problemas de selectividad [103,104].

En lo que respecta al n6mero de extracciones, de las 3 fracciones colectadas, la primera de ellas conten6a hasta un 90% de la masa adicionada de COP, mientras que la segunda conten6a al resto. En todos los casos la tercera no conten6a analitos; de esta manera, se eligieron dos extracciones consecutivas como 6ptimas. Por otro lado, se probaron dos vol6menes de extracci6n, de 5 y 10 mL. Los resultados no mostraron diferencias en la extracci6n de COP, por lo que de los dos usados se eligi6 como adecuado, el menor de ellos (5 mL).

Tabla 8. Porcentajes de recuperación de los experimentos unifactoriales para la selección de volumen y tipo de disolvente, así como número de extracciones

Nombre	Hexano		Acetona		Diclorometano	
	Recuperación (%)	CV (%)	Recuperación (%)	CV (%)	Recuperación (%)	CV (%)
α -HCH	196.5	11.0	118.8	2.8	142.3	11.1
γ -HCH	220.0	10.1	130.4	3.0	156.4	11.7
β -HCH	195.7	15.6	132.4	3.0	130.8	4.8
Heptacloro	222.1	13.9	145.7	1.9	107.1	7.0
δ -HCH	459.7	8.9	215.6	10.9	128.5	13.8
Aldrín	176.1	14.4	128.1	1.6	94.8	4.7
Heptacloro epóxido	105.7	18.9	133.9	0.9	110.8	6.0
Endosulfán I	108.6	19.3	137.0	0.7	113.2	5.3
4,4'-DDE	109.7	17.4	137.3	0.6	95.8	4.0
Dieldrín	118.7	13.9	146.5	3.8	117.9	3.0
Endrín	126.8	8.1	152.2	0.3	119.8	9.5
4,4'-DDD	116.0	15.3	123.3	10.3	118.9	10.6
BDE-28	87.1	12.6	110.7	6.3	98.7	9.1
Endosulfán II	120.0	13.2	149.1	3.1	153.8	9.8
4,4'-DDT	186.0	38.1	287.8	8.9	121.4	8.9
Endrín aldehído	103.6	17.7	194.3	3.8	115.2	2.8
Endosulfán sulfato	159.8	31.8	173.1	17.0	111.0	13.6
BDE-47	90.8	23.3	115.5	1.4	90.9	1.1
BDE-100	77.1	28.3	94.9	2.3	96.4	4.1
BDE-99	71.0	31.9	106.6	1.1	100.6	8.0
BDE-153	64.0	41.6	127.9	0.5	96.5	6.1
BDE-154	58.3	48.7	137.8	2.2	91.8	4.8
BDE-209	50.5	76.1	202.0	8.7	104.0	10.4

De esta manera los experimentos unifactoriales permitieron elegir al cloruro de metileno como el disolvente más adecuado, con dos extracciones consecutivas y 5 mL como volumen de disolvente que fueron empleados para el desarrollo del diseño experimental factorial.

Aún cuando el diclorometano es considerado como un disolvente peligroso y tóxico [105], el volumen empleado comparado con la cantidad que se emplea en la extracción con Soxhlet [106] es 30 veces menor, además de que mostró ser el más selectivo para la extracción de contaminantes orgánicos persistentes.

6.3.2 Elección de las mejores condiciones de extracción con el diseño experimental factorial

Derringer y Suich (1995) [107] desarrollaron el modelo de la función de deseabilidad (*DF*) la cual evalúa la calidad de un producto o proceso. El objetivo de la *DF* es encontrar las condiciones que proveen los mejores valores para una respuesta deseable. En este trabajo se obtuvo la *DF* para cada uno de los 22 COP mediante el software Statistica 13 (Dell, Estados Unidos). Los valores de la función de deseabilidad fueron normalizados a 1 para un porcentaje de recuperación del 100%. La Tabla 8 muestra los coeficientes encontrados para cada una de las variables probadas, así como el de las interacciones entre las mismas.

En la Tabla 9 se observan los coeficientes de determinación de Pearson que indican el ajuste del modelo. Para la mayoría el ajuste fue lineal (r^2 0.83 – 0.99), excepto para aldrín y γ -HCH ($r^2 = 0.71$). En ningún caso hubo falta de ajuste (análisis de varianza $p < 0.01$) y el análisis de residuales mostró una distribución normal (Shapiro – Wilks, $p > 0.05$).

En la Tabla 9 también se muestran los coeficientes de la función de deseabilidad (*DF*) que determinan la magnitud de los efectos, cuya significancia estadística fue evaluada con el análisis de varianza y puede representarse gráficamente mediante diagramas de Pareto. En la Figura 12 se muestran tres ejemplos de diagramas de Pareto.

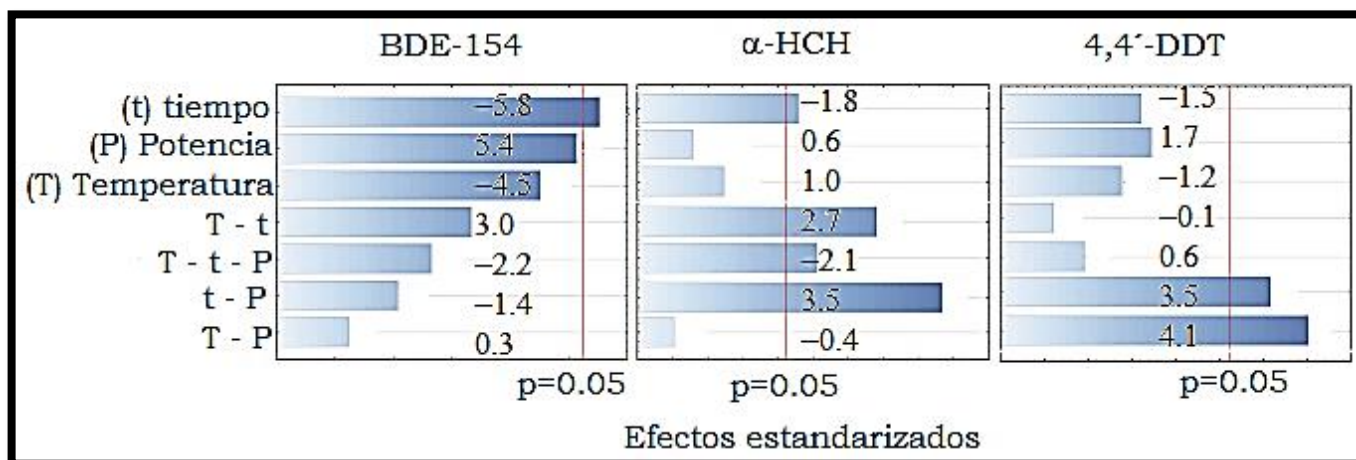


Figura 12. Diagramas de Pareto de *BDE-154* (izquierda), *α -HCH* (centro) y *4,4'-DDT* (derecha)

El efecto de la potencia de ultrasonido en la recuperación de COP no se evalúa frecuentemente, aún cuando ésta afecta considerablemente la desorción de analitos de las partículas. Para muchas sustancias, la eficiencia de la extracción se incrementa con la potencia de manera lineal [108] y la sensibilidad de algunos compuestos a la potencia es variable [109]. En este trabajo los coeficientes para la potencia de ultrasonido mostraron una tendencia positiva para la mayoría de los COP. Los valores de DF se incrementaron de 0.77 a 0.83 en el caso de *OCl*s y de 0.91 a 0.97 para *PBDE*s cuando la potencia se incrementó de 40 a 80%.

El tiempo de extracción es un parámetro que se ha estudiado con anterioridad en la extracción de COP [80,108] y se ha informado el incremento de la eficiencia en función del tiempo; sin embargo, en el presente trabajo, los valores de *DF* disminuyeron con respecto al tiempo. En todos los casos el signo de los coeficientes de los efectos fue negativo y los porcentajes de recuperación decrecieron cuando los periodos de extracción se extendieron más allá de 7 minutos. Se ha observado que largos tiempos de extracción permiten alcanzar un estado de equilibrio donde los COP son reabsorbidos en la matriz [110].

Tabla 9. Funciones de deseabilidad (DF) en la extracción de COP, basado en un diseño experimental factorial 2³ centrado. T – temperatura, t – tiempo, P – potencia de ultrasonido, Tt – interacción temperatura y tiempo, TP – interacción temperatura potencia, tP – interacción tiempo y potencia, TtP – interacción triple, r² – coeficiente de determinación. * Variable estadísticamente significativa (análisis de varianza p ≤ 0.05)

No.	Compuesto	Masa molecular (g mol ⁻¹)	Coeficientes de la función de deseabilidad (DF)							
			T	t	P	Tt	TP	tP	TtP	r ²
1	α-HCH	290.83	1.0	-1.8*	0.6	2.7*	-0.4	3.5*	-2.1*	0.93
2	γ-HCH	290.83	2.0*	-0.7	-0.4	0.7	-1.1	0.4	-1.3	0.71
3	β-HCH	290.83	1.9*	-1.3	-0.6	2.4*	-0.6	1.6*	-2.9*	0.86
4	δ-HCH	290.83	0.9	-0.2	-0.2	0.8	-0.2	1.9	-0.9	0.93
5	4,4'-DDE	318.02	3.1	-1.7	1.1	-2.2	-3.2	-4.2	-0.9	0.97
6	4,4'-DDD	320.04	3.7	-2.3	0.3	-2.3	-0.7	-0.3	1.7	0.83
7	4,4'-DDT	354.48	-1.2	-1.5	1.7	-0.1	4.1*	3.5*	0.6	0.95
8	Aldrín	364.90	2.1	-0.1	-1.9	2.3	-2.7	0.1	-3.8*	0.71
9	Heptacloro	373.32	1.4	-2.1	-0.9	1.5	-0.9	3.1*	1.0	0.93
10	Dieldrín	380.91	1.0	-1.6	0.0	1.0	1.6	3.5*	-0.5	0.91
11	Endrín	380.91	-0.3	-1.2	2.0	-1.9	0.6	-2.2	-0.9	0.94
12	Endrín aldehído	380.91	-4.3	-2.5	1.1	-11.1	2.5	4.1	-5.3	0.86
13	Heptacloro epóxido	389.32	4.1	-2.8	0.1	-1.8	-2.8	-2.9	-1.2	0.89
14	Endosulfán I	406.90	-1.5	-1.0	-1.7	0.6	2.5	4.4*	0.2	0.97
15	Endosulfán II	406.90	-2.8	-1.6	2.6	-4.4	-0.1	-0.7	2.1	0.94
16	Endosulfán sulfato	422.93	-2.1	0.3	1.7	0.6	3.2*	1.7	0.4	0.96
17	BDE-47	485.79	1.1	-4.0	4.0	-3.1	-1.1	-3.4	-1.2	0.99
18	BDE-100	564.69	1.6	-5.9	5.8	-2.2	-0.8	-4.4	-1.1	0.96
19	BDE-99	564.69	1.2	-5.9	7.7	-1.4	-2.4	-6.7	-0.3	1.00
20	BDE-153	643.58	-1.5	-5.7	5.8	-0.2	-1.3	-3.8	-2.9	0.96
21	BDE-154	643.58	-4.5	-5.8*	5.4	3.0	0.3	-1.4	-2.2	0.99
22	BDE-209	959.22	-1.2	-4.1	2.6	1.5	-0.7	-2.5	-2.1	0.94

La temperatura tuvo un efecto positivo para la mayoría de los COP, excepto para los OCl_s y PBDEs más pesados (> 380 g mol⁻¹ y 643 g mol⁻¹, respectivamente). Esto puede ser debido al efecto de la temperatura sobre la solubilidad de los compuestos. Odabasi y Cetin (2012) [111] mostraron que para los COP el coeficiente de partición octanol – aire se incrementa con la temperatura por lo que es de esperar que la solubilidad en un disolvente orgánico también lo haga.

En el caso de las interacciones entre las variables no se observó alguna tendencia en particular; sin embargo, la interacción tiempo – potencia mostró significancia estadística (análisis de varianza, $p < 0.05$) para 6 plaguicidas organoclorados (α -HCH, β -HCH, DDT, hetacloro, dieldrín y endosulfán I). Para las otras variables e interacciones no se notó un impacto significativo sobre los recobros sugiriendo que en el intervalo de las magnitudes probadas con el diseño experimental los porcentajes de recuperación son similares.

La representación gráfica de la función compuesta de deseabilidad (diagramas de superficie de respuesta, DSR) para los OCl_s, PBDEs y ambas familias (diagrama global de superficie de respuesta, DGSR) al mismo tiempo se evidencia en las Figuras 13 a 15. Estos diagramas muestran los valores de la función compuesta de deseabilidad que optimiza la respuesta de varios analitos al mismo tiempo mediante una interpolación. En este trabajo se usó la interpolación *spline*.

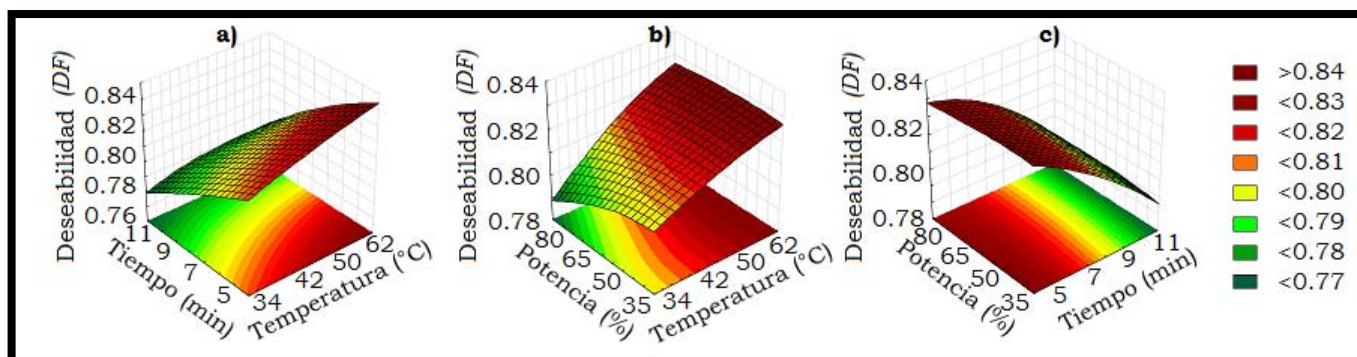


Figura 13. Diagramas de superficie de respuesta para 16 plaguicidas organoclorados (OCl_s) del diseño factorial 2³ centrado, a) $DF = f(\text{tiempo, temperatura})$, b) $DF = f(\text{potencia, temperatura})$ y c) $DF = f(\text{potencia, tiempo})$

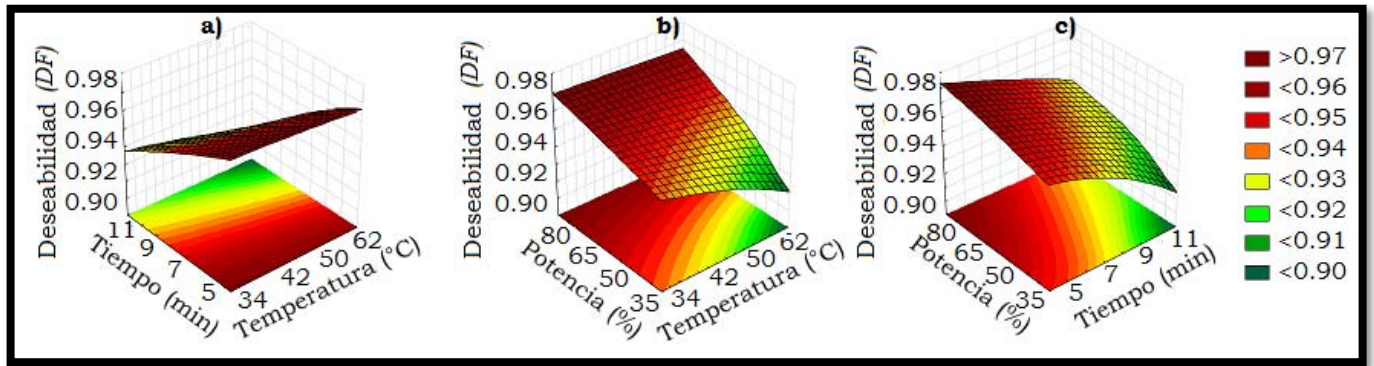


Figura 14. Diagramas de superficie de respuesta de 6 éteres bifenilos polibromados (PBDEs) del diseño factorial 2^3 centrado, a) $DF = f(\text{tiempo, temperatura})$, b) $DF = f(\text{potencia, temperatura})$ y c) $DF = f(\text{potencia, tiempo})$

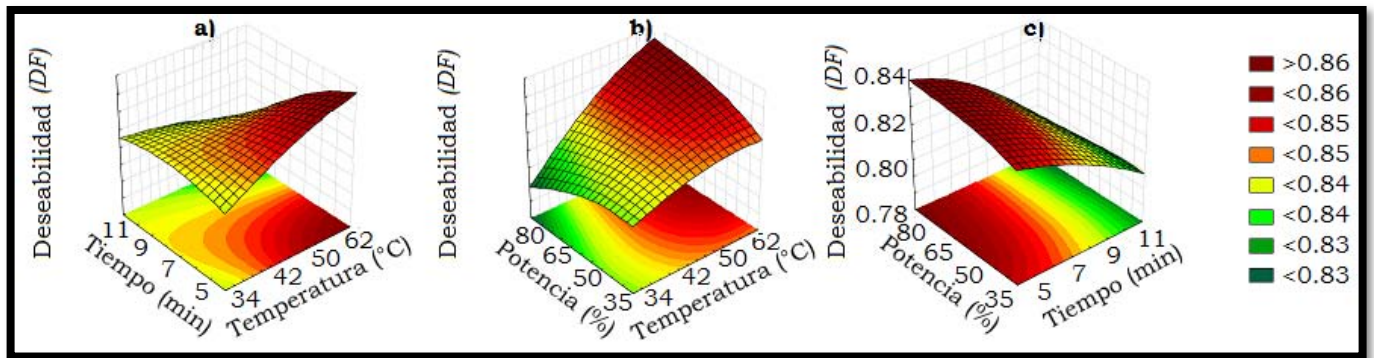


Figura 15. Diagramas de superficie de respuesta de 22 contaminantes orgánicos persistentes (COP) del diseño factorial 2^3 centrado, a) $DF = f(\text{tiempo, temperatura})$, b) $DF = f(\text{potencia, temperatura})$ y c) $DF = f(\text{potencia, tiempo})$

El comportamiento observado de las variables en los DSR y DGSR confirma lo discutido con respecto a las funciones individuales de deseabilidad (DF). Se observa claramente que el incremento en la magnitud de la temperatura y la potencia conlleva una elevación en los valores de deseabilidad, análogos a los porcentajes de recuperación. Un aumento en los tiempos de extracción disminuye los valores de DF . Es así que se seleccionaron las mejores condiciones para la extracción de 22 COP usando la celda de extracción a microescala asistida por ultrasonido mediante la información de la Figura 15. Para ello se eligió la combinación de condiciones que ofrecieron los valores más altos de DF (hasta 0.86) para todos los COP al mismo tiempo que fueron: 2

extracciones con 5 mL cada una de cloruro de metileno, a una potencia de ultrasonido de 80% (47 kHz), una temperatura de 60°C y un tiempo de extracción de 5 minutos.

6.4 Parámetros de validación del método analítico

6.4.1 Linealidad

Después de realizar el análisis de las curvas de calibración (instrumental y de método) y evaluar la variabilidad a través de la regresión, no se observó homocedasticidad de la varianza (F de Snedecor > 19 y prueba de Levene $p < 0.05$) por lo que se realizó la ponderación de las curvas para disminuir posibles sesgos en el cálculo de la concentración en las muestras. En la Tabla 10 se presentan los parámetros de regresión ponderados para los 22 analitos. En la Figura 16 se observan un par de ejemplos de las curvas de calibración.

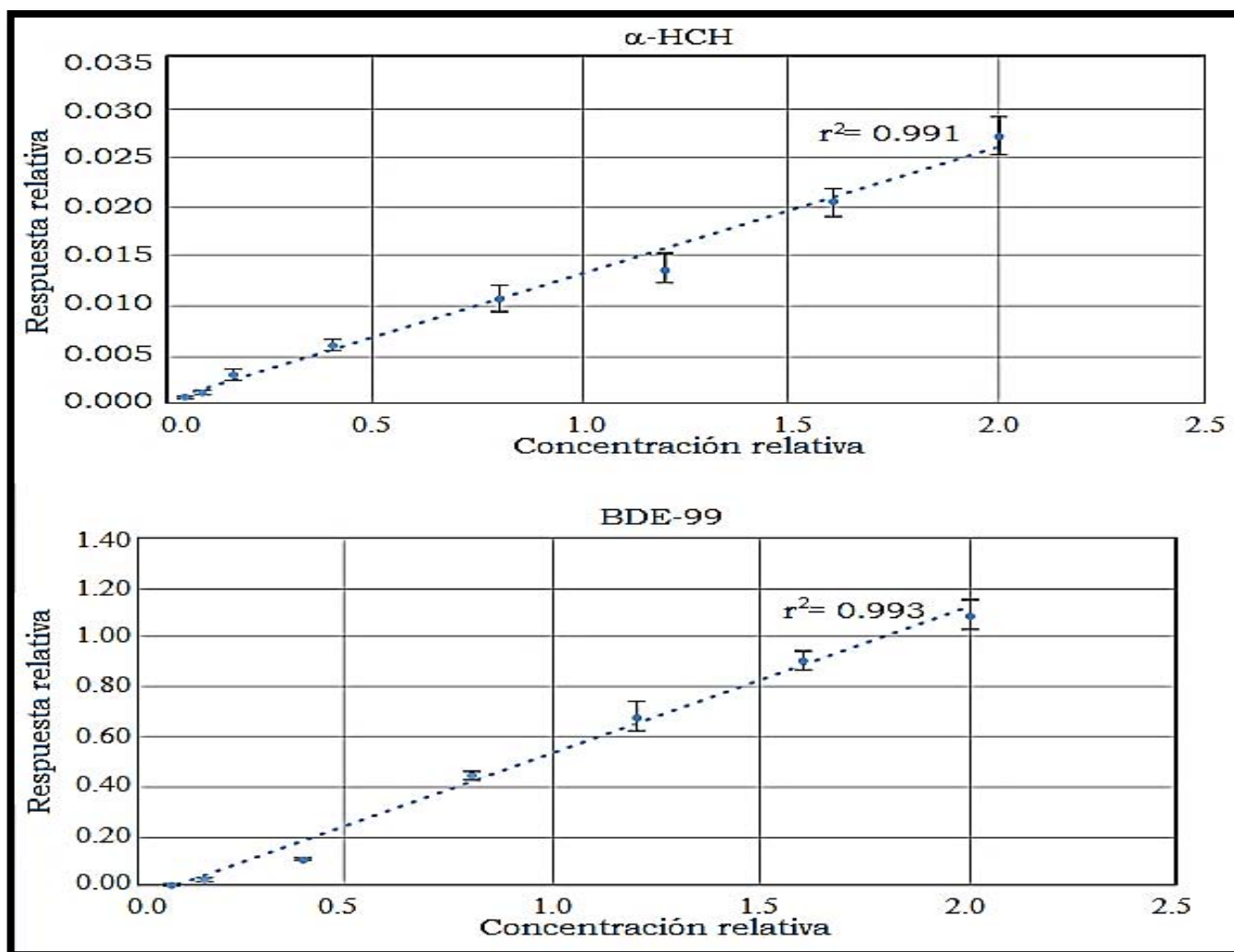


Figura 16. Ejemplos de las curvas de calibración del método para α -HCH y BDE-99

Tabla 10. Parámetros de regresión lineal ponderada (instrumental y de método) para 22 COP

Curva: Compuesto / Parámetros	Curva de calibración instrumental 1 – 50 pg μL^{-1}				Curva de calibración del método 0.5 – 26.9 pg m^{-3}			
	m_w	b_w	$S_{y/x}$	r^2	m_w	b_w	$S_{y/x}$	r^2
α -HCH	0.02	0.0010	2.42×10^{-4}	0.999	0.01	0.0003	2.77×10^{-4}	0.991
γ -HCH	0.01	0.0007	1.72×10^{-4}	0.999	0.01	0.0002	3.45×10^{-4}	0.991
β -HCH	0.01	0.0005	1.17×10^{-4}	0.999	0.01	0.0003	2.22×10^{-4}	0.992
Heptacloro	0.02	0.0009	2.88×10^{-4}	0.999	0.02	0.0003	3.68×10^{-4}	0.991
δ -HCH	0.01	0.0008	1.89×10^{-4}	0.999	0.01	0.0006	3.65×10^{-4}	0.992
Aldrín	0.03	0.0012	2.72×10^{-4}	0.999	0.02	0.0006	9.03×10^{-4}	0.991
Heptacloro epóxido	0.71	0.0316	5.76×10^{-3}	0.999	0.86	0.0240	1.84×10^{-2}	0.994
Endosulfán I	0.62	0.0216	6.91×10^{-3}	0.999	0.83	0.0248	1.30×10^{-2}	0.994
DDE	0.70	0.0234	4.35×10^{-3}	0.999	0.85	0.0754	5.72×10^{-2}	0.941
Dieldrín	0.51	0.0227	5.06×10^{-3}	0.999	0.68	0.0265	1.34×10^{-2}	0.996
Endrín	0.35	0.0379	1.42×10^{-2}	0.996	0.40	0.0319	6.48×10^{-3}	0.995
DDD	0.49	0.0085	3.19×10^{-3}	0.998	0.76	0.0110	1.18×10^{-2}	0.993
Endosulfán II	1.92	0.0394	2.19×10^{-2}	0.999	2.65	0.1156	6.75×10^{-2}	0.991
DDT	0.38	0.0154	5.14×10^{-3}	0.999	0.22	0.0092	2.79×10^{-3}	0.994
Endrín aldehído	0.61	0.0170	6.85×10^{-3}	0.999	0.70	0.0421	4.21×10^{-2}	0.953
Endosulfán sulfato	2.03	0.0900	2.49×10^{-3}	0.999	2.29	0.1357	8.93×10^{-2}	0.992
BDE-47	0.80	0.0059	6.33×10^{-3}	0.999	0.83	0.0103	1.03×10^{-2}	0.998
BDE-100	0.42	-0.0095	1.51×10^{-3}	0.994	0.42	-0.0179	1.55×10^{-2}	0.990
BDE-99	0.92	-0.0573	2.22×10^{-2}	0.994	0.54	-0.0309	1.22×10^{-2}	0.993
BDE-153	0.21	-0.0042	8.33×10^{-3}	0.991	0.15	-0.0047	4.85×10^{-3}	0.985
BDE-154	0.22	-0.0120	4.58×10^{-3}	0.992	0.23	-0.0555	2.12×10^{-2}	0.991
BDE-209	0.02	-0.0021	8.43×10^{-4}	0.993	0.07	-0.0195	9.36×10^{-4}	0.995

La linealidad fue evaluada con el estadístico “t” usando el coeficiente de correlación (r) y análisis de varianza a una confianza del 99%. Para todos los COP el comportamiento fue lineal ($t > t_{0.99} 3.14$ y análisis de varianza, $p < 0.01$), incluso para aquellos compuestos cuyo coeficiente de determinación de Pearson fue menor (*DDE* $r^2 = 0.94$, *endrín aldehído* $r^2 = 0.95$, *BDE-153* $r^2 = 0.98$).

6.4.2 Límites de detección y de cuantificación

Los límites de detección (*LOD*) y cuantificación (*LOQ*) fueron calculados como 3 y 10 veces la desviación estándar de las regresiones lineales ($S_{y/x}$). En el caso de los límites del método, estos fueron expresados en términos del volumen de aire promedio muestreado en las campañas (1875 m³). En la Tabla 11 se observan dichos parámetros y un ejemplo (α -HCH) del cálculo de los límites de detección instrumental (*IDL*) y del método (*MDL*) se muestran a continuación:

$$IDL_{\alpha-HCH} = \frac{3*[EI]*S_{\bar{x}}}{m_w} = \frac{3*[25 \text{ pg } \mu\text{L}^{-1}]*2.4E^{-4}}{0.02} = 1.1 \text{ pg } \mu\text{L}^{-1} \quad (19)$$

$$MDL_{\alpha-HCH} = \frac{3*[EI]*S_{y/x}}{m_w*V_{aire}} = \frac{3*[25 \text{ pg } \mu\text{L}^{-1}]*2.8E^{-4}*1000\mu\text{L}}{0.01*1875\text{m}^3} = 0.9 \text{ pg } \text{m}^3 \quad (20)$$

Los límites de detección del método se encontraron en el intervalo de 0.5 a 2.7 pg m⁻³ y los de cuantificación entre 1.7 y 9.0 pg m⁻³. Al compararlos con los límites instrumentales, estos últimos fueron mayores debido al efecto matriz. Aún cuando existió una contribución de la matriz a la respuesta de los analitos, este efecto se suprimió cuando se restó el contenido innato de COP en las muestras no fortificadas.

Los límites de detección y cuantificación fueron comparados con los de otros estudios similares. Aydín *et al.* (2007) [80] obtuvieron límites mayores a este estudio (1.6 – 30 pg m⁻³) empleando extracción asistida por ultrasonido con 75 mL de disolvente y 15 minutos de extracción.

Por otro lado, Li *et al.* (2014) [112] encontraron valores similares de los límites de detección (0.37 – 4.10 pg m⁻³) usando extracción asistida por microondas (45 mL de disolvente, 20 minutos). Finalmente, Beser *et al.* (2014) [78] reportaron valores menores de los límites de detección para *PBDEs* (0.063 – 0.210 pg m⁻³) usando 75 mL de disolvente, 2 minutos de extracción asistida por microondas y *GC-MS/MS*.

Tabla 11. Límites de detección y cuantificación instrumentales y del método para 22 COP empleando la celda de extracción a microescala asistida por ultrasonido

Curva:	Límites instrumentales		Límites del método	
Compuesto / Parámetros	IDL pg μL^{-1}	IQL pg μL^{-1}	MDL pg m^{-3}	MQL pg m^{-3}
α -HCH	1.1	3.6	0.9	2.9
γ -HCH	1.0	3.3	1.4	4.5
β -HCH	1.1	3.5	1.4	4.6
Heptacloro	0.9	3.1	0.9	3.0
δ -HCH	1.0	3.3	1.5	5.2
Aldrín	0.8	2.5	1.5	5.1
Heptacloro epóxido	0.6	2.0	0.9	2.9
Endosulfán I	0.8	2.8	0.6	2.1
4,4'-DDE	0.5	1.6	2.7	9.0
Dieldrín	0.7	2.5	0.8	2.7
Endrín	3.0	10.2	0.6	2.2
4,4'-DDD	0.5	1.6	0.6	2.1
Endosulfán II	0.9	2.8	1.0	3.4
4,4'-DDT	1.0	3.4	0.5	1.7
Endrín aldehído	0.8	2.8	2.4	8.1
Endosulfán sulfato	0.9	3.1	1.6	5.3
BDE-47	0.6	2.0	0.5	1.7
BDE-100	2.7	9.1	1.5	5.0
BDE-99	1.8	6.0	0.9	3.1
BDE-153	3.0	9.8	1.3	4.4
BDE-154	1.6	5.2	1.2	3.9
BDE-209	4.3	14.3	0.6	1.9

IDL, límite de detección instrumental; IQL, límite de cuantificación instrumental; MDL, límite de detección del método; MQL, límite de cuantificación del método

6.4.3 Efecto matriz

Otro efecto importante fue el factor de simetría, el cual fue nulo cuando se trató de disoluciones que contenían matriz y fue moderado cuando se dispuso de las disoluciones para determinar los parámetros instrumentales. La matriz contribuyó a la simetría de los picos cromatográficos. Una hipótesis que explica este fenómeno es que la matriz disminuye ligeramente la retención de los analitos, mientras que, en ausencia de ella, se produce un ligero desfase debido a una mayor interacción de los COP con la fase estacionaria de la columna. Un fragmento de cromatograma que muestra este fenómeno se observa en la Figura 17.

El efecto matriz se calculó como la diferencia entre los porcentajes de recuperación con respecto a un 100% de recobro, tal como describieron Beser *et al.* (2014) [78]. Su valor estuvo entre -7.5 y 20.9%, con excepción de 4,4'-DDT y heptacloro, cuyos efectos matrices fueron de 34.5 y 26.7% respectivamente, lo cual puede ser atribuible a la posible descomposición u oxidación a altas temperaturas de estos dos compuestos.

Este hallazgo resaltó la importancia de realizar la cuantificación empleando las curvas de calibración del método. La mayoría de los métodos descritos en la literatura emplean curvas de calibración instrumentales para realizar la cuantificación en muestras reales [113–116].

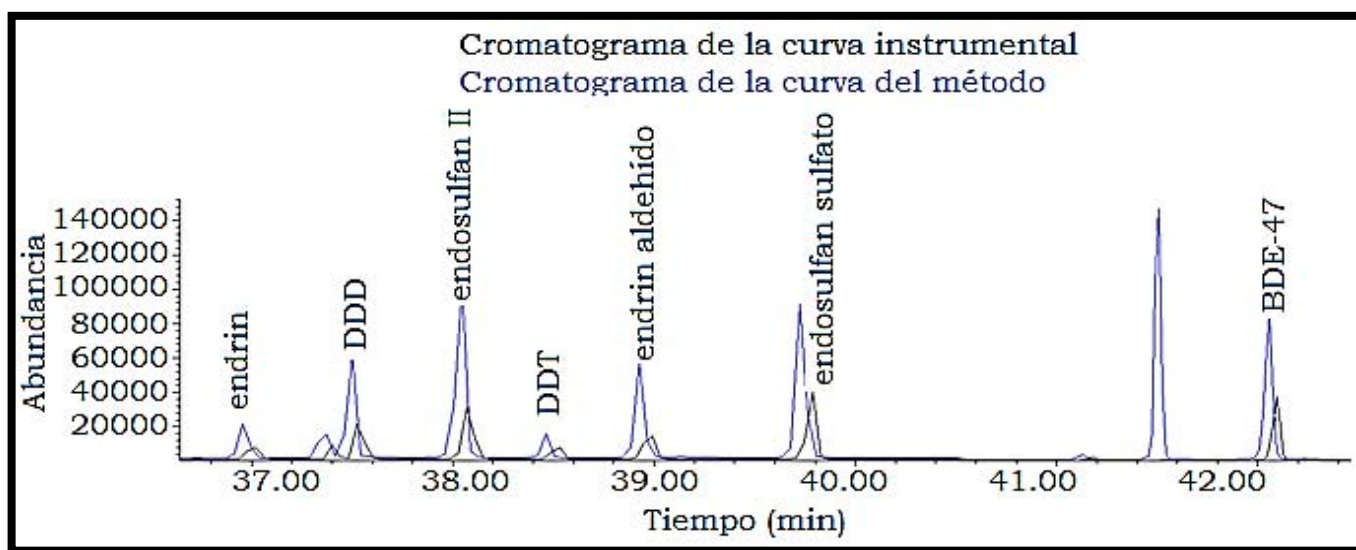


Figura 17. Efecto matriz sobre la respuesta y simetría de los picos cromatográficos

6.4.4 Eficiencia y precisión

La eficiencia y la precisión fueron calculadas por nivel de calibración en todo el intervalo de trabajo (0.5 a 26.9 pg m⁻³) y posteriormente se evaluó la dependencia del porcentaje de recuperación en función de la concentración. No se observó dependencia, ya que en todos los casos la pendiente fue igual a cero (análisis de varianza $p > 0.05$), excepto para α -HCH a concentraciones menores a 10 pg μL^{-1} y endosulfán sulfato en concentraciones menores a 4 pg μL^{-1} (ecuaciones 21 y 22 respectivamente). De manera que, para estos dos compuestos, la corrección de la concentración por recobro en niveles bajos de concentración requiere de un modelo lineal que se observa en la Tabla 12.

Para concentraciones de α -HCH entre 0.5 y 5.3 pg m⁻³:

$$\% \text{ de recuperación de } \alpha\text{-HCH} = 3.0 * [\alpha\text{-HCH}] + 61.3 \quad (21)$$

Para concentraciones de endosulfán sulfato entre 0.5 y 2.2 pg m⁻³:

$$\% \text{ de recuperación de endosulfán sulfato} = 1.2 * [\text{endosulfán sulfato}] + 100.1 \quad (22)$$

La eficiencia se expresó como el promedio de los porcentajes de recuperación en todo el intervalo de trabajo, mientras que la precisión se expresó como el coeficiente de variación de dicho promedio. La eficiencia y la precisión se encontraron en el intervalo de 65.5±2.3% (4,4'-DDT) y 107.5±3.0% (dieldrín) para OCl_s y de 79.1±6.5% (BDE-100) a 105.2±3.8% (BDE-47) para PBDEs. En la Tabla 12 se muestra la eficiencia del método para los COP.

La eficiencia de la celda de extracción a microescala asistida por ultrasonido (CEMAU) fue comparable a aquellas obtenidas con extracción asistida por ultrasonido (UAE, 75 mL, 15 min) reportadas por Aydin *et al.* (2007) [80] que fueron entre el 67 y 120% para OCl_s. En el caso de PBDEs, la CEMAU presentó recuperaciones similares a las descritas por Beser *et al.* (2014) [78] entre el 80 y 106% usando extracción asistida por microondas (MAE). Li *et al.* (2014) [112] también empleó MAE para el análisis de COP y encontraron eficiencias entre 74 y 112%.

En lo que se refiere a la precisión, la CEMAU fue muy precisa para 19 COP al observarse coeficientes de variación (CV) menores al 10% y aceptables para el resto (CV < 15%). La precisión obtenida fue similar a las alcanzadas con otros métodos descritos en la literatura como extracción en fase sólida y microondas (2 – 11%), UAE (< 6%) [80] y MAE (1 – 14%) [112].

Tabla 12. Porcentajes de eficiencia del método de análisis de COP mediante la celda de extracción a microescala asistida por ultrasonido en el intervalo de 0.5 a 26.9 pg m⁻³

#	Compuesto	Recuperación (%)	CV (%)
1	α-HCH *	82.7±11.8	14.2
2	γ-HCH	75.8±3.8	5.1
3	β-HCH	83.5±4.6	5.5
4	Heptacloro	73.3±4.0	5.4
5	δ-HCH	81.0±6.3	7.8
6	Aldrín	87.3±10.3	11.9
7	Heptacloro epóxido	104.4±7.1	6.9
8	Endosulfán I	106.2±2.5	2.4
9	4,4´-DDE	98.9±10.2	10.4
10	Dieldrín	107.5±3.0	2.8
11	Endrín	102.1±10.0	9.8
12	4,4´-DDD	104.0±2.9	2.8
13	Endosulfán II	105.1±3.7	3.5
14	4,4´-DDT	65.5±2.3	3.5
15	Endrín aldehído	103.7±4.4	4.2
16	Endosulfán sulfato *	105.0±3.9	3.7
17	BDE-47	105.2±3.8	3.6
18	BDE-100	79.1±6.5	8.2
19	BDE-99	81.6±3.3	4.0
20	BDE-153	83.5±3.0	3.6
21	BDE-154	85.5±2.4	2.8
22	BDE-209	104.3±6.7	6.4

* Presentó dependencia del porcentaje de recuperación con la concentración, mostrado en las ecuaciones 21 y 22.

6.4.5 Exactitud del método

La exactitud se determinó mediante la extracción de un material de referencia certificado (SRM 2787, National Institute of Standards and Technology, Estados Unidos) de material particulado atmosférico de diámetro menor a 10 μm (PM₁₀) colectado en la República Checa durante 2005 [117]. Los valores de referencia certificados de COP están descritos en la Tabla 13 junto con los valores determinados con la metodología propuesta en este trabajo empleando las condiciones de extracción optimizadas.

Tabla 13. Exactitud del método en términos de sesgo en porcentaje

Contaminante	Concentración de referencia SRM2787 ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Concentración determinada con la CEMAU ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Exactitud (sesgo, %)
**BDE-99	5.83 \pm 0.73	5.78 \pm 0.50	- 0.8
**BDE-209	169 \pm 30	137.5 \pm 0.90	- 18.7
*BDE-47	9.5 \pm 1.5	10.2 \pm 0.08	+ 6.9
*BDE-100	2.19 \pm 0.34	2.38 \pm 0.02	+ 8.6
*BDE-153	1.52 \pm 0.27	n. c.	n. c.
*BDE-154	0.88 \pm 0.20	n. c.	n. c.

n. c., no calculada

La exactitud en términos de sesgo se encontró entre -18.7 y 8.6% para los *PBDEs*. Como el material de referencia SRM 2787 no contenía *OCl*s, se realizó la comparación de las eficiencias entre la CEMAU y la extracción por Soxhlet (reflujo de cloruro de metileno, 24 horas a 4 ciclos por hora). Los resultados se muestran en la Tabla 14. Los porcentajes de recuperación del Soxhlet se encontraron entre 63.8 \pm 18.2% y 133 \pm 26.6 % para *OCl*s y entre 67.7 \pm 2.6 y 134.00 \pm 10.6% para *PBDEs*.

La CEMAU mostró mejores eficiencias y menor variación que la extracción por Soxhlet. Estos resultados fueron debidos al sistema en línea de la CEMAU comparado con las múltiples transferencias y evaporación con evaporador rotatorio al vacío requerida en la extracción con Soxhlet. La CEMAU demostró ser un sistema eficiente, repetible y exacto para la determinación de COP en material particulado atmosférico, disminuyendo el consumo de disolvente hasta 30 veces y el tiempo de extracción de

varias horas (> 18 h) a solamente 10 minutos, sin la necesidad de pasos de manipulación de las muestras en procesos como la filtración y la evaporación.

Tabla 14. Eficiencia de la CEMAU comparados con la eficiencia en la extracción por Soxhlet de 22 COP

No.	Compuesto	CEMAU 80%, 5 min, 60°C		Soxhlet (3-4 ciclos/h, 24 h)	
		Recuperación (%)	Desviación estándar (%)	Recuperación (%)	Desviación estándar (%)
1	α -HCH	82.7	11.8	82.6	9.6
2	γ -HCH	75.8	3.8	84.2	8.9
3	β -HCH	83.5	4.6	133.1	35.4
4	Heptacloro	73.3	4	83.9	4.7
5	δ -HCH	81.0	6.3	77.2	5.6
6	Aldrín	87.3	10.3	83.8	6.3
7	Heptacloro epóxido	104.4	7.1	83.9	21.8
8	Endosulfán I	106.2	2.5	85.3	17.2
9	4,4'-DDE	98.9	10.2	89.3	10.4
10	Dieldrín	107.5	3	84.7	6.0
11	Endrín	102.1	10	91.2	20.0
12	4,4'-DDD	104.0	2.9	79.8	15.2
13	Endosulfán II	105.1	3.7	68.1	6.3
14	4,4'-DDT	65.5	2.3	88.7	14.3
15	Endrín aldehído	103.7	4.4	91.7	13.0
16	Endosulfn sulfato	105.0	3.9	96.2	22.2
17	BDE-47	105.2	3.8	109.8	4.4
18	BDE-100	79.1	6.5	85.8	9.4
19	BDE-99	81.6	3.3	134.0	14.2
20	BDE-153	83.5	3	73.5	9.3
21	BDE-154	85.5	2.4	67.7	1.8
22	BDE-209	104.3	6.7	65.8	5.4

6.5 Comportamiento del material particulado atmosférico y la materia orgánica extraíble

Se aplicó el método de la CEMAU bajo las mejores condiciones validadas y realizadas con las muestras de material particulado atmosférico ($PM_{2.5}$ y PM_{10}) colectadas simultáneamente en 5 sitios del Área Metropolitana de la Ciudad de México (AMCM) durante 8 meses desde abril de 2013 hasta febrero de 2015 ($n = 190$). Sólo se cuenta con una muestra por cada fecha y sitio de muestreo; sin embargo, como se demostró en la sección 6.1, la colecta de material particulado atmosférico fue homogénea y reproducible.

A este respecto, Cessna *et al.* (2000) [99] demostraron que existe una reproducibilidad mayor al 92% en la colecta de material particulado atmosférico empleando muestreadores de altos volúmenes; mientras que Dobson *et al.* (2006) [118] determinaron que la eficiencia de adsorción de plaguicidas en filtros es la adecuada para la estimación de la concentración en el material particulado mientras que para la fase gaseosa del aerosol se recomienda el uso de resinas en lugar de espumas de poliuretano.

Las partículas atmosféricas de diámetro menor a $2.5 \mu m$ son consideradas contaminantes que impactan directamente en la salud ya que su tamaño permite que lleguen al interior de los pulmones. La NOM-025-SSA1-2014 [12] establece un límite diario de $45 \mu g m^{-3}$ y anual de $12 \mu g m^{-3}$ en la concentración de $PM_{2.5}$ para efectos de protección a la salud humana mientras que los correspondientes límites para PM_{10} son $75 \mu g m^{-3}$ diariamente y $40 \mu g m^{-3}$ anualmente.

Por otro lado, la composición orgánica de las partículas contiene sustancias con efectos adversos a la salud, entre ellas los COP. La materia orgánica extraíble (MOE) es un parámetro de la cantidad de sustancias orgánicas que fueron removidas del material particulado mediante el método de la CEMAU.

Se analizaron la variación espacial y temporal de dos formas. La primera considera el comportamiento de partículas y MOE en las dos campañas de muestreo ($PM_{2.5}$ y PM_{10}) durante todo el periodo de colecta (3 meses para $PM_{2.5}$ y 5 meses para PM_{10}). Este

análisis permite observar de una manera general el comportamiento espacial y temporal por separado de las variables $PM_{2.5}$, PM_{10} y la correspondiente concentración de MOE.

La segunda forma fue considerando las variaciones espacio-temporales mensuales tal como se muestra en la Figura 18. En este caso el análisis es más específico ya que muestra los cambios de concentración de partículas y su correspondiente MOE entre los sitios y por mes de muestreo.

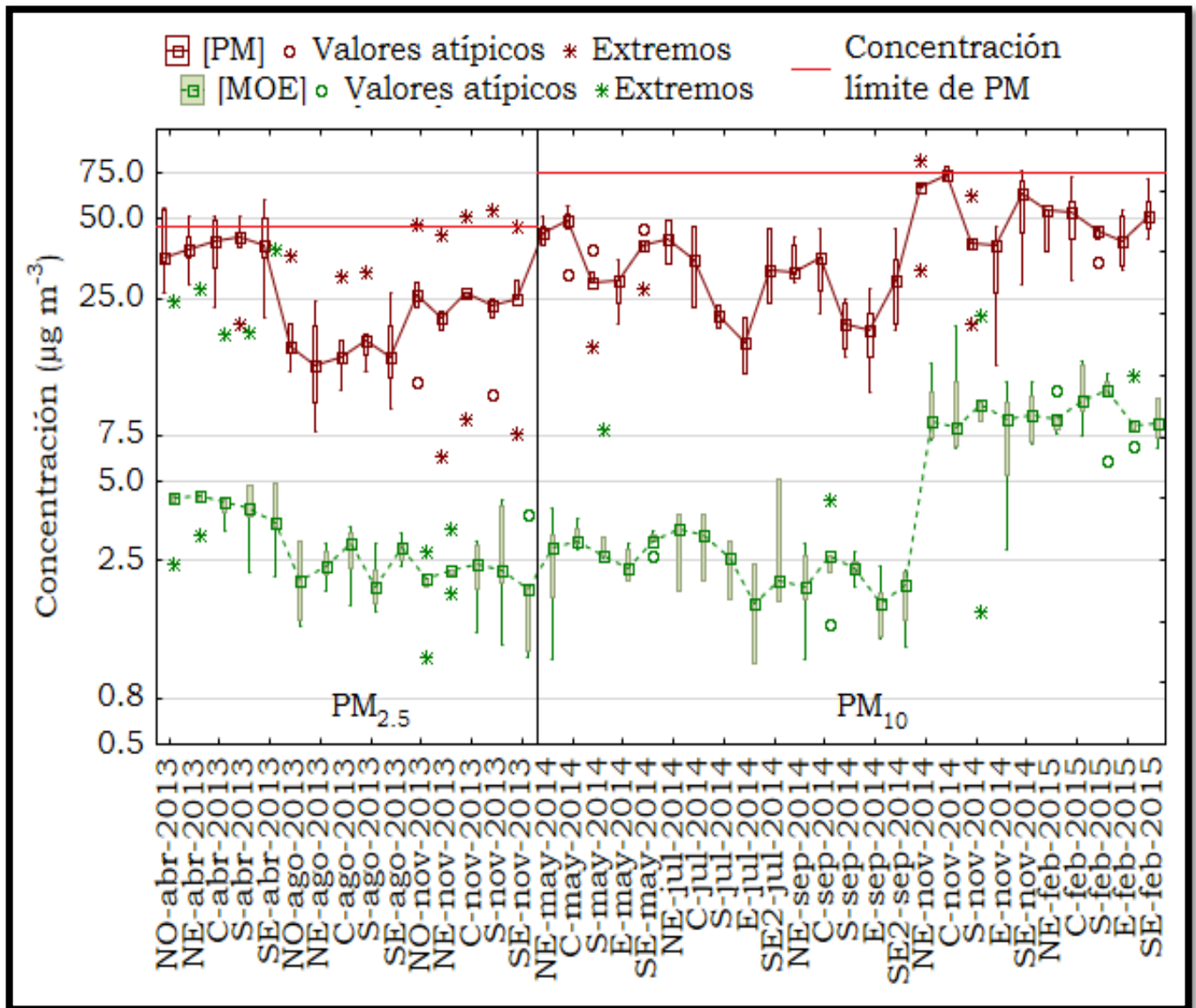


Figura 18. Distribución espacio – temporal del material particulado atmosférico en el AMCM (n = 190) en escala logarítmica

6.5.1 Análisis espacial y temporal de la concentración de $PM_{2.5}$ y su MOE

La concentración de $PM_{2.5}$ se encontró por debajo del límite diario permisible establecido por la la NOM-025-SSA1-2014 ($45 \mu\text{g m}^{-3}$) [12] durante casi todo 2013. Los valores atípicos y extremos se hallaron el día 16 de abril de 2013 así como el 30 de noviembre del mismo año en todos los sitios, resultados que coinciden con los días de precontingencia ambiental, de acuerdo con la Comisión Ambiental Metropolitana en el Área Metropolitana de la Ciudad de México [119].

Durante toda la campaña de muestreo de 2013, el comportamiento espacial de la concentración de $PM_{2.5}$ fue homogéneo (análisis múltiple por rangos, $p > 0.05$), al igual que la concentración de MOE (análisis múltiple por rangos, $p = 1$). Mientras que, el comportamiento temporal tanto de $PM_{2.5}$ como de la MOE mostraron que la mediana de concentración durante abril (secas calientes) fue mayor que en agosto (lluvias) y noviembre (secas frías). Estas dos últimas tuvieron la misma concentración ($p > 0.05$).

Considerando el comportamiento espacio – temporal por sitio de $PM_{2.5}$ y su MOE se halló lo siguiente:

- En el noroeste (Tlalnepantla, TLA) no hubo diferencias significativas entre la concentración de $PM_{2.5}$ durante las tres temporadas ($p > 0.07$). La MOE fue significativamente menor en la época de secas frías (noviembre) que en la de secas calientes (abril, $p = 0.04$) y fue homogénea con la de lluvias (agosto, $p = 1$). La concentración mediana de MOE entre secas calientes (abril) y lluvias (agosto) también fue estadísticamente igual ($p = 0.08$).
- En el noreste (San Agustín, SAG) la temporada de lluvias (agosto) tuvo una concentración de $PM_{2.5}$ significativamente menor que la temporada de secas calientes (abril, $p = 0.04$), pero de igual magnitud que la temporada de secas frías (noviembre, $p = 1$). Entre las temporadas de secas (abril y noviembre) no hubo diferencia significativa ($p = 0.21$). Por su parte la concentración de MOE fue estadísticamente mayor en la época de secas calientes (abril) que las otras dos temporadas (agosto y noviembre, $p < 0.02$) y fue igual entre las temporadas de lluvias (agosto) y secas frías (noviembre, $p = 1$).

- En el centro de la ciudad (Merced, MER) la concentración de $PM_{2.5}$ fue temporalmente homogénea ($p > 0.07$). La concentración de MOE fue significativamente menor en secas frías (noviembre) que en la de secas calientes (abril, $p = 0.01$), mientras que la MOE en la temporada de lluvias (agosto) no tuvo diferencias con las de secas (abril y noviembre, $p > 0.08$).
- En el sur (Coyoacán, COY) las concentraciones de $PM_{2.5}$ y de MOE no fueron estadísticamente diferentes entre las tres temporadas ($p > 0.07$).
- En el sureste (Iztapalapa, IZT) se observó el mismo comportamiento temporal que en el noreste donde la concentración de $PM_{2.5}$ en la temporada de lluvias (agosto) fue significativamente menor que en la de secas calientes (abril, $p = 0.04$), pero homogénea con la temporada de secas frías (noviembre, $p = 0.77$) y entre las temporadas de secas (abril y noviembre, $p = 0.54$). La MOE por su parte fue estadísticamente menor en secas frías (noviembre) que en secas calientes (abril, $p = 0.04$) y en lluvias (agosto) fue homogénea con las temporadas de secas (abril y noviembre, $p > 0.68$).

La contribución de la MOE en la composición de las $PM_{2.5}$ colectadas en 2013 mostró una variación entre 5% ($1.1 \mu\text{g m}^{-3}$) y 64% ($38.4 \mu\text{g m}^{-3}$), con una mediana anual del 11%. La cantidad de MOE con respecto a la concentración de $PM_{2.5}$ no mostró alguna tendencia, es decir fue constante estadísticamente ($p > 0.05$). Este resultado es importante ya que, aunque las partículas sean depuradas por agentes meteorológicos como el viento o la lluvia, la materia orgánica permanece sin variación.

6.5.2 Análisis espacial y temporal de PM_{10} y su MOE

La concentración de PM_{10} se encontró en un promedio de $39 \mu\text{g m}^{-3}$, por lo que no se rebasó el límite anual que marca la NOM-025-SSA1-2014 de $40 \mu\text{g m}^{-3}$. El intervalo de concentración en el periodo de muestreo varió entre 11 y $84 \mu\text{g m}^{-3}$ y fue en noviembre cuando se encontraron algunos días donde se rebasó el límite diario de la NOM-025-SSA1-2014 ($75 \mu\text{g m}^{-3}$ diario). No se observaron diferencias estadísticamente significativas entre las medianas de concentración mensual de mayo de 2014 a febrero de 2015, con excepción de los meses de secas frías (noviembre y febrero) que tuvieron una concentración mayor que los de lluvias (julio y septiembre).

Con respecto a la variación espacio-temporal en cada sitio se observó lo siguiente:

- En el noroeste del Área Metropolitana de la Ciudad de México (Tlalnepantla), la concentración fue significativamente mayor en noviembre comparada con el mes de septiembre de 2014 ($p = 0.03$).
- En el sur (Coyoacán) y en el este (Montecillo) del Área Metropolitana de la Ciudad de México, la concentración fue estadísticamente mayor en febrero de 2015 comparada con septiembre de 2014 ($p = 0.02$ y 0.04 , respectivamente).
- En mayo de 2014 la Merced (centro) mostró una concentración significativamente mayor ($p = 0.03$) que la de Montecillo (este).

El análisis estadístico mediante comparación múltiple por rangos mostró que existe una concentración temporalmente homogénea en la MOE de PM_{10} , pues no se hallaron diferencias significativas en las medianas de concentración ($p > 0.25$), con excepción de la comparación entre los meses de secas frías (noviembre y febrero) cuya concentración fue mayor que en los meses de lluvias (julio y septiembre) y secas calientes (mayo).

Espacialmente sólo se observó que durante febrero de 2015 la concentración de MOE en el centro y sur de la ciudad fue mayor que en el este en el mes de septiembre. La concentración de MOE estuvo en el intervalo de 0.5 a $7.9 \mu\text{g m}^{-3}$. La concentración mediana en el periodo de mayo de 2014 a febrero de 2015 fue de $2.6 \mu\text{g m}^{-3}$ mientras que el valor promedio fue de $2.8 \mu\text{g m}^{-3}$. La fracción orgánica extraíble en porcentaje de las PM_{10} se encontró en el intervalo del 3% al 27% con una mediana del 7% y un promedio del 8%.

De mayo de 2014 a febrero de 2015, la concentración de la MOE se comportó de igual forma que las PM_{10} . A diferencia de lo que ocurrió con las $PM_{2.5}$, en las partículas gruesas, la materia orgánica asociada a ellas sí parece depurarse con la acción del viento y la lluvia.

6.6 Concentración de contaminantes orgánicos persistentes en el material particulado atmosférico del Área Metropolitana de la Ciudad de México

El método validado fue aplicado en muestras de $PM_{2.5}$ y PM_{10} colectadas en la Área Metropolitana de la Ciudad de México. En la Figura 19 se aprecia el cromatograma de una muestra como ejemplo.

Un ejemplo del cálculo de concentración se presenta a continuación:

$$\begin{aligned}
 [\text{Aldrín}_{5\text{May}2014}^{\text{MON}}] &= \frac{1.2 * 2 * V_{\text{aforo}} * [EI] * (A_r - b)}{m * V_{\text{aire}}} \\
 &= \frac{1.2 * 2 * 1000 \mu\text{L} * [25 \text{ pg } \mu\text{L}^{-1}] * (6.22\text{E}^{-3} - 6.18\text{E}^{-4})}{0.024 * 1793.9\text{m}^3} = 7.88 \text{ pg m}^{-3}
 \end{aligned}$$

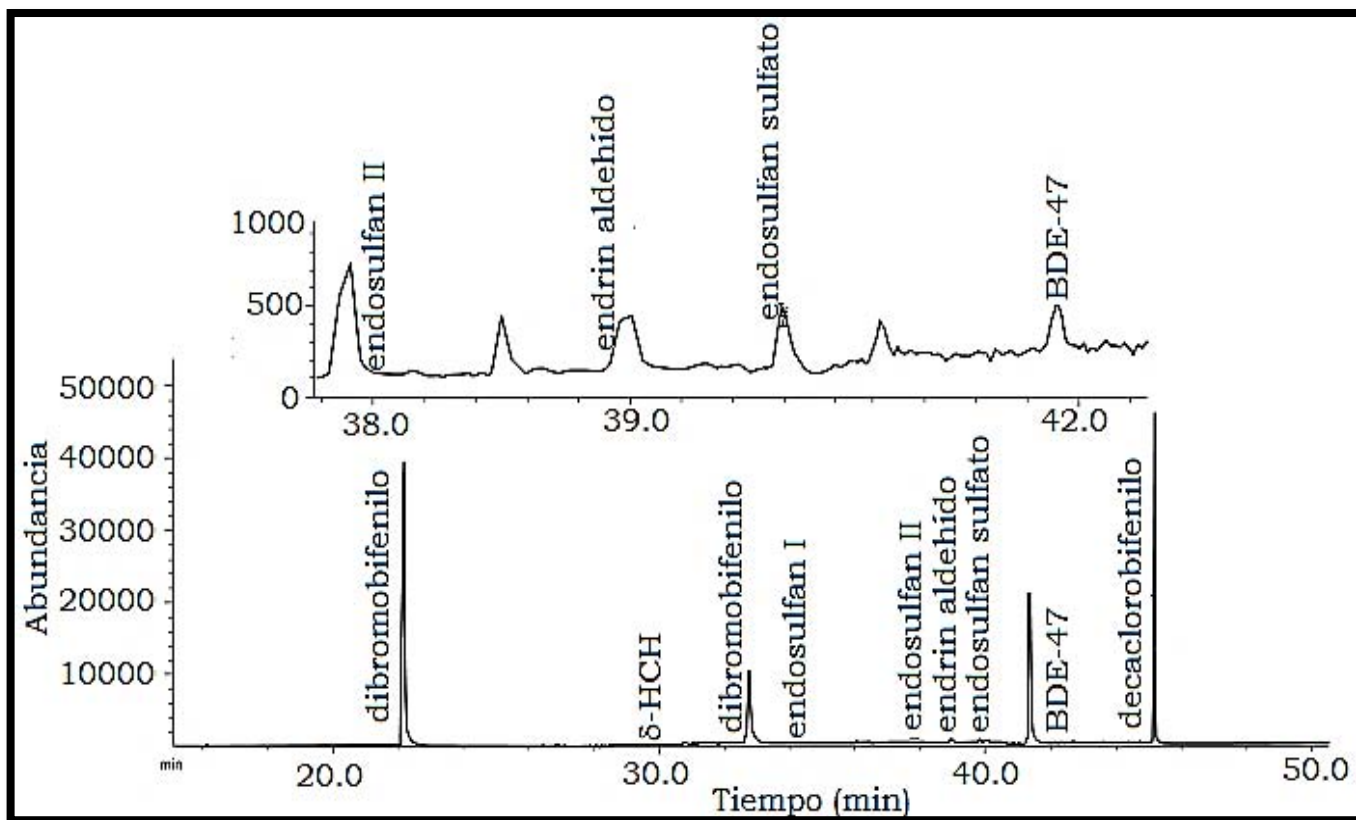


Figura 19. Cromatograma de una muestra de $PM_{2.5}$ del suroeste del Área Metropolitana de la Ciudad de México (Coyoacán) del 12 de noviembre de 2013

Durante 2013 en $PM_{2.5}$ se encontraron 13 plaguicidas organoclorados y 5 retardantes de combustión bromados, mientras que en la campaña de muestreo de PM_{10} durante 2014 y 2015 se hallaron 15 plaguicidas organoclorados y 6 éteres bifenilos polibromados. En la Tabla 15 se muestran los intervalos de concentración determinados.

Las concentraciones por campaña de muestreo fueron más elevadas en las de PM_{10} que las de $PM_{2.5}$. Debe considerarse que la campaña de PM_{10} tuvo un mes y medio más de colecta de partículas y que la distribución de contaminantes tiende a presentarse en mayor proporción en las partículas gruesas, como sugirieron Becker *et al.* (2009) [120].

En $PM_{2.5}$ la concentración de *OCl* estuvo en el intervalo de 0.1 a 7.5 pg m^{-3} y los *PBDE* desde 0.3 y hasta 7.9 pg m^{-3} . Los compuestos endosulfán I, endosulfán II, endosulfán sulfato, BDE-47 y BDE-99 fueron detectados en todos los sitios y fechas de muestreo. Por otra parte, los COP determinados en PM_{10} se encontraron entre 0.3 y 11.2 pg m^{-3} para *OCl* y entre 0.3 y 36.9 pg m^{-3} para *PBDEs*; nuevamente endosulfán, sus derivados, así como los *PBDEs* 47 y 99 fueron los compuestos más encontrados.

Una diferencia marcada entre las mediciones en $PM_{2.5}$ y PM_{10} fue la presencia de dieldrín de forma puntual en $PM_{2.5}$ y mayoritariamente en la campaña de PM_{10} . Este resultado puede ser atribuido al origen de las partículas, ya que mientras las $PM_{2.5}$ son en su mayoría formadas por procesos de tipo secundario, las PM_{10} provienen de resuspensión del suelo, lo cual es un reflejo de la distribución de dieldrín entre los diferentes tipos de partículas.

Coscollà *et al.* (2014) [121] demostraron que, aunque hay una mayor fracción orgánica en partículas finas como las $PM_{2.5}$ la distribución de COP puede estar más correlacionada con partículas gruesas como las PM_{10} debido al efecto de parámetros meteorológicos como la temperatura y la velocidad del viento, así como la contaminación del suelo.

Tabla 15. Intervalos de concentración de COP en $PM_{2.5}$ y PM_{10} en la Área Metropolitana de la Ciudad de México durante las campañas de muestreo de 2013 a febrero de 2015

Compuesto	$PM_{2.5}$ (abril, agosto y noviembre de 2013)			PM_{10} (mayo, julio, septiembre, noviembre de 2014 y febrero de 2015)		
	Concentración (pg m ⁻³) min - max	Promedio (pg m ⁻³)	Suma (pg m ⁻³)	Concentración (pg m ⁻³) min - max	Promedio (pg m ⁻³)	Suma (pg m ⁻³)
α -HCH	n. d.	n. d.	n. d.	1.9	1.9	1.9
γ -HCH	0.5	0.5	0.5	5.7	5.7	5.7
heptacloro	7.5	7.5	7.5	11.2	11.2	11.2
δ -HCH	0.1 – 2.1	1.2	9.4	1.0 – 34.6	9.7	396.2
heptacloro epóxido	0.7	0.7	0.7	11.1	11.1	11.1
Endosulfán I	0.8 – 2.3	0.9	68.9	0.9 – 10.2	1.9	217.5
4,4'-DDE	2.1 – 6.9	2.9	80.4	1.7 – 5.4	2.8	99.6
Dieldrín	1.0 – 1.2	1.1	2.2	0.1 – 3.9	1.8	77.6
Endrín	2.5	2.5	2.5	2.3	2.3	2.3
4,4'-DDD	0.5	0.5	0.5	n. d.	n. d.	n. d.
Endosulfán II	1.2 – 3.3	1.4	101.9	1.3 – 15.1	2.8	319.5
4,4'-DDT	n. d.	n. d.	n. d.	1.0 – 3.0	2.5	7.4
Endrín aldehído	1.7 – 2.1	1.9	71.2	1.7 – 2.0	1.9	44.9
Endosulfán sulfato	1.8 – 4.6	1.9	142.0	1.8 – 20.9	4.0	442.5
Σ OCls	3.8 – 17.1	6.6	488.6	4.0 – 84.9	14.5	1655.8
BDE-47	0.3 – 1.0	0.4	26.1	0.2 – 3.4	0.7	73.4
BDE-100	1.3 – 1.5	1.4	51.9	1.4 – 6.1	3.6	71.3
BDE-99	1.8 – 4.6	1.9	142.3	1.8 – 9.9	4.0	389.2
BDE-153	1.0 – 1.3	1.1	15.5	1.3 – 6.2	2.7	10.8
BDE-154	2.3 – 2.6	2.5	37.1	2.6 – 3.9	3.1	12.2
BDE-209	n. d.	n. d.	n. d.	14.4 – 36.9	25.6	51.3
Σ PBDEs	0.4 – 7.9	3.9	288.9	0.3 – 46.9	3.1	608.3

La presencia de forma reiterada de endosulfán I, II y endosulfán sulfato, así como de *BDE-47* y *BDE-99*, puede indicar que la emisión de estos contaminantes es continua o bien, que se trata de una concentración de fondo residente en el Área Metropolitana de la Ciudad de México. Becker *et al.* (2009) [120] describieron mediante modelaciones que endosulfán y sus derivados están distribuidos globalmente debido a su persistencia y transporte de largo alcance, inclusive más que sustancias con estructura y propiedades similares como dieldrín y heptacloro. Este fenómeno puede explicar lo observado en el AMCM. En la Figura 20 se muestran las reacciones de degradación de algunos plaguicidas organoclorados [109,122].

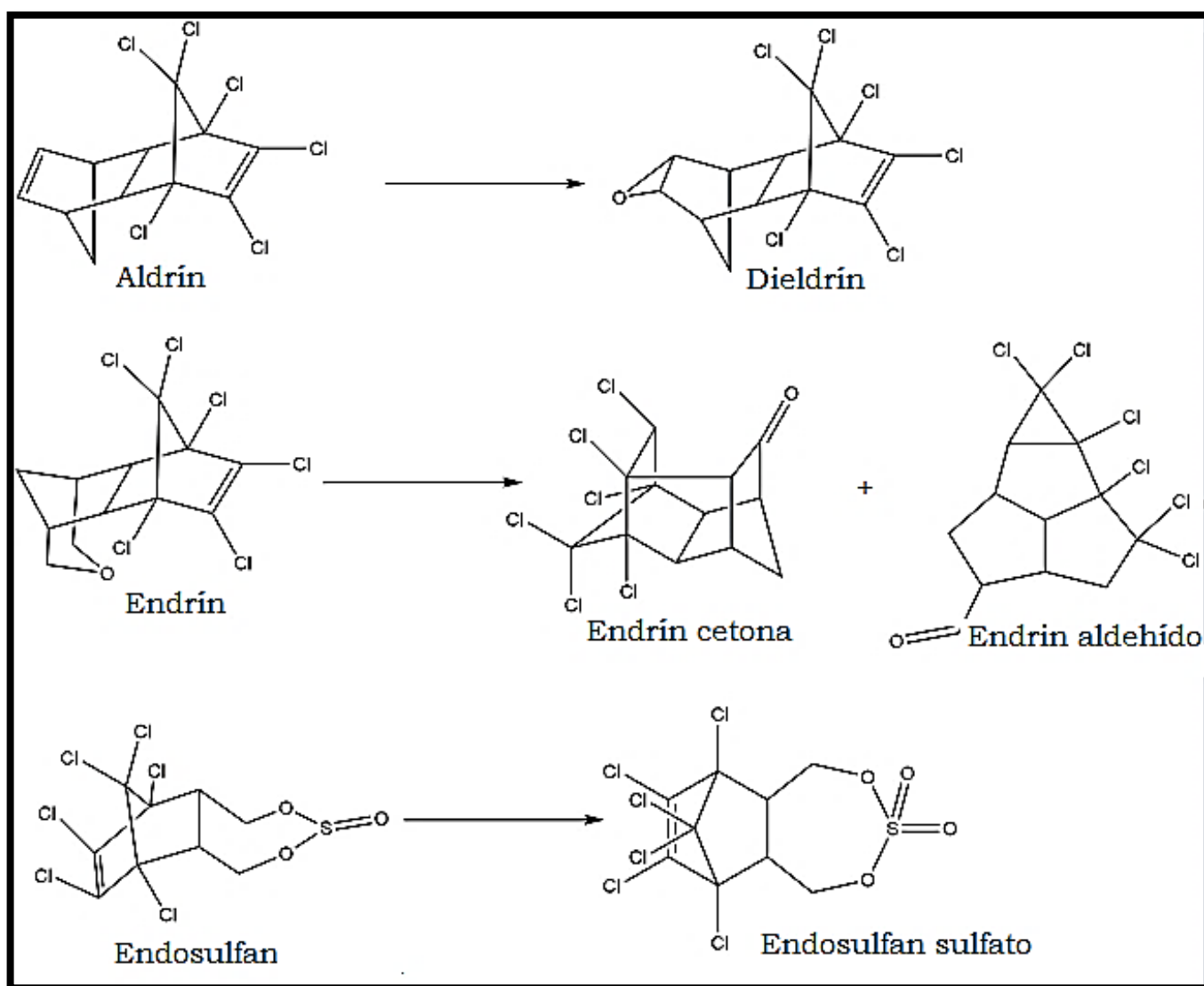


Figura 20. Reacciones de degradación de aldrín, endrín y endosulfán

En cuanto a los *PBDEs*, no se detectaron a los compuestos más pesados, indicando que talvez en México no ha habido comercialización de productos cuya protección térmica use las mezclas comerciales *OctaBDE* y *DecaBDE*, sino solamente *PentaBDE* cuyos componentes principales son *BDE-47*, *BDE-99* y *BDE-100* [123].

En este trabajo se encontró que la mayoría de los COP detectados fueron productos de degradación de los plaguicidas comerciales, sugiriendo que no ha habido un uso reciente y su presencia pudiera ser debida al transporte y persistencia de los mismos.

En la Tabla 16 se comparan las concentraciones de COP determinadas en material particulado atmosférico urbano en otros países. Los intervalos de concentración de COP encontrados en este trabajo fueron menores a los hallados en Europa, Asia y Estados Unidos con excepción de China y Dinamarca donde la concentración fue similar. España fue el sitio que tuvo una concentración menor que la del resto de los sitios, inclusive comparándolo con este trabajo.

Una posible explicación a este comportamiento puede ser debida al fenómeno conocido como “destilación global” [28] el cual describe que la concentración de COP es mayor en regiones más frías del globo terrestre debido al transporte y los continuos equilibrios entre las fase gaseosa y condensada de los contaminantes.

Este proceso no sólo explica las diferencias de concentración latitudinales; sino que explica por qué los estudios de COP en material particulado muestran concentraciones generalmente de un orden de magnitud más bajas que aquellos trabajos de COP en fase gaseosa.

Un claro ejemplo de esto se observa la comparar los estudios en México de Alegria *et al.* (2006, 2008) [62,124], Wong (2008, 2009) [61,64] y Bohlin (2008) [63]. En todos ellos se realizó la medición de COP en muestreadores pasivos (fase gaseosa del aerosol atmosférico) y la concentración estuvo al menos un orden magnitud más elevada que las de este estudio sobre material particulado.

Tabla 16. Concentración de COP en material particulado atmosférico en diferentes sitios alrededor del mundo

Sitio	Concentración pg m^{-3}	Referencia
Elche, España	<i>BDE-47</i> 0.063 – 0.112 <i>BDE-99</i> 0.107 – 0.212	Beser <i>et al.</i> (2014). [78]
Nuuk, Dinamarca	<i>DDT</i> n. d. DDE n. d. – 5.01 Dieldrín n. d. – 4.30 Endosulfán n. d. – 10.25; Heptacloro epóxido 0.33 – 2.74 α -HCH 10.3 – 66.4 γ -HCH 1.87 – 11.42	Bossi <i>et al.</i> (2008). [100]
Yuen, Hong Kong Guiyu, China	Σ <i>PBDEs</i> 21.5 ng m^{-3} Σ <i>PBDEs</i> 16.6 ng m^{-3}	Deng <i>et al.</i> (2007). [125]
Chaouh, China	<i>PBDEs</i> urbano 3.5 – 201.1, mediana 0.4 – 6.5 <i>PBDEs</i> rural 2.2 – 72.0, mediana 0.4 – 5.1	He <i>et al.</i> (2014). [126]
Chicago, Estados Unidos	<i>PBDEs</i> 100 \pm 35 (promedio); 980 (suma)	Hoh <i>et al.</i> (2005). [115]
Toronto, Canadá	<i>PBDEs</i> 0.47 – 110; promedio 43 \pm 42	Melymuk <i>et al.</i> (2012). [127]
Izmir, Turquía	Σ <i>PBDEs</i> industrial 116 \pm 85; Σ <i>PBDEs</i> urbano 80 \pm 64	Odabasi <i>et al.</i> (2015). [66]
Tours, Francia	HCHs 10 – 778; DDE 18.3 – 384 <i>DDT</i> 131 \pm 52.8	Coscollà <i>et al.</i> (2010). [128]
AMCM, México	<i>OCls</i> 3.8 – 17.1; promedio 6.6 \pm 2.5; suma 488.6 <i>PBDEs</i> 0.4 – 7.9; promedio 3.9 \pm 1.8; suma 288.9	Este trabajo

6.7 Variación espacial y temporal de los contaminantes orgánicos persistentes en el Área Metropolitana de la Ciudad de México

6.7.1 Variación temporal de contaminantes orgánicos persistentes

En $PM_{2.5}$ algunos COP no estuvieron presentes en la temporada de lluvias (agosto), tal es el caso de 4,4'-DDE, BDE-153 y BDE-154. Algunos otros como γ -HCH, heptacloro, δ -HCH, dieldrín, endrín, 4,4'-DDD y 4,4'-DDT fueron encontrados en fechas puntuales, mientras que el resto de compuestos fueron determinados en prácticamente todo el periodo de muestreo. En PM_{10} endrín aldehído y 4,4'-DDE fueron detectados en la primera mitad de la campaña de muestreo (de mayo a mediados de septiembre) mientras que dieldrín y δ -HCH fueron hallados en la segunda mitad de la colecta de partículas (de septiembre a febrero). En este caso α -HCH, γ -HCH, heptacloro, aldrín, 4,4'-DDT y los BDEs 153, 154 y 209 se determinaron en fechas puntuales. Nuevamente, tal como ocurrió con las $PM_{2.5}$, endosulfanes I, II y sulfato, así como los BDEs 47, 99 y 100 fueron los compuestos más encontrados. En la Figura 21 se observan dos ejemplos que muestran su distribución temporal.

La variación temporal de COP en $PM_{2.5}$ mostró que la mediana de concentración mensual ($p > 0.06$) fue constante; sin embargo, se observaron algunas tendencias y diferencias significativas en los siguientes casos:

- Para endosulfán I, endosulfán II, DDT y endrín aldehído las medianas de concentración fueron mayores en secas frías (noviembre) y lluvias (agosto) que en secas calientes (abril), ($p < 0.04$).
- En el caso de endosulfán sulfato, la concentración mediana en noviembre (secas frías) fue mayor que en mayo (secas calientes, $p = 0.02$) pero igual que en agosto (lluvias, $p = 0.15$).

El único PBDE que mostró diferencias en la concentración fue BDE-47 cuya mediana mensual fue mayor en lluvias (agosto) que en secas calientes (abril, $p = 0.04$).

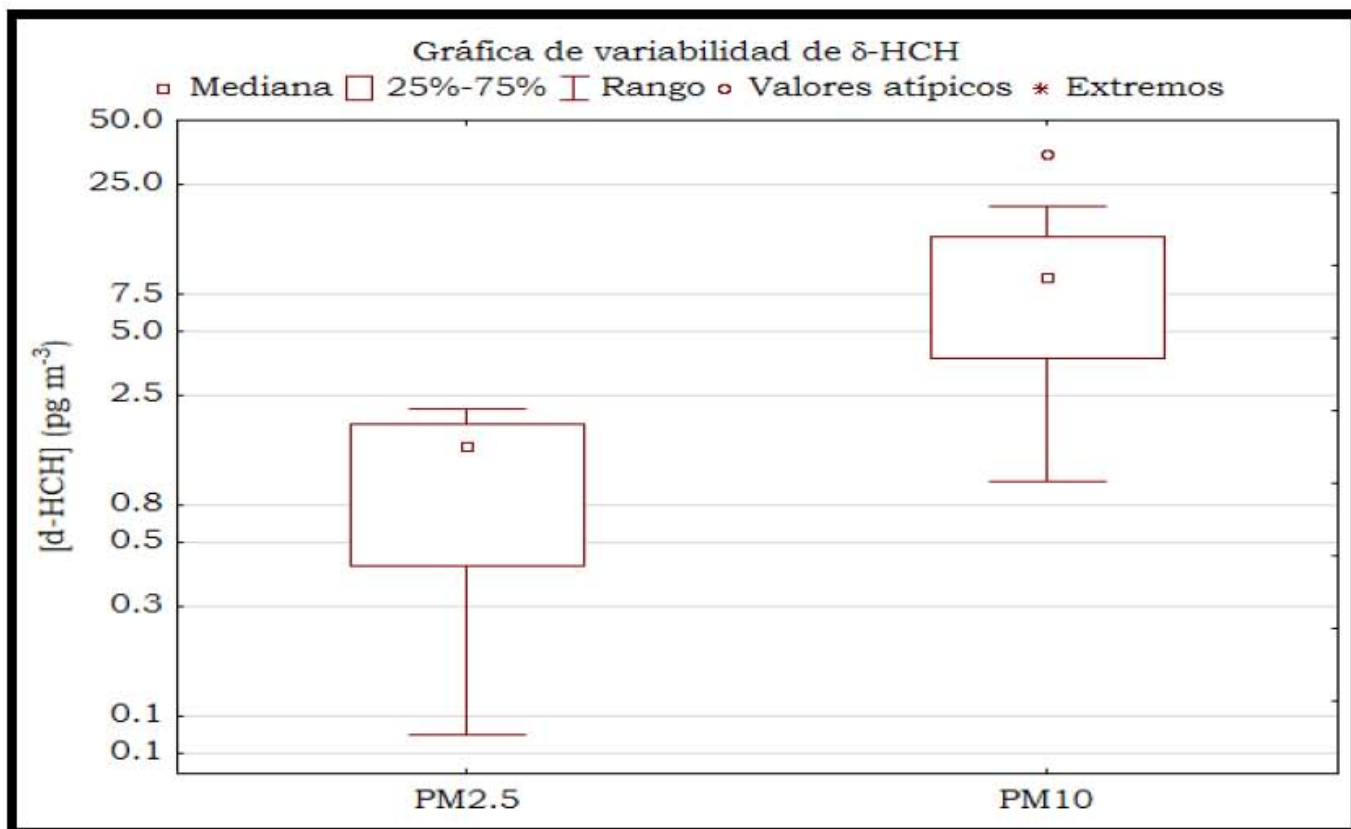
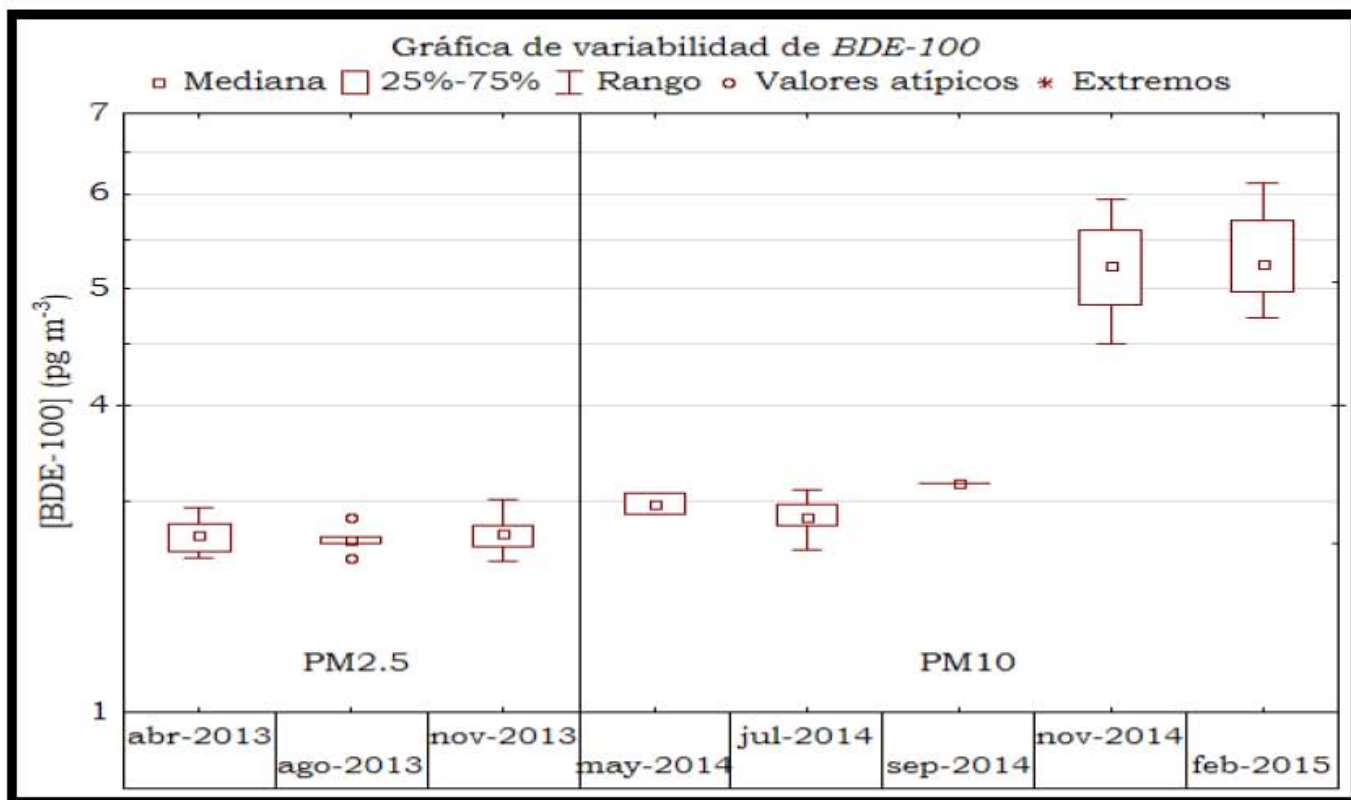


Figura 21. Variación temporal de *BDE-100* (superior, mensual) y de δ -HCH (inferior, por campaña de muestreo, *PM*_{2.5} -2013, *PM*₁₀ -2014).

Mientras tanto, la variación temporal de los COP en PM_{10} fue de la siguiente manera:

- La concentración mediana de endosulfán I fue mayor en el mes de septiembre (lluvias) que en mayo (secas calientes, $p = 0.02$) y febrero (secas frías, $p = 0.03$). Mientras que para endosulfán sulfato la concentración mediana fue más elevada en noviembre (secas frías) que en mayo (secas calientes, $p = 0.03$).
- Para *BDE-47* la concentración fue más alta en septiembre (lluvias) que en febrero ($p = 0.02$). Para *BDE-100*, febrero y noviembre tuvieron una concentración significativamente superior que en mayo, julio y septiembre ($p < 0.05$) y para *BDE-99* las medianas fueron mayores en noviembre y febrero que en mayo ($p < 0.01$).
- El resto de COP no presentó variación temporal de la concentración ($p > 0.06$).

La variación temporal de las $PM_{2.5}$, PM_{10} y la MOE fue opuesta a lo que ocurrió con los COP. Éstos últimos tuvieron concentraciones más elevadas en las temporadas de lluvias y secas frías. Este comportamiento puede atribuirse al efecto de la temperatura en la distribución de los COP entre las fases gaseosa y particulada, ya que como lo describen Odabasi *et al.* (2015) [66], a medida que la temperatura disminuye (lluvias y secas frías), los COP se encuentran más adheridos a la fase particulada, mientras que, a temperaturas elevadas (secas calientes), la volatilidad de los COP favorece una mayor distribución de los mismos en la fase gaseosa.

6.7.2 Variación espacial de los contaminantes orgánicos persistentes

En lo que respecta a la variación espacial en los dos periodos de muestreo, se observó que en $PM_{2.5}$ la contaminación más alta fue en el sureste y suroeste y la menor en el centro. Por otra parte, en PM_{10} el sitio menos contaminado fue el centro y los más contaminados el suroeste y el este del Área Metropolitana de la Ciudad de México. Algunas particularidades se describen a continuación. En la Figura 22 se muestran dos ejemplos que muestran las tendencias espaciales de los COP en las dos campañas de muestreo.

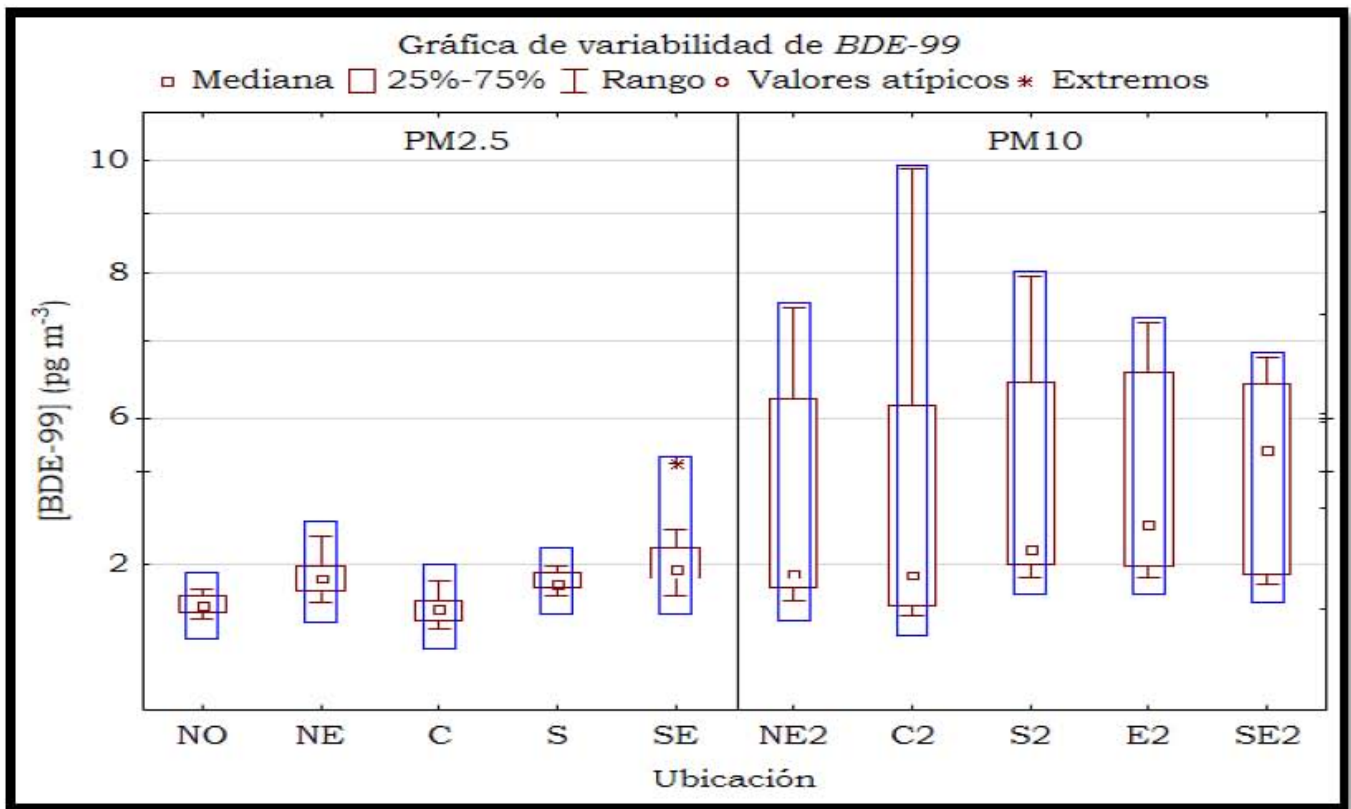
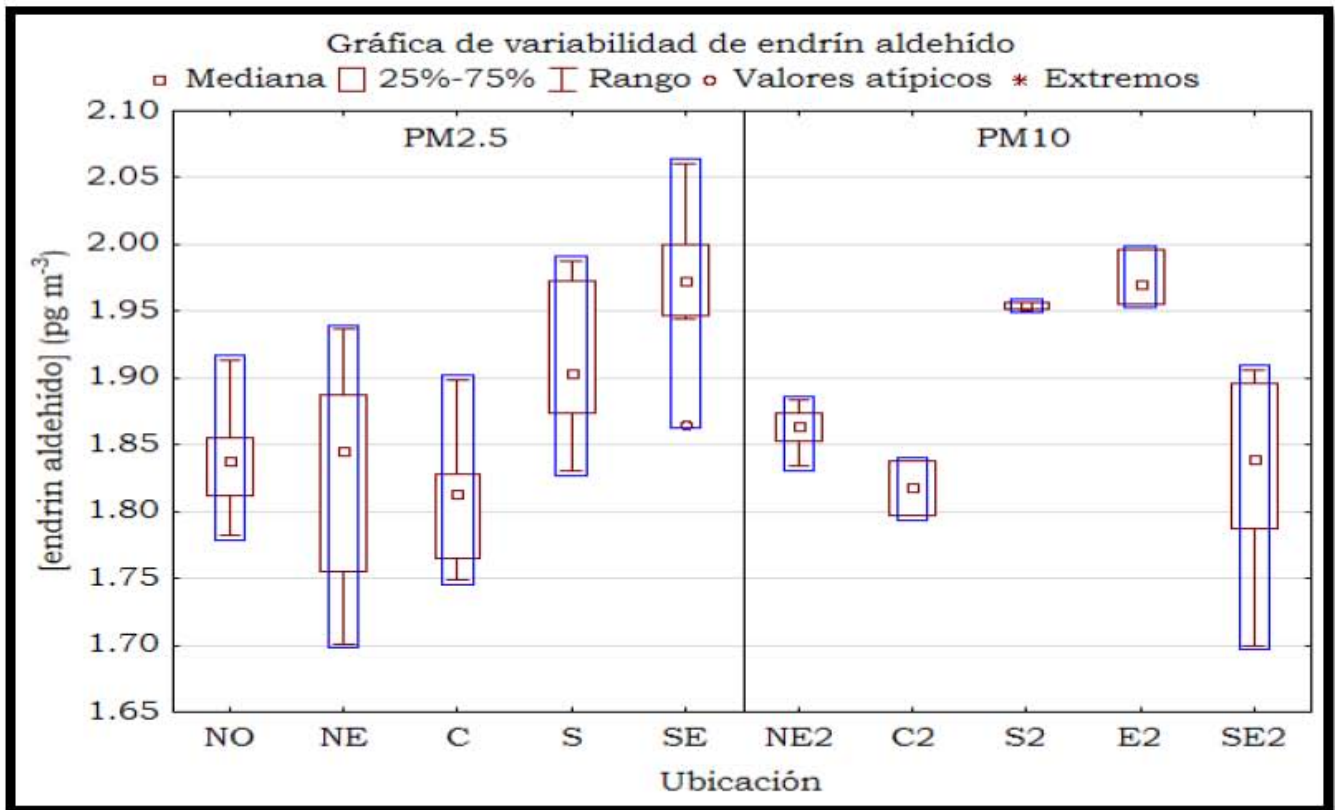


Figura 22. Variación espacial de endrín aldehído (arriba) y de BDE-99 (abajo) en el AMCM

En $PM_{2.5}$ la variación espacial de los COP fue la siguiente:

- El sureste (Iztapalapa) tuvo la mayor concentración de endrín aldehído, endosulfán I, endosulfán II, *DDT* y *BDE-47*, siendo significativamente más alta ($p < 0.02$) que en el noroeste (Tlalnepantla), el noreste (San Agustín) y el centro (Merced) pero fue igual que en el sur (Coyoacán); este último tuvo una concentración estadísticamente más elevada ($p = 0.001$) que el centro (Merced). Endosulfán sulfato tuvo un comportamiento similar, con diferencia de que el noreste (San Agustín) tuvo una concentración mayor ($p = 0.02$) que el centro (Merced).
- Para los plaguicidas organoclorados dieldrín, endrín, *DDE* y *DDD*, la concentración fue estadísticamente mayor en el sureste (Iztapalapa) que en el noreste (San Agustín) y fue la misma en el resto de los sitios ($p > 0.06$).
- Los *PBDEs BDE-99* y *BDE-100* tuvieron la misma concentración en el noreste (San Agustín), sureste (Iztapalapa) y sur (Coyoacán) pero esta fue significativamente más elevada ($p < 0.003$) que en el noroeste (Tlalnepantla) y el centro (Merced).
- Finalmente, los *PBDEs BDE-153* y *BDE-154*, así como el plaguicida γ -HCH tuvieron una concentración homogénea, con excepción del sureste (Iztapalapa) cuya concentración fue estadísticamente más alta que en el centro (Merced).

En PM_{10} la variación espacial de la concentración de COP en el periodo de muestreo de mayo de 2014 a febrero de 2015 arrojó los siguientes resultados:

- *BDE-47* tuvo la concentración más baja ($p < 0.001$) en el sur (Coyoacán) que el resto de los sitios, excepto con el centro (Merced).
- Aldrín y δ -HCH tuvieron una concentración significativamente más alta en el sur (Coyoacán, $p = 0.03$) que en el sureste (Nezahualcóyotl).
- Para los plaguicidas *DDE* y endrín aldehído la concentración fue igual en todos los sitios, con excepción del este (Montecillo) cuya concentración fue mayor que en el centro (Merced, $p = 0.03$).

- Los plaguicidas dieldrín y endrín tuvieron la concentración más baja ($p < 0.03$) en el centro (Merced) comparada con el resto de los sitios.
- BDE-99 tuvo la misma concentración en el este (Montecillo), sur (Coyoacán) y sureste (Nezahualcóyotl) pero fue mayor que en noroeste (Tlalnepantla) y centro (Merced).
- Finalmente, endosulfán I, endosulfán II y endosulfán sulfato mostraron la concentración más elevada ($p < 0.04$) en el este (Montecillo) y sur (Coyoacán) comparada con el resto de los sitios.

Las Figuras 21 y 22 de las páginas anteriores son representativas de las claras tendencias observadas en el comportamiento temporal y espacial de los contaminantes orgánicos persistentes encontrados en el Área Metropolitana de la Ciudad de México. Las temporadas cuya temperatura fue menor (lluvias y secas frías, agosto y noviembre de 2013, septiembre, noviembre de 2014 y febrero de 2015) tuvieron concentraciones más elevadas de COP que las temporadas cálidas del año (abril 2013, mayo y julio de 2014). Espacialmente se observaron diferencias entre los sitios del norte y centro, que estuvieron menos contaminados comparados con los sitios del sur y este del AMCM. Estas tendencias son discutidas con mayor detalle en la siguiente sección.

6.8 Correlación de la concentración de los contaminantes orgánicos persistentes con parámetros meteorológicos

La variación espacio – temporal de la concentración de contaminantes orgánicos persistentes fue analizada con respecto a la correlación o ausencia de ella con parámetros meteorológicos que pueden explicar en gran medida el comportamiento observado. Se realizaron análisis de correlación por rangos de Spearman (r_s) entre la concentración de COP y parámetros meteorológicos como la velocidad y dirección del viento, temperatura, humedad relativa, concentración de material particulado y de materia orgánica extraíble. Las Figuras 23 y 24 muestran ejemplos de la correlación en $PM_{2.5}$ de BDE-99 con la concentración de endosulfán sulfato, velocidad del viento y humedad relativa y la correlación de endosulfán sulfato con MOE, partículas y BDE-100. Las Tablas 17 y 18 muestran los coeficientes de correlación de Spearman (r_s).

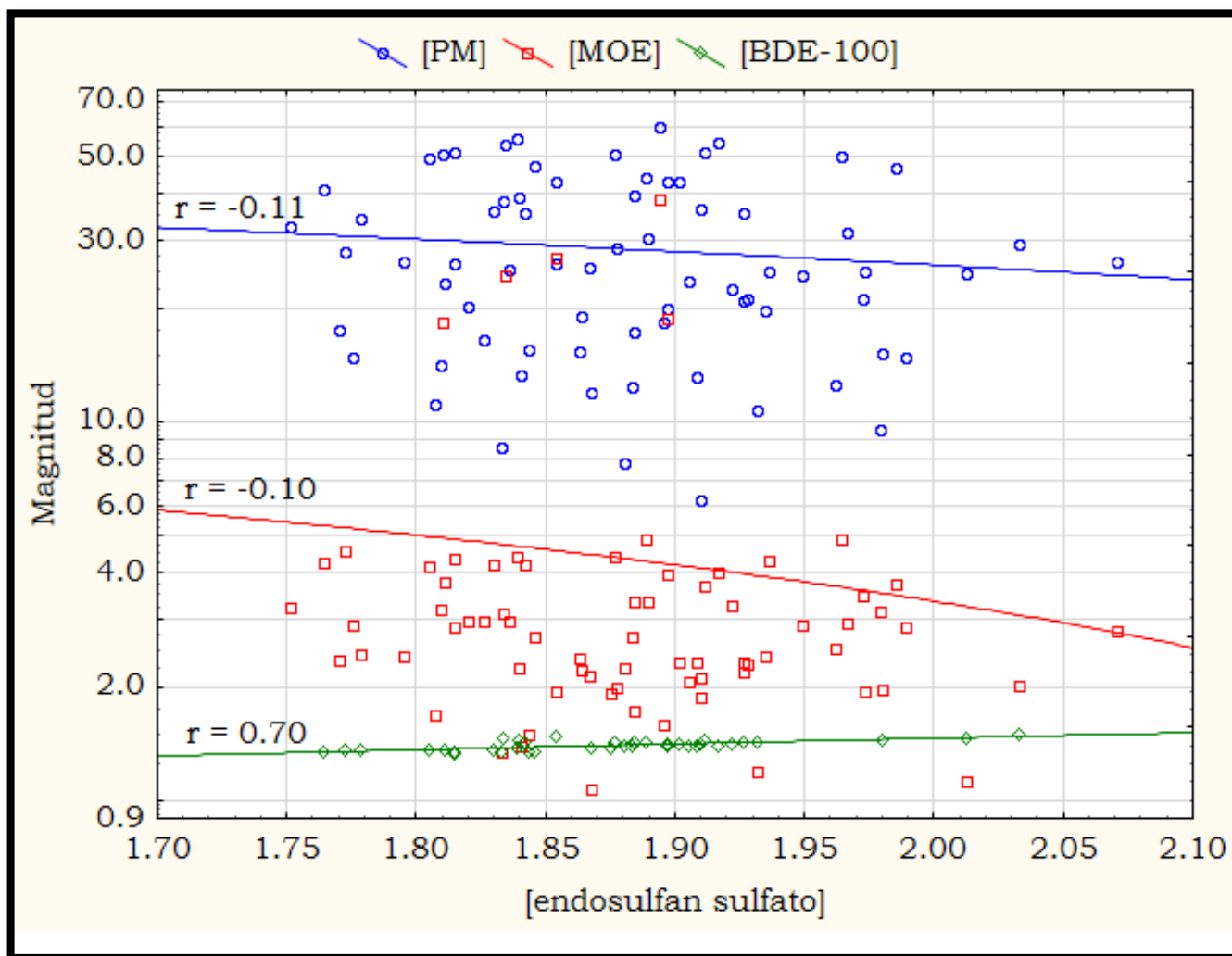


Figura 23. Correlación en $PM_{2.5}$ de la concentración de endosulfán sulfato con la concentración de partículas, MOE y BDE-100

La materia orgánica extraíble (MOE) de las partículas mostró correlaciones positivas, fuertes y significativas ($p < 0.05$) con la concentración de la mayoría de los COP presentes en partículas gruesas (PM_{10}), mientras que en partículas finas ($PM_{2.5}$), solo los endodulfanes I y II mostraron una baja significancia negativa ($p < 0.05$). De acuerdo con Odabasi *et al.* (2015) [66], la distribución de los COP entre los dos tipos de partículas es debido al contenido de MOE en cada una de ellas. Es así que las partículas finas tienen un mayor contenido de MOE que las gruesas y, por tanto, se espera que la concentración de COP aumente con la MOE.

En el presente trabajo se observó que la concentración de MOE fue mayor en $PM_{2.5}$ que en PM_{10} , pero no se presentó la tendencia de los COP discutida por Odabasi *et al.* (2015) [66]. Sin embargo, los autores también describieron el efecto de las presiones de vapor (P_v) de los COP, considerando más adecuado relacionar la concentración de COP con las presiones de vapor afectadas por la temperatura que con la MOE.

La P_v explica la retención de COP sobre las partículas más que la cantidad de MOE, porque, aunque la concentración de MOE sea elevada, las relativamente altas presiones de vapor de los COP son las que modifican su distribución entre las partículas y la fase gaseosa del aerosol atmosférico.

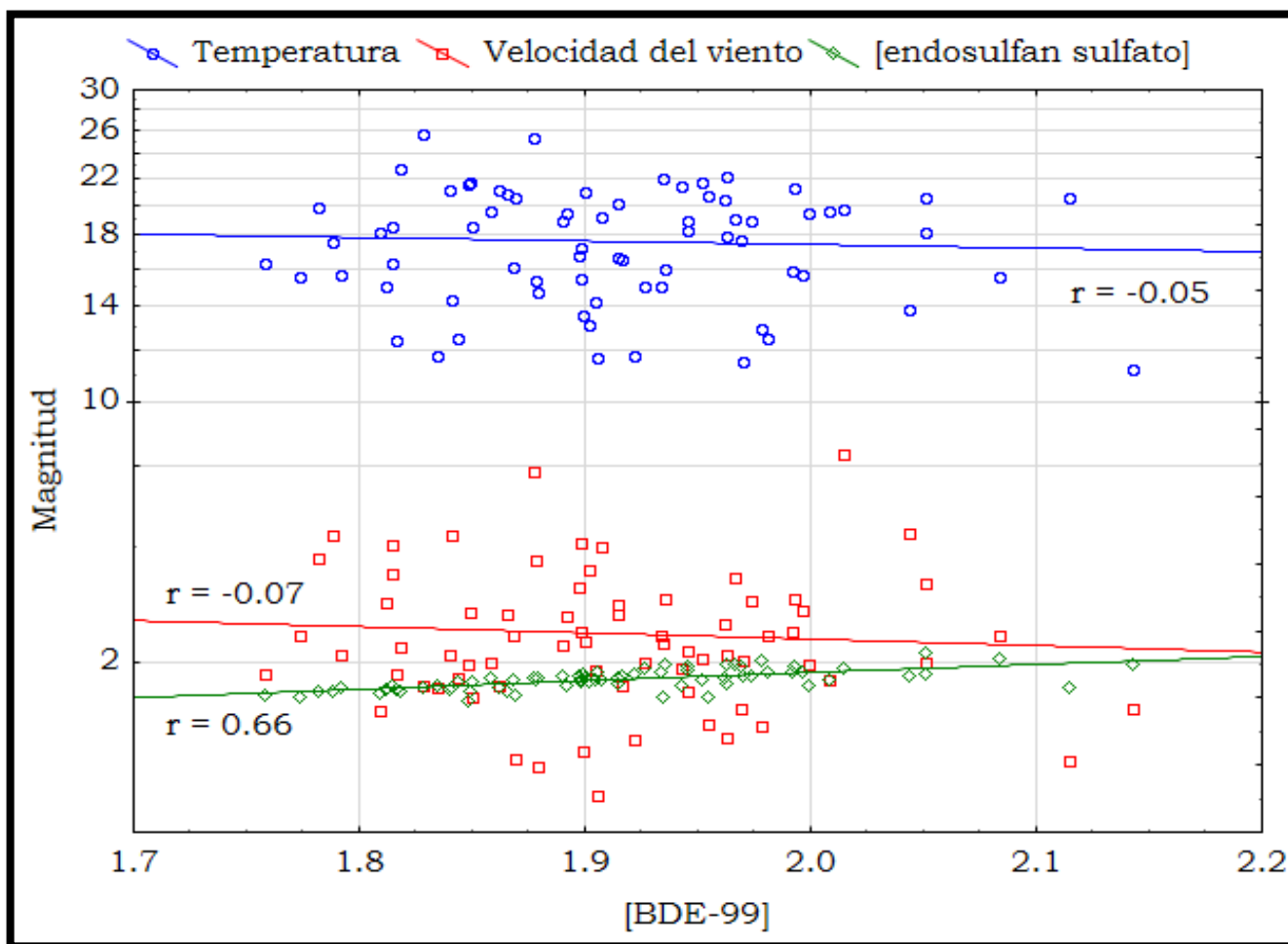


Figura 24. Correlación en $PM_{2.5}$ de la concentración de BDE-99 con endosulfán sulfato, velocidad del viento y temperatura

Tabla 17. Correlaciones de Spearman entre COP determinados en PM_{2.5} durante 2013.

n = 75, se muestran en rojo las correlaciones significativas ($p < 0.05$)

Variable	Temperatura	Velocidad del viento	[PM]	[MOE]	[d-HCH]	[endosulfán I]	[4,4'-DDE]	[BDE-28]
Temperatura	1.000	0.109	0.384	0.582	0.571	-0.414	-0.505	-0.199
Velocidad del viento	0.109	1.000	-0.345	-0.169	0.286	0.050	0.211	0.082
[PM]	0.384	-0.345	1.000	0.622	0.179	-0.247	-0.181	-0.079
[MOE]	0.582	-0.169	0.622	1.000	-0.119	-0.235	-0.338	0.031
[d-HCH]	0.571	0.286	0.179	-0.119	1.000	0.071	-0.100	-0.257
[endosulfán I]	-0.414	0.050	-0.247	-0.235	0.071	1.000	0.844	0.464
[4,4'-DDE]	-0.505	0.211	-0.181	-0.338	-0.100	0.844	1.000	0.258
[BDE-28]	-0.199	0.082	-0.079	0.031	-0.257	0.464	0.258	1.000
[endosulfán II]	-0.516	0.071	-0.298	-0.331	0.024	0.952	0.812	0.415
[endrín aldehído]	-0.262	-0.014	-0.061	-0.208	0.071	0.976	0.758	0.529
[endosulfán sulfato]	-0.304	0.053	-0.106	-0.180	0.095	0.888	0.879	0.367
[BDE-47]	-0.181	0.141	-0.137	-0.104	-0.143	0.550	0.627	0.789
[BDE-100]	-0.031	-0.187	0.013	-0.061	0.500	0.406	0.430	-0.017
[BDE-99]	-0.011	-0.061	0.160	0.018	0.310	0.415	0.303	0.013
[BDE-153]	-0.095	-0.152	-0.130	0.046		0.354	0.310	-0.300
[BDE-154]	-0.214	0.136	0.029	-0.157		0.693	0.685	0.571
Variable	[endosulfán II]	[endrín aldehído]	[endosulfán sulfato]	[BDE-47]	[BDE-100]	[BDE-99]	[BDE-153]	[BDE-154]
Temperatura	-0.516	-0.262	-0.304	-0.181	-0.031	-0.011	-0.095	-0.214
Velocidad del viento	0.071	-0.014	0.053	0.141	-0.187	-0.061	-0.152	0.136
[PM]	-0.298	-0.061	-0.106	-0.137	0.013	0.160	-0.130	0.029
[MOE]	-0.331	-0.208	-0.180	-0.104	-0.061	0.018	0.046	-0.157
[d-HCH]	0.024	0.071	0.095	-0.143	0.500	0.310		
[endosulfán I]	0.952	0.976	0.888	0.550	0.406	0.415	0.354	0.693
[4,4'-DDE]	0.812	0.758	0.879	0.627	0.430	0.303	0.310	0.685
[BDE-28]	0.415	0.529	0.367	0.789	-0.017	0.013	-0.300	0.571
[endosulfán II]	1.000	0.957	0.894	0.507	0.357	0.428	0.319	0.661
[endrín aldehído]	0.957	1.000	0.934	0.630	0.235	0.497	0.100	0.943
[endosulfán sulfato]	0.894	0.934	1.000	0.400	0.664	0.691	0.600	0.836
[BDE-47]	0.507	0.630	0.400	1.000	-0.174	-0.014	0.301	0.468
[BDE-100]	0.357	0.235	0.664	-0.174	1.000	0.855	0.818	0.839
[BDE-99]	0.428	0.497	0.691	-0.014	0.855	1.000	0.899	0.793
[BDE-153]	0.319	0.100	0.600	0.301	0.818	0.899	1.000	0.853
[BDE-154]	0.661	0.943	0.836	0.468	0.839	0.793	0.853	1.000

Tabla 18. Correlaciones de Spearman entre COP determinados en PM₁₀ durante 2014 y febrero 2015. n = 115, se muestran en rojo las correlaciones significativas ($p < 0.05$)

	Temperatura	Velocidad del viento	[PM]	[MOE]	[d-HCH]	[endosulfán I]	[4,4'-DDE]	[dieldrin]	[BDE-28]
Temperatura	1.000	-0.047	0.072	-0.263	-0.417	-0.557	-0.186	-0.386	-0.421
Velocidad del viento	-0.047	1.000	-0.256	-0.198	-0.074	0.056	-0.123	0.006	0.182
[PM]	0.072	-0.256	1.000	0.674	0.390	0.209	-0.377	-0.051	0.338
[MOE]	-0.263	-0.198	0.674	1.000	0.789	0.602	-0.174	0.286	0.561
[d-HCH]	-0.417	-0.074	0.390	0.789	1.000	0.819	0.400	0.375	0.721
[endosulfán I]	-0.557	0.056	0.209	0.602	0.819	1.000	0.692	0.639	0.806
[4,4'-DDE]	-0.186	-0.123	-0.377	-0.174	0.400	0.692	1.000	0.567	-0.192
[dieldrin]	-0.386	0.006	-0.051	0.286	0.375	0.639	0.567	1.000	0.011
[endosulfán II]	-0.573	0.071	0.221	0.632	0.826	0.978	0.736	0.671	0.805
[4,4'-DDT]	-1.000	1.000	-1.000	-0.500		1.000			
[endrín aldehído]	-0.223	0.083	-0.579	-0.543		0.760	0.820	0.800	0.238
[endosulfán sulfato]	-0.590	0.001	0.185	0.611	0.804	0.963	0.693	0.639	0.806
[BDE-47]	-0.357	0.165	0.321	0.497	0.658	0.741	0.231	0.515	0.926
[BDE-100]	-0.174	0.114	0.351	0.711	0.500	0.892	0.679	0.750	0.786
[BDE-99]	-0.532	-0.039	0.271	0.709	0.747	0.917	0.618	0.474	0.733
[BDE-153]	0.000	-0.400	0.200	-0.200		-0.200			
[BDE-154]	0.000	-0.400	0.200	-0.200		-0.200			
	[endosulfán II]	[4,4'-DDT]	[endrín aldehído]	[endosulfán sulfato]	[BDE-47]	[BDE-100]	[BDE-99]	[BDE-153]	[BDE-154]
Temperatura	-0.573	-1.000	-0.223	-0.590	-0.357	-0.174	-0.532	0.000	0.000
Velocidad del viento	0.071	1.000	0.083	0.001	0.165	0.114	-0.039	-0.400	-0.400
[PM]	0.221	-1.000	-0.579	0.185	0.321	0.351	0.271	0.200	0.200
[MOE]	0.632	-0.500	-0.543	0.611	0.497	0.711	0.709	-0.200	-0.200
[d-HCH]	0.826			0.804	0.658	0.500	0.747		
[endosulfán I]	0.978	1.000	0.760	0.963	0.741	0.892	0.917	-0.200	-0.200
[4,4'-DDE]	0.736		0.820	0.693	0.231	0.679	0.618		
[dieldrin]	0.671		0.800	0.639	0.515	0.750	0.474		
[endosulfán II]	1.000	1.000	0.810	0.945	0.724	0.839	0.895	-0.200	-0.200
[4,4'-DDT]	1.000	1.000		1.000	1.000				
[endrín aldehído]	0.810		1.000	0.807	0.388	0.800	0.590		
[endosulfán sulfato]	0.945	1.000	0.807	1.000	0.754	0.962	0.952	1.000	1.000
[BDE-47]	0.724	1.000	0.388	0.754	1.000	0.644	0.635	1.000	1.000
[BDE-100]	0.839		0.800	0.962	0.644	1.000	0.895		
[BDE-99]	0.895		0.590	0.952	0.635	0.895	1.000	0.500	0.500
[BDE-153]	-0.200			1.000	1.000		0.500	1.000	1.000
[BDE-154]	-0.200			1.000	1.000		0.500	1.000	1.000

Degrendele *et al.* (2014) [129] describieron que aunque los COP están más asociados a la MOE en partículas finas, la composición de estas últimas puede ser afectada por otros factores como la resuspensión de suelo contaminado o fenómenos de abrasión por efecto de la velocidad del viento. Es así que puede resultar factible que se hallen concentraciones más elevadas de COP en partículas gruesas que en las finas. Las correlaciones de COP y la concentración de partículas ($PM_{2.5}$ y PM_{10}) mostraron prácticamente la misma correlación que con la MOE, por lo que lo más probable es que sus asociaciones respondan a los mismos factores que afectan su distribución y que ya han sido discutidos.

La correlación entre los diferentes compuestos orgánicos persistentes determinados es un parámetro que puede establecer asociaciones con fuentes de emisión, procesos de transformación, degradación y parámetros de estimación, inclusive de predicción de la concentración de contaminantes a partir de otros parámetros más sencillos de medir [31,66,130]. Se observaron coeficientes de correlación de Spearman (r_s) positivos de moderados a muy fuertes entre los contaminantes determinados, tanto en $PM_{2.5}$ como en PM_{10} , con excepción del δ -HCH que no tuvo correlación con otros COP en partículas finas. Esta dependencia sugiere que los COP en la Área Metropolitana de la Ciudad de México tienen el mismo origen.

Dado que en el AMCM no hay relación con actividades de aspersión o producción de plaguicidas organoclorados. Además, la correlación moderada de estos con los compuestos organobromados sugiere que los COP están siendo transportados desde el exterior del Área Metropolitana de la Ciudad de México o bien que existe una concentración de fondo la cual no está siendo removida por la lluvia o el viento. Los coeficientes de correlación más bajos ($r_s < 0.590$) entre COP fueron aquellos que muestran la dependencia de los plaguicidas organoclorados con los retardantes de combustión polibromados ($PBDE$), debido a que se trata de compuestos cuya fuente de emisión es distinta. Los plaguicidas organoclorados son emitidos directamente al suelo y aire por aspersión de cultivos y los retardantes de combustión bromados se emiten de fuentes urbanas e industriales [131].

Las asociaciones más fuertes fueron entre endosulfán I, II y endosulfán sulfato ($r_s > 0.888$), lo cual es razonable dado que el endosulfán comercial está compuesto de dos isómeros principales (I y II) de acuerdo a la posición exo (I ó α) o endo (II ó β) del grupo funcional sulfito. La proporción de cada uno de ellos es de 7:3. Por otro lado, el compuesto de degradación es el endosulfán sulfato y su presencia indica que un largo tiempo de residencia del producto comercial o bien la oxidación en el ambiente del endosulfán [132].

Algunos trabajos han reportado el uso de tasas de concentración entre los isómeros α y β para explicar fenómenos de degradación asociados a la emisión reciente o no del endosulfán [133,134]. Recientemente, se ha descrito que la conversión entre los isómeros no es posible ya que involucra la inversión de los dos centros a los que está unido el grupo sulfito [135]. De esta forma, la única manera para explicar si existe una emisión fresca o vieja de endosulfán es a partir de la relación entre los isómeros I y II con el endosulfán sulfato.

La concentración de endosulfán sulfato fue mayor que la de sus predecesores, de manera que se puede sugerir que la presencia de este plaguicida está determinada por la emisión vieja del mismo. Por otro lado, la homogeneidad de la concentración puede ser debida a un fenómeno de dispersión a gran escala del contaminante, lo cual fue observado con las diferencias en la distribución con el viento y la temperatura.

Se observaron correlaciones de moderadas a fuertes (r_s , 0.411 – 0.976) entre los derivados de endosulfán con *4,4'-DDE*, dieldrín, endrín aldehído y *BDE-99*. *4,4'-DDE* es uno de los productos de degradación del *DDT*, dieldrín del aldrín y endrín aldehído es el producto de oxidación de endrín. Estos resultados indicaron que no existe emisión reciente de estos plaguicidas, lo que sugiere que los COP determinados en el presente trabajo provinieron de fuentes lejanas a la Área Metropolitana de la Ciudad de México y que fueron transportadas por el viento, como ha sido mencionado por otros autores [31,136,137].

El caso del δ -HCH es particular ya que no presentó correlación con otros COP, sugiriendo así que tiene una fuente de emisión distinta. De hecho, la presencia de δ -HCH es anómala ya que de acuerdo con la composición química en la mezcla comercial de lindano. El isómero δ fue el menos abundante (1 – 10% en masa) [138].

Recientemente, Garg *et al* (2016) [122] describieron un procedimiento de bio-remediación de HCH, mostrando la descloración de los compuestos y la transformación de isómeros, entre ellos el δ -HCH, al cual se refiere como el menos tóxico de la mezcla comercial de HCH. Dadhwal *et al.* (2009) [139] y Rubinos *et al.* (2007) [140] describieron algunas rutas de degradación y transformación entre isómeros de HCH por efectos fotoquímicos y de biodegradación, hallando una mayor persistencia de los isómeros β y δ .

En el presente trabajo δ -HCH fue encontrado de manera reiterada en las PM_{10} y únicamente durante la temporada de lluvias (julio, agosto y septiembre) a secas frías (noviembre y febrero). En el Área Metropolitana de la Ciudad de México, la temporada de preparación de la tierra para muchos cultivos comienza a finales de la temporada de lluvias (septiembre) y la época de siembra inicia a finales de la temporada de secas frías (febrero) [141]. Esta información, la ausencia de correlación y los procesos de degradación de la mezcla de HCH hacia el isómero δ -HCH, sugieren que hubo algún uso reciente de este plaguicida.

Por otro lado, las concentraciones significativamente más altas de δ -HCH se ubicaron en el sur (Coyoacán) y sureste (Nezahualcóyotl) del Área Metropolitana de la Ciudad de México. Estos sitios se caracterizan por ser principalmente de uso residencial, lo cual no revela un uso reciente del plaguicida y más bien se relaciona con el transporte por acción del viento. La explicación más probable es que haya habido una aplicación reciente del plaguicida en zonas al noreste y este de la ciudad y que se haya aerotransportado.

6.9 Efecto de la temperatura y el viento en la distribución de contaminantes orgánicos persistentes en el Área Metropolitana de la Ciudad de México

Los coeficientes de Spearman obtenidos para la correlación entre los COP y la temperatura fueron negativos y significativos ($p < 0.05$) en la mayoría de los casos. Como se aprecia en la Figura 25, a medida que la temperatura disminuye la concentración de COP aumenta. Este fenómeno ya ha sido observado anteriormente [30,31,106,142] y dichos autores afirman que la temperatura influye sobre el equilibrio de reparto entre la fase particulada y la gaseosa del aerosol atmosférico. A una mayor temperatura los COP se volatilizan y migran de la fase particulada a la gaseosa y viceversa. Este fenómeno también explica por qué la concentración de COP hallada en fase gaseosa es mayor que la que hay en el material particulado atmosférico.

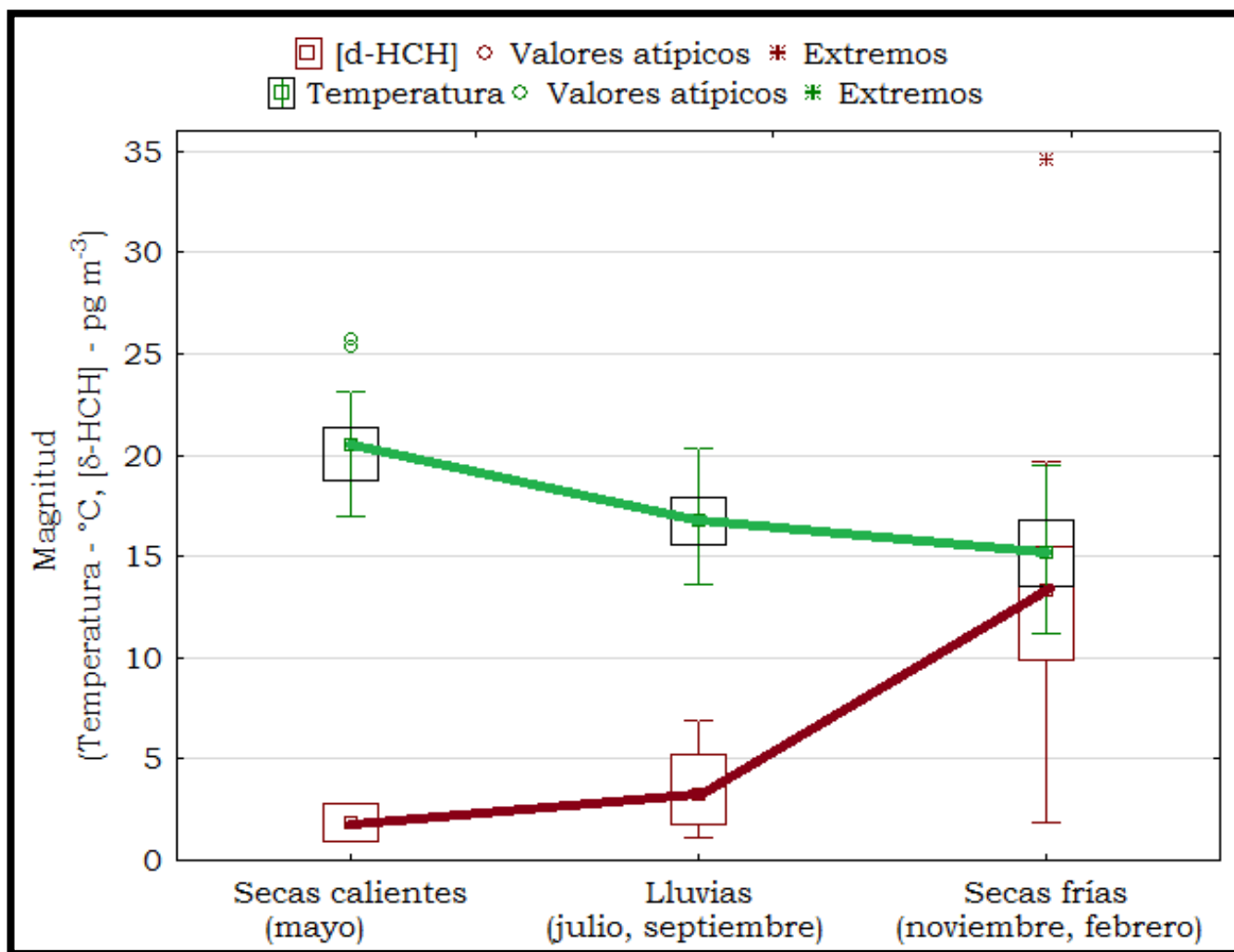


Figura 25. Comportamiento temporal de la concentración de δ -HCH y de la temperatura en el periodo de muestreo de PM₁₀

Comparando el patrón de temperatura del Área Metropolitana de la Ciudad de México con la distribución espacio – temporal de la concentración de COP, se hace evidente que una alta temperatura está asociada con una menor concentración de COP (noroeste, noreste y centro) en las partículas y, viceversa, una menor temperatura implicó que la concentración de COP fuera significativamente mayor en aquellos sitios más fríos (suroeste y sureste), tal como lo describió Odabasi *et al.* (2015) [66]. En la Figura 26 se muestra un mapa de ejemplo en el que se observa la dirección predominante del viento y las diferencias de temperatura entre los sitios muestreados.

De igual forma, el comportamiento del viento parece explicar las diferencias mensuales de concentración, por ejemplo, en el muestreo de $PM_{2.5}$ durante 2013 (abril, agosto y noviembre) la dirección del viento predominante es de noroeste a suroeste y sureste, sitios donde la concentración de endosulfánes y *PBDEs* fue la mayor estadísticamente.

En el muestreo de PM_{10} de 2014 hasta febrero de 2015, se observó que en los meses de secas (mayo, noviembre y febrero) los vientos predominantes van de noreste a suroeste y sureste, lo cual coincide con las mayores concentraciones de *OCl*s y *PBDEs* halladas en Coyoacán y Nezahualcóyotl. Mientras tanto, en los meses de lluvia (julio y septiembre) la dirección del viento predominante va de este a oeste y suroeste, situación que coincide con las concentraciones significativamente más elevadas en los sitios del sur (Coyoacán) y noroeste (Tlalnepantla).

Odabasi *et al.* (2015) [66] demostraron mediante análisis de correlación que, a medida que la velocidad del viento aumenta, la concentración de COP disminuye. Dicho resultado se atribuyó a que el viento tuvo un efecto en el transporte de partículas y de contaminantes, aunque también se mencionó que una velocidad de viento alta tuvo repercusión en la resuspensión de suelo contaminado, lo que afectó la distribución de contaminantes en las partículas gruesas. Esta última aseveración coincide con las concentraciones más elevadas encontradas en PM_{10} que las de $PM_{2.5}$ en el presente trabajo; sin embargo, se requiere de un muestreo simultáneo de estos dos tipos de partículas para corroborar las diferencias en la distribución de COP.

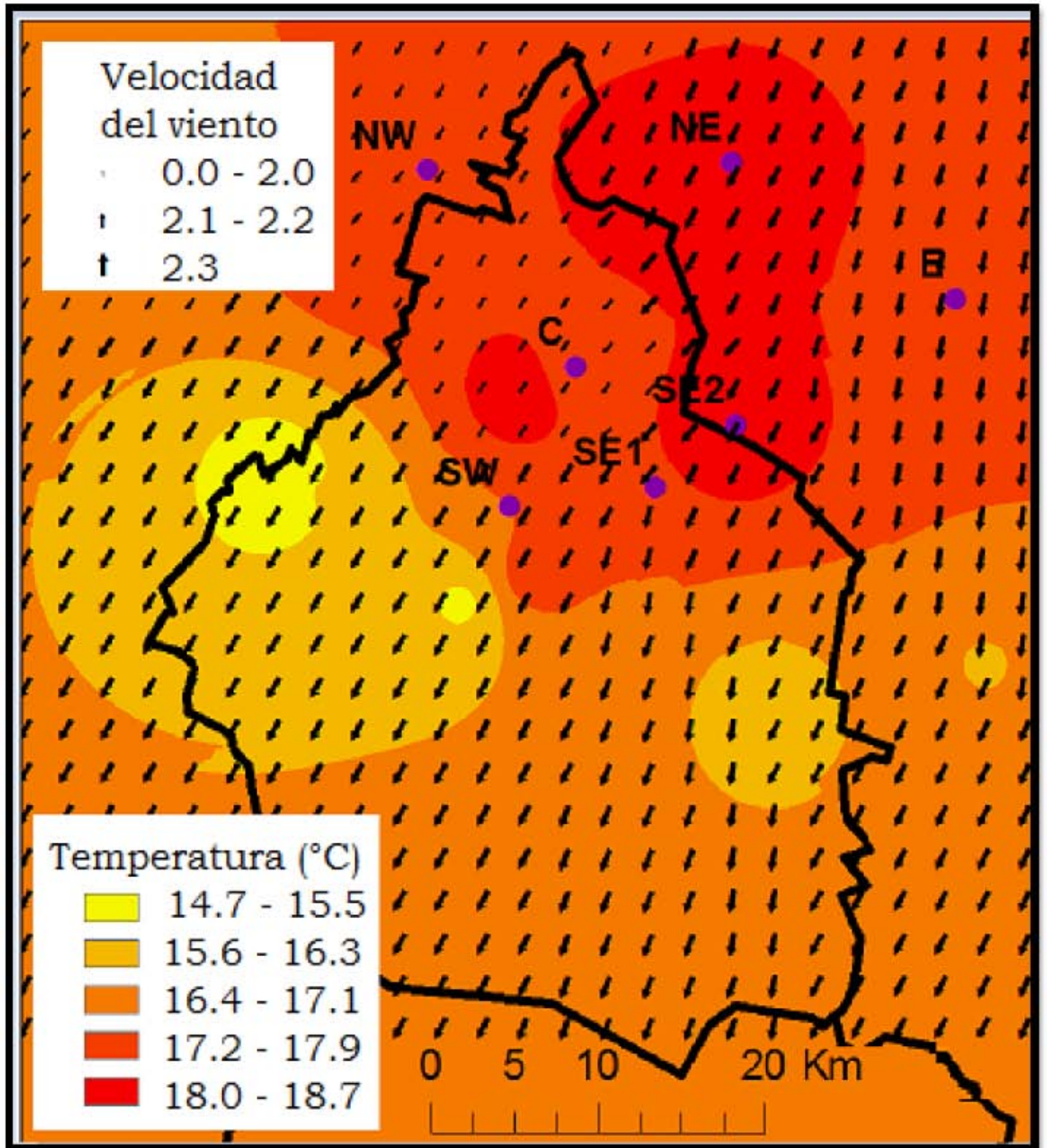


Figura 25. Mapa de temperatura, velocidad y dirección del viento promedio durante la colecta de PM_{2.5} (2013). La gráfica se construyó a partir de datos obtenidos de la Red Automática de “Monitoreo” Atmosférico [143]

Uno de los objetivos del muestreo de PM_{10} fue observar la influencia en la concentración de COP de una posible fuente puntual como el relleno sanitario Bordo Poniente. Los sitios del sureste (Nezahualcóyotl) y este (Montecillo) sirvieron para ese efecto. Sin embargo, aunque la concentración de COP en estos sitios fue estadísticamente más alta que la del resto (excepto Coyoacán), las diferencias de concentración entre estos dos sitios, la influencia del viento y la temperatura no permitieron establecer el efecto del relleno sanitario como una fuente de COP.

El viento en estos dos lugares predominó de este a suroeste y la concentración en Nezahualcóyotl no fue mayor como se esperaba, lo que puede indicar que los COP posiblemente provienen de una fuente ubicada aún más allá de Montecillo que del propio relleno sanitario.

7. Conclusiones

De acuerdo con el objetivo general y los objetivos particulares establecidos puede concluirse lo siguiente:

En el presente trabajo se mostró por primera vez el análisis de distribución espacial y temporal de contaminantes orgánicos persistentes (COP) que han sido regulados por el Convenio de Estocolmo, en el Área Metropolitana de la Ciudad de México (AMCM).

La metodología de extracción y análisis demostró ser rápida, eficiente, limpia y de bajo costo, cumpliendo con los estándares requeridos en la validación de un método analítico.

La concentración de COP en material particulado ($PM_{2.5}$ y PM_{10}) de abril de 2013 a febrero de 2015 se encontró por debajo de 36.9 pg m^{-3} por día, con una concentración promedio de $6.6 \pm 2.5 \text{ pg m}^{-3}$ de 16 plaguicidas organoclorados y de $3.9 \pm 1.8 \text{ pg m}^{-3}$ de 6 retardantes de combustión bromados, sustancias que son tóxicas, tienen efectos adversos a la salud y persisten por varios años en el ambiente. La presencia de plaguicidas organoclorados en una zona urbana es anómala debido a que no existen fuentes de emisión mientras que los retardantes de combustión bromados detectados corresponden a isómeros de mezclas comerciales de uso antiguo. En ambos casos, se sugiere que los COP provienen de fuentes externas a la ciudad y están siendo aerotransportados.

La distribución espacial mostró que el noroeste, noreste y centro del AMCM tienen concentraciones significativamente menores que los sitios del sur, sureste y este. Mientras tanto, el comportamiento temporal mostró que las temporadas de lluvias (julio, agosto y septiembre) y secas frías (noviembre y febrero) tuvieron una concentración más elevada de COP que los meses de secas calientes (abril y mayo).

Las diferencias espacio – temporales pueden ser debidas a la temperatura y al transporte de contaminantes por el viento. Se observó que a medida que disminuye la temperatura, ya sea estacional o como característica del sitio muestreado, la concentración de COP aumenta (correlación negativa). Este fenómeno es debido al equilibrio de distribución entre la fase particulada y gaseosa del aerosol atmosférico. Por otro lado, la trayectoria predominante del viento (de noreste a suroeste) explica las diferencias espaciales en la concentración de COP.

Fue posible determinar mediante análisis de correlación, que la contaminación por COP en el AMCM puede provenir de sitios alejados, ya que todos los COP presentaron una fuerte asociación entre ellos, aún cuando tienen diferentes fuentes de emisión. No existe evidencia del uso reciente de COP dentro de la ciudad. De hecho, los compuestos encontrados corresponden a aquellos que son productos de degradación de las sustancias comerciales.

8. Recomendaciones

Los resultados de esta tesis son, de mi conocimiento, los primeros datos de concentración de contaminantes orgánicos persistentes en el material particulado atmosférico de un sitio urbano en México. La primera recomendación va encaminada con el seguimiento ambiental de estas sustancias de manera continua, ya que hasta la fecha se desconocen los alcances e impacto que puedan tener sobre el ambiente y la salud humana en México.

Las bajas concentraciones de contaminantes orgánicos persistentes determinadas en este trabajo y la correlación con la temperatura, sugieren que existe un equilibrio de distribución entre la fase gaseosa y particulada del aerosol atmosférico. En este sentido se recomienda realizar un estudio que contemple las dos fases del aerosol de manera simultánea para corroborar el fenómeno de distribución y ampliar el conocimiento que se tiene sobre el comportamiento de los contaminantes en el aire.

Las diferencias espaciales de concentración de contaminantes orgánicos persistentes sugieren, más no concluyen, que éstos pueden estar siendo aerotransportados desde el norte y del exterior del Área Metropolitana de la Ciudad de México. Se recomienda la aplicación de modelos de transporte que confirmen esta hipótesis o bien la realización de un estudio a mayor escala.

También se sugiere la realización de estudios de tipo toxicológico para conocer el impacto que pudieran tener las concentraciones de contaminantes orgánicos persistentes determinadas en este trabajo con la salud humana y poder así realizar un diagnóstico apropiado de riesgos por exposición.

Como recomendación final, se sugiere el uso del inyector con programa de temperatura (PTV) con las condiciones descritas en la sección 5.2 de esta tesis. Dichas condiciones pueden mejorar hasta en un orden de magnitud los límites de detección y cuantificación del método.

Bibliografía

- [1] J.M. Wallace, P.V. Hobbs, Atmospheric science an introduction survey, 2nd ed., Academic Press, 2006.
- [2] B.J. Fynlayson-Pitts, J.N. Pitts, Chemistry of the upper and lower atmosphere, 1st ed., Academic Press, 2000.
- [3] National Research Council of United States, The atmospheric sciences: entering the twenty-first century, 1st ed., The National Academies Press, 1998.
- [4] J.H. Seinfeld, S.N. Pandis, Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change, Wiley, 2016.
https://books.google.com.mx/books?id=n_RmCgAAQBAJ.
- [5] G.M. Sverdrup, K.T. Whitby, The effect of changing relative humidity on aerosol size distribution measurements, (1980).
<http://www.osti.gov/scitech/servlets/purl/6588588>.
- [6] R.M. Harrison, J. Yin, Particulate matter in the atmosphere: which particle properties are important for its effects on health?, *Sci. Total Environ.* 249 (2000) 85–101. doi:10.1016/S0048-9697(99)00513-6.
- [7] K.L. Jansen, T. V. Larson, J.Q. Koenig, T.F. Mar, C. Fields, J. Lippmann, S. Morton, Associations between health effects and particulate matter and black carbon in subjects with respiratory disease, *Environ. Health Perspect.* 113 (2005) 1741–1746. <http://www.jstor.org/stable/3436745>.
- [8] U. S. Environmental Protection Agency, Atmospheric sampling, 1998.
<https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/2000MAFA.PDF?Dockey=2000MAFA.PDF>.
- [9] U. S. Environmental Protection Agency, Compendium of methods for the determination of inorganic compounds in ambient air, 1996.
<http://www.epa.gov/ttn/amtic/inorg.html>.
- [10] U. S. Environmental Protection Agency, Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air, 1999.
- [11] C.L. Howlett, High volume air sampler, 4151742, 1979.
<https://www.google.com.mx/patents/US4151742>.
- [12] Secretaría de Salud de México, NOM-025-SSA1-2014. Valores límite permisibles para la concentración de partículas suspendidas PM10 y PM2.5 en el aire ambiente y criterios para su evaluación, 2014.
- [13] K.-H. Kim, E. Kabir, S. Kabir, A review on the human health impact of airborne particulate matter, *Environ. Int.* 74 (2015) 136–43.
doi:10.1016/j.envint.2014.10.005.

- [14] F. Holguín, M.M. Téllez-Rojo, M. Hernández, M. Cortez, J.C. Chow, J.G. Watson, D. Mannino, I. Romieu, Air pollution and heart rate variability among the elderly in Mexico City, *Epidemiology*. 14 (2003) 521–527. doi:10.1097/01.ede.0000081999.15060.ae.
- [15] I. Hertz-Picciotto, R.J. Baker, P.-S. Yap, M. Dostál, J.P. Joad, M. Lipsett, T. Greenfield, C. Herr, I. Beneš, R. Shumway, H. Pinkerton, E. Kent, R. Šrám, Early childhood lower respiratory illness and air pollution, *Environ. Health Perspect.* 115 (2007) 1510–1518. doi:10.1289/ehp.9617.
- [16] E. Alfaro-Moreno, L. Martínez, C. García-Cuellar, J.C. Bonner, J.C. Murray, I. Rosas, S. Rosales, A. Osornio-Vargas, Biologic effects induced in vitro by PM10 from three different zones of Mexico City., *Environ. Health Perspect.* 110 (2002) 715–720. doi:10.1289/ehp.02110715.
- [17] M.E. Calderón-Segura, S. Gómez-Arroyo, R. Villalobos-Pietrini, F.M. Butterworth, O. Amador-Muñoz, The effects of seasonal weather on the genotoxicity, cytokinetic properties, cytotoxicity and organochemical content of extracts of airborne particulates in Mexico City, *Mutat. Res. - Genet. Toxicol. Environ. Mutagen.* 558 (2004) 7–17. doi:10.1016/j.mrgentox.2003.10.018.
- [18] R. Villalobos-Pietrini, L. Hernández-Mena, O. Amador-Muñoz, Z. Munive-Colín, J.L. Bravo-Cabrera, S. Gómez-Arroyo, A. Frías-Villegas, S. Waliszewski, J. Ramírez-Pulido, R. Ortiz-Muñiz, Biodirected mutagenic chemical assay of PM10 extractable organic matter in Southwest Mexico City, *Mutat. Res. Toxicol. Environ. Mutagen.* 634 (2007) 192–204. doi:10.1016/j.mrgentox.2007.07.004.
- [19] R. Villalobos-Pietrini, O. Amador-Muñoz, S. Waliszewski, L. Hernández-Mena, Z. Munive-Colín, S. Gómez-Arroyo, et al., Mutagenicity and polycyclic aromatic hydrocarbons associated with extractable organic matter from airborne particles $\leq 10\mu\text{m}$ in southwest Mexico City, *Atmos. Environ.* 40 (2006) 5845–5857. doi:10.1016/j.atmosenv.2006.05.009.
- [20] F.R. Cassee, M.-E. Héroux, M.E. Gerlofs-Nijland, F.J. Kelly, Particulate matter beyond mass: recent health evidence on the role of fractions, chemical constituents and sources of emission, *Inhal. Toxicol.* 25 (2013) 802–812. doi:10.3109/08958378.2013.850127.
- [21] F.J. Kelly, J.C. Fussell, Size, source and chemical composition as determinants of toxicity attributable to ambient particulate matter, *Atmos. Environ.* 60 (2012) 504–526. doi:10.1016/j.atmosenv.2012.06.039.
- [22] A.C. Rohr, R.E. Wyzga, Attributing health effects to individual particulate matter constituents, *Atmos. Environ.* 62 (2012) 130–152. doi:10.1016/j.atmosenv.2012.07.036.
- [23] L.W. Stanek, J.D. Sacks, S.J. Dutton, J.-J.B. Dubois, Attributing health effects to apportioned components and sources of particulate matter: An evaluation of

collective results, *Atmos. Environ.* 45 (2011) 5655–5663.

doi:10.1016/j.atmosenv.2011.07.023.

[24] O. Amador Muñoz, A. Delgado Rodríguez, R. Villalobos Pietrini, Z. Munive Colín, R. Ortiz Marttelo, G. Díaz González, J. Bravo-Cabrera, S. Gómez-Arroyo, Partículas suspendidas, hidrocarburos aromáticos policíclicos y mutagenicidad en el suroeste de la ciudad de México, *Rev. Int. Contam. Ambient.* 17 (2001) 193–204.

[25] C.A. Staples, D.R. Peterson, T.F. Parkerton, W.J. Adams, The environmental fate of phthalate esters: A literature review, *Chemosphere.* 35 (1997) 667–749.

doi:10.1016/S0045-6535(97)00195-1.

[26] P. Fernández, J.O. Grimalt, On the global distribution of persistent organic pollutants, *Chim. Int. J. Chem.* 57 (2003) 514–521.

doi:10.2533/000942903777679000.

[27] L. Ritter, K.R. Solomon, J. Forget, Persistent organic pollutants, United States, 1997. The International Programme on Chemical Safety.

[28] K.J. Hageman, C. Bogdal, M. Scheringer, Persistent organic pollutants (POPs): Analytical techniques, environmental fate and biological effects, Elsevier, 2015.

doi:10.1016/B978-0-444-63299-9.00011-9.

[29] E.A. Mamontova, E.N. Tarasova, A.A. Mamontov, Persistent organic pollutants in the natural environments of the city of Bratsk (Irkutsk Oblast): Levels and risk assessment, *Eurasian Soil Sci.* 47 (2014) 1144–1151.

doi:10.1134/S1064229314110076.

[30] M. Odabasi, Y. Dumanoglu, E. Ozgunerge Falay, G. Tuna, H. Altiok, M. Kara, A. Bayram, D. Tolunay, E. Doganay, T. Elbir, Investigation of spatial distributions and sources of persistent organic pollutants (POPs) in a heavily polluted industrial region using tree components, *Chemosphere.* 160 (2016) 114–25.

doi:10.1016/j.chemosphere.2016.06.076.

[31] S. Ozcan, M.E. Aydin, Organochlorine pesticides in urban air: Concentrations, sources, seasonal trends and correlation with meteorological parameters, *Clean - Soil, Air, Water.* 37 (2009) 343–348. doi:10.1002/clen.200900020.

[32] D. Muir, R. Lohmann, Water as a new matrix for global assessment of hydrophilic POPs, *TrAC - Trends Anal. Chem.* 46 (2013) 162–172.

doi:10.1016/j.trac.2012.12.019.

[33] P. Bigus, M. Tobiszewski, J. Namieśnik, Historical records of organic pollutants in sediment cores, *Mar. Pollut. Bull.* 78 (2014) 26–42.

doi:10.1016/j.marpolbul.2013.11.008.

[34] M. Mora, C. Baxter, J.L. Sericano, B. Montoya, J.C. Gallardo, J.R. Rodríguez-Salazar, PBDEs, PCBs, and DDE in eggs and their impacts on aplomado falcons (*Falco femoralis*) from Chihuahua and Veracruz, Mexico, *Environ. Pollut.* 159 (2011) 3433–3438. doi:10.1016/j.envpol.2011.08.025.

- [35] S. Orta-García, F. Pérez-Vázquez, C. González-Vega, J.A. Varela-Silva, L. Hernández-González, I. Pérez-Maldonado, Concentrations of persistent organic pollutants (POPs) in human blood samples from Mexico City, Mexico, *Sci. Total Environ.* 472 (2014) 496–501. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.11.059.
- [36] E.J. Reiner, K.J. Jobst, D. Megson, F.L. Dorman, J.-F. Focant, *Environmental forensics for persistent organic pollutants*, Elsevier, 2014. doi:10.1016/B978-0-444-59424-2.00003-7.
- [37] Organización de las Naciones Unidas, Convención de Estocolmo, ONU. (2013). <http://chm.pops.int>
- [38] W.Y. Shiu, D. Mackay, A critical review of aqueous solubilities, vapor pressures, Henry's law constants, and octanol–water partition coefficients of the polychlorinated biphenyls, *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 15 (1986) 911–929. doi:10.1063/1.555755.
- [39] L. Shen, F. Wania, Compilation, evaluation, and selection of physical - chemical property data for organochlorine pesticides, *J. Chem. Eng. Data.* 50 (2005) 742–768. doi:10.1021/je049693f.
- [40] A. Adad, R. Hmammouchi, A.I. Taghki, A. Abdellaoui, M. Bouachrine, T. Lakhlifi, Atmospheric half-lives of persistent organic pollutants (POPs) study combining DFT and QSPR results, *J. Chem. Pharm. Res.* 5 (2013) 28–41.
- [41] E.L. Flickinger, K.A. King, Some effects of aldrin-treated rice on Gulf Coast wildlife, *J. Wildl. Manage.* 36 (1972) 706–727. doi:10.2307/3799422.
- [42] U. S. National Institute for Occupational Safety and Health, Special occupational hazard review for aldrin/dieldrin, 1978. <https://www.cdc.gov/niosh/docs/1970/78-201.html>
- [43] Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente, Clordecona, perfil de riesgos, ONU. (2007) 30. <http://chm.pops.int/TheConvention/ThePOPs/The12InitialPOPs/tabid/296/Default.aspx>
- [44] U. S. Environmental Protection Agency, Toxicological review of chlordane, 1997. https://cfpub.epa.gov/ncea/iris/iris_documents/documents/toxreviews/0142tr.pdf
- [45] W. Xu, X. Wang, Z. Cai, Analytical chemistry of the persistent organic pollutants identified in the Stockholm Convention: A review, *Anal. Chim. Acta.* 790 (2013) 1–13. doi:10.1016/j.aca.2013.04.026.
- [46] Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. España, Documentación toxicológica para el establecimiento del límite de exposición profesional de dieldrin, 2013. http://intranet.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/LEP%20_VALORES

%20LIMITE/Doc_Toxicologica/Capitulos%2072_82/Ficheros/DLEP%2077.%20dieldr
in.pdf

[47] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (US Department of Health and Human Services), Endrin, 1997. <https://www.atsdr.cdc.gov/toxfaqs/tfacts89.pdf>

[48] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (US Department of Health and Human Services), Heptachlor - heptachlor epoxide, 1993.
https://ntp.niehs.nih.gov/ntp/htdocs/chem_background/.../heptachlor_508.pdf

[49] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (US Department of Health and Human Services), Toxicological profile for polychlorinated biphenyls (PCBs), 2000. <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp17.pdf>

[50] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (US Department of Health and Human Services), Toxicological profile for polybrominated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers, 2004.
<https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp68.pdf>

[51] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (US Department of Health and Human Services), Toxicological profile for hexachlorobenzene, 2013.
<https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp90.pdf>

[52] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (US Department of Health and Human Services), Toxicological profile for alpha-, beta-, gamma-, and delta-hexachlorocyclohexane, 2005. <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp43-p.pdf>

[53] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (US Department of Health and Human Services), Toxicological profile for mirex and chlordecone, 1995.
www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp66-p.pdf

[54] U. S. Environmental Protection Agency, Pentachlorobenzene EPA card, U. S. Environ. Prot. Agency. (2013).
<http://www.epa.gov/osw/hazard/wastemin/minimize/factshts/pentchlb.pdf>

[55] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (US Department of Health and Human Services), Toxicological profile for endosulfan, 2013.
<https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp41.pdf>

[56] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (US Department of Health and Human Services), Toxicological profile for toxaphene, 2014.
<https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp94.pdf>

[57] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (US Department of Health and Human Services), Toxicological profile for DDT/DDE/DDD, 2002.
<https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp35.pdf>

[58] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (US Department of Health and Human Services), Toxicological profile for perfluoroalkyls, 2009.
<https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp200.pdf>

- [59] M. van den Berg, L.S. Birnbaum, M. Denison, M. De Vito, W. Farland, M. Feeley, H. Fiedler, H. Hakansson, A. Hanberg, L.Haws, M. Rose, S. Safe, D. Schrenk, C. Tohyama, A. Tritscher, J. Tuomisto, M. Tysklind, N. Nigal, R. Peterson, The 2005 World Health Organization re-evaluation of human and mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds, *Toxicol. Sci.* 93 (2006) 223–241. doi:10.1093/toxsci/kfl055.
- [60] H.A. Alegria, T.F. Bidleman, T.J. Shaw, Organochlorine pesticides in ambient air of Belize, Central America, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 1953–1958. doi:10.1021/es990982b.
- [61] F. Wong, H. Alegria, L.M. Jantunen, T.F. Bidleman, M. Salvador-Figueroa, G. Gold-Bouchot, V. Ceja-Moreno, S. Waliszewski, R. Infanzon, Organochlorine pesticides in soils and air of southern Mexico: Chemical profiles and potential for soil emissions, *Atmos. Environ.* 42 (2008) 7737–7745. doi:10.1016/j.atmosenv.2008.05.028.
- [62] H. Alegria, T.F. Bidleman, M.S. Figueroa, Organochlorine pesticides in the ambient air of Chiapas, Mexico., *Environ. Pollut.* 140 (2006) 483–491. doi:10.1016/j.envpol.2005.08.007.
- [63] P. Bohlin, K.C. Jones, H. Tovalin, B. Strandberg, Observations on persistent organic pollutants in indoor and outdoor air using passive polyurethane foam samplers, *Atmos. Environ.* 42 (2008) 7234–7241. doi:10.1016/j.atmosenv.2008.07.012.
- [64] F. Wong, H. Alegria, T.F. Bidleman, V. Alvarado, F. Angeles, A. Galarza, E. R. Bandala, C. Hinojosa, G. Galindo, G. Reyes, G. Gold-bouchot, J. Vinicio, M. Zamora, E. Espinoza, E. Ramirez, I. Estrada, Passive air sampling of organochlorine pesticides in Mexico, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 704–710. doi:10.1021/es802385j.
- [65] F. Wong, H. Alegria, T.F. Bidleman, Organochlorine pesticides in soils of Mexico and the potential for soil-air exchange, *Environ. Pollut.* 158 (2010) 749–755. doi:10.1016/j.envpol.2009.10.013.
- [66] M. Odabasi, B. Cetin, A. Bayram, Persistent organic pollutants (POPs) on fine and coarse atmospheric particles measured at two (urban and industrial) sites, *Aerosol Air Qual. Res.* 15 (2015) 1894–1905. doi:10.4209/aaqr.2015.02.0118.
- [67] S.C. Sofuoglu, A. Sofuoglu, T.M. Holsen, C.M. Alexander, J.J. Pagano, Atmospheric concentrations and potential sources of PCBs, PBDEs, and pesticides to Acadia National Park., *Environ. Pollut.* 177 (2013) 116–24. doi:10.1016/j.envpol.2013.02.015.
- [68] I. N. Pérez-Maldonado, M. del R. Ramírez-Jiménez, L.P. Martínez-Arévalo, O.D. López-Guzmán, M. Athanasiadou, A. Bergman, M. Yarto-Ramírez, A. Gavilán-García, L. Yáñez, F. Díaz-Barriga, Exposure assessment of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in Mexican children., *Chemosphere.* 75 (2009) 1215–20. doi:10.1016/j.chemosphere.2009.01.083.

- [69] S.T. Orta-García, L.C. León-Moreno, C. González-Vega, G. Domínguez-Cortinas, G. Espinosa-Reyes, I.N. Pérez-Maldonado, Assessment of the levels of polybrominated diphenyl ethers in blood samples from Guadalajara, Jalisco, Mexico., *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 89 (2012) 925–9. doi:10.1007/s00128-012-0727-3.
- [70] T. Zhang, H. Fiedler, G. Yu, G.S. Ochoa, W.F. Carroll, B.K. Gullett, S. Marklund, A. Touati, Emissions of unintentional persistent organic pollutants from open burning of municipal solid waste from developing countries, *Chemosphere*. 84 (2011) 994–1001. doi:10.1016/j.chemosphere.2011.04.070.
- [71] F. Wania, D. Mackay, Tracking the distribution of persistent organic pollutants, *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996). <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0029659543&partnerID=tZOtx3y1>.
- [72] United Nations Environment Program, Hemispheric transport of air pollution. Persistent organic pollutants, Geneva, 2010. http://www.geosciences.unl.edu/~jwang/docs/publication/paper_pdf/2010/HTAP2010_chapter_5.pdf.
- [73] K. O'Driscoll, B. Mayer, T. Ilyina, T. Pohlmann, Modelling the cycling of persistent organic pollutants (POPs) in the North Sea system: Fluxes, loading, seasonality, trends, *J. Mar. Syst.* 111–112 (2013) 69–82. doi:10.1016/j.jmarsys.2012.09.011.
- [74] L. Shen, F. Wania, Y.D. Lei, C. Teixeira, D.C.G. Muir, T.F. Bidleman, Atmospheric distribution and long-range transport behavior of organochlorine pesticides in North America, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 409–420. doi:10.1021/es049489c.
- [75] L. Melymuk, M. Robson, P.A. Helm, M.L. Diamond, PCBs, PBDEs, and PAHs in Toronto air: Spatial and seasonal trends and implications for contaminant transport, *Sci. Total Environ.* 429 (2012) 272–280. doi:10.1016/j.scitotenv.2012.04.022.
- [76] K. Lohman, C. Seigneur, Atmospheric fate and transport of dioxins: Local impacts, *Chemosphere*. 45 (2001) 161–171. doi:10.1016/S0045-6535(00)00559-2.
- [77] U. S. Environmental Protection Agency, Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air, 1999.
- [78] M.I. Beser, J. Beltrán, V. Yusà, Design of experiment approach for the optimization of polybrominated diphenyl ethers determination in fine airborne particulate matter by microwave-assisted extraction and gas chromatography coupled to tandem mass spectrometry, *J. Chromatogr. A.* 1323 (2014) 1–10. doi:10.1016/j.chroma.2013.10.081.
- [79] I. Fulara, M. Czaplicka, Methods for determination of polybrominated diphenyl ethers in environmental samples -review, *J. Sep. Sci.* 35 (2012) 2075–87. doi:10.1002/jssc.201200100.

- [80] M.E. Aydin, S. Ozcan, A. Tor, Ultrasonic solvent extraction of persistent organic pollutants from airborne particles, *Clean-Soil Air Water*. 35 (2007) 660–668. doi:DOI 10.1002/clen.200700049.
- [81] S. Mane, D.H. Bremner, A. Tziboula-Clarke, M.A. Lemos, Effect of ultrasound on the extraction of total anthocyanins from Purple Majesty potato, *Ultrason. Sonochem.* 27 (2015) 509–514. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.06.021.
- [82] Y. Liu, X. Fu, S. Tao, L. Liu, W. Li, B. Meng, Comparison and analysis of organochlorine pesticides and hexabromobiphenyls in environmental samples by gas chromatography – electron capture detector and gas chromatography – mass spectrometry, *J. Chromatogr. Sci.* 53 (2014) 197–203. doi:10.1093/chromsci/bmu048.
- [83] R.C. Dougherty, Negative chemical ionization mass spectrometry: Applications in environmental analytical chemistry, *Biol. Mass Spectrom.* 8 (1981) 283–292. doi:10.1002/bms.1200080702.
- [84] G. Eppe, J.-F. Focant, C. Pirard, E. De Pauw, PTV-LV-GC/MS/MS as screening and complementary method to HRMS for the monitoring of dioxin levels in food and feed, *Talanta*. 63 (2004) 1135–46. doi:10.1016/j.talanta.2004.05.056.
- [85] L.S. Haug, C. Thomsen, V.H. Liane, G. Becher, Comparison of GC and LC determinations of hexabromocyclododecane in biological samples - results from two interlaboratory comparison studies, *Chemosphere*. 71 (2008) 1087–1092. doi:10.1016/j.chemosphere.2007.10.044.
- [86] T. Nevalainen, J. Koistinen, P. Nurmela, Synthesis, structure verification, and chromatographic relative retention times for polychlorinated diphenyl ethers, *Environ. Sci. Technol.* 28 (1994) 1341–1347. doi:10.1021/es00056a024.
- [87] D.B. Hibbert, Experimental design in chromatography: A tutorial review, *J. Chromatogr. B*. 910 (2012) 2–13. doi:10.1016/j.jchromb.2012.01.020.
- [88] L.V. Candiotti, M.M. De Zan, M.S. Cámara, H.C. Goicoechea, Experimental design and multiple response optimization. Using the desirability function in analytical methods development, *Talanta*. 124 (2014) 123–138. doi:10.1016/j.talanta.2014.01.034.
- [89] A.G. Santos, A.C.D. Regis, G.O. da Rocha, M. de A. Bezerra, R.M. de Jesus, J.B. de Andrade, A simple, comprehensive, and miniaturized solvent extraction method for determination of particulate-phase polycyclic aromatic compounds in air, *J. Chromatogr. A*. 1435 (2016) 6–17. doi:10.1016/j.chroma.2016.01.018.
- [90] M.P. Callao, Multivariate experimental design in environmental analysis, *Trends Anal. Chem.* 62 (2014) 86–92. doi:10.1016/j.trac.2014.07.009.
- [91] O. Amador-Muñoz, R. Villalobos-Pietrini, J. Miranda, L.E. Vera-Avila, Organic compounds of PM_{2.5} in Mexico Valley: Spatial and temporal patterns, behavior and

sources, *Sci. Total Environ.* 409 (2011) 1453–1465.

doi:10.1016/j.scitotenv.2010.11.026.

[92] M.A. Murillo-Tovar, O. Amador-Muñoz, R. Villalobos-Pietrini, P.J. Marriott, Selective separation of oxy-PAH from n-alkanes and PAH in complex organic mixtures extracted from airborne PM_{2.5}, *Chromatographia*. 72 (2010) 913–921.

doi:10.1365/s10337-010-1738-z.

[93] G. Amaya-Martínez, Estandarización de un método analítico para la determinación de compuestos cancerígenos en pulmón pediátrico, Tesis, Universidad Nacional Autónoma de México, 2012.

[94] M.D. Esclapez, J. V. García-Pérez, A. Mulet, J.A. Cárcel, Ultrasound-assisted extraction of natural products, *Food Eng. Rev.* 3 (2011) 108–120.

doi:10.1007/s12393-011-9036-6.

[95] G. Santos-Medina, Estandarización de un nuevo método de extracción a microescala empleando una celda asistida por ultrasonido para la determinación de PAH en PM emitidas por la combustión de diésel y biodiesel, Tesis, Universidad Nacional Autónoma de México, 2012.

[96] O. Amador-Muñoz, G. Santos-Medina, A. Jazcilevich-Diamant, B. Valle-Hernández, Celda de extracción a microescala, asistida por ultrasonido, con y sin reflujo, acoplada a un sistema de filtración, Patente mexicana 325624, Instituto Mexicano de la Propiedad Intelectual, México, D. F. 11 de noviembre de 2014.

[97] O. Amador-Muñoz, G. Santos-Medina, A. Jazcilevich-Diamant, B. Valle-Hernández, Dispositivo integrado por múltiples deflexiones para la recuperación de compuestos orgánicos debido a la evaporación de disolventes orgánicos por arrastre de vapor, Patente mexicana 325625, Instituto Mexicano de la Propiedad Intelectual, México, D. F. 11 de noviembre de 2014.

[98] J.N. Miller, J.C. Miller, *Statistics and chemometrics for analytical chemistry*, 4th ed., Pearson/Prentice Hall, 2005.

<https://books.google.com.mx/books?id=Efx77dxOC3sC>.

[99] A.J. Cessna, D.T. Waite, L. a. Kerr, R. Grover, Duplicate sampling reproducibility of atmospheric residues of herbicides for paired pan and high-volume air samplers, *Chemosphere*. 40 (2000) 795–802. doi:10.1016/S0045-6535(99)00259-3.

[100] R. Bossi, H. Skov, K. Vorkamp, J. Christensen, S.C. Rastogi, A. Egeløv, P. Dorthe, Atmospheric concentrations of organochlorine pesticides, polybrominated diphenyl ethers and polychloronaphthalenes in Nuuk, South-West Greenland, *Atmos. Environ.* 42 (2008) 7293–7303. doi:10.1016/j.atmosenv.2008.06.049.

[101] A.K. Halse, M. Schlabach, S. Eckhardt, A. Sweetman, K.C. Jones, K. Breivik, Spatial variability of POPs in European background air, *Atmos. Chem. Phys.* 11 (2011) 1549–1564. doi:10.5194/acp-11-1549-2011.

- [102] Y. Li, D. Geng, F. Liu, T. Wang, P. Wang, Q. Zhang, et al., Study of PCBs and PBDEs in King George Island, Antarctica, using PUF passive air sampling, *Atmos. Environ.* 51 (2012) 140–145. doi:10.1016/j.atmosenv.2012.01.034.
- [103] V. Barwick, Strategies for solvent selection—a literature review, *Trends Anal. Chem.* 16 (1997).
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165993697000393>.
- [104] E.K. Kopp, H. Fromme, W. Volkel, Analysis of common and emerging brominated flame retardants in house dust using ultrasonic assisted solvent extraction and on-line sample preparation via column switching with liquid chromatography-mass spectrometry, *J. Chromatogr. A.* 1241 (2012) 28–36. doi:10.1016/j.chroma.2012.04.022.
- [105] D. Prat, J. Hayler, A. Wells, A survey of solvent selection guides, *Green Chem.* 16 (2014) 4546–4551. doi:10.1039/C4GC01149J.
- [106] Q. Xu, X. Zhu, B. Henkelmann, K.W. Schramm, J. Chen, Y. Ni, Wang, G. Wei, J. Mu, S. Qin, L. Songtao, Y. Li, Simultaneous monitoring of PCB profiles in the urban air of Dalian, China with active and passive samplings, *J. Environ. Sci. (China)*. 25 (2013) 133–143. doi:10.1016/S1001-0742(12)60030-8.
- [107] R.H. Myers, D.C. Montgomery, *Response Surface Methodology: Process and Product in Optimization Using Designed Experiments*, 1st ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, NY, USA, 1995.
- [108] F. Priego-Capote, M.D. Luque de Castro, Analytical uses of ultrasound I. Sample preparation, *TrAC Trends Anal. Chem.* 23 (2004) 644–653. doi:10.1016/j.trac.2004.06.006.
- [109] G. Cravotto, S. di Carlo, V. Tumiatti, C. Roggero, H.D. Bremner, Degradation of persistent organic pollutants by Fenton's reagent facilitated by microwave or high-intensity ultrasound, *Environ. Technol.* 26 (2005) 721–724. doi:10.1080/09593332608618513.
- [110] M. Odabasi, B. Cetin, Determination of octanol-air partition coefficients of organochlorine pesticides (OCPs) as a function of temperature: Application to air-soil exchange, *J. Environ. Manage.* 113 (2012) 432–439. doi:10.1016/j.jenvman.2012.10.010.
- [111] X.M. Li, X.M. Li, X.X. Yang, Q. Li, B. Huang, X.J. Pan, An optimized method based on MAE-SPE-GC-MS for the analysis of thirteen PBDEs in airborne particles, *Anal. Methods*. 6 (2014) 9658–9666. doi:10.1039/C4AY01708K.
- [112] X. Wang, X. Li, H. Cheng, X. Xu, G. Zhuang, C. Zhao, Organochlorine pesticides in particulate matter of Beijing, China, *J. Hazard. Mater.* 155 (2008) 350–357. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.11.116.
- [113] H. Qi, W.-L. Li, L.-Y. Liu, W.-W. Song, W.-L. Ma, Y.-F. Li, Brominated flame retardants in the urban atmosphere of Northeast China: concentrations, temperature

- dependence and gas-particle partitioning., *Sci. Total Environ.* 491–492 (2014) 60–6. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.03.002.
- [114] E. Hoh, R. Hites, Brominated flame retardants in the atmosphere of the East-Central United States, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 7794–802. doi:10.1021/es050718k.
- [115] P. Anttila, E. Brorström-Lundén, K. Hansson, H. Hakola, M. Vestenius, Assessment of the spatial and temporal distribution of persistent organic pollutants (POPs) in the Nordic atmosphere, *Atmos. Environ.* 140 (2016) 22–33. doi:10.1016/j.atmosenv.2016.05.044.
- [116] National Institute of Standards and Technology, Certificate of analysis SRM 2787, 2000.
- [117] R. Dobson, A. Scheyer, A.L. Rizet, P. Mirabel, M. Millet, Comparison of the efficiencies of different types of adsorbents at trapping currently used pesticides in the gaseous phase using the technique of high-volume sampling, *Anal. Bioanal. Chem.* 386 (2006) 1781–1789. doi:10.1007/s00216-006-0737-2.
- [118] Comisión Ambiental Metropolitana de la Ciudad de México, Precontingencia ambiental atmosférica abril 2013, Gob. La Ciudad México. (2013). <https://comisionambiental.wordpress.com/2013/04/>
- [119] L. Becker, U. Schenker, M. Scheringer, Overall persistence, long-range transport potential and global distribution of endosulfan and its transformation products, 2009. http://chm.pops.int/Portals/0/docs/Responses_on_Annex_E_information_for_endosulfan/Swiss_090109_Endosulfan_ETHZ_Jan%2020093018.pdf
- [120] C. Coscollà, A. Muñoz, E. Borrás, T. Vera, M. Ródenas, V. Yusà, Particle size distributions of currently used pesticides in ambient air of an agricultural Mediterranean area, *Atmos. Environ.* 95 (2014) 29–35. doi:10.1016/j.atmosenv.2014.06.022.
- [121] N. Garg, P. Lata, S. Jit, N. Sangwan, A.K. Singh, V. Dwivedi, N. Neha, Laboratory and field scale bioremediation of hexachlorocyclohexane (HCH) contaminated soils by means of bioaugmentation and biostimulation, *Biodegradation.* 27 (2016) 179–193. doi:10.1007/s10532-016-9765-6.
- [122] C.A. de Wit, An overview of brominated flame retardants in the environment, *Chemosphere.* 46 (2002) 583–624. doi:10.1016/S0045-6535(01)00225-9.
- [123] H.A. Alegria, F. Wong, L.M. Jantunen, T.F. Bidleman, M.S. Figueroa, G.G. Bouchot, V. Moreno, Organochlorine pesticides and PCBs in air of southern Mexico (2002–2004), *Atmos. Environ.* 42 (2008) 8810–8818. doi:10.1016/j.atmosenv.2008.04.053.
- [124] W.J. Deng, J.S. Zheng, X.H. Bi, J.M. Fu, M.H. Wong, Distribution of PBDEs in air particles from an electronic waste recycling site compared with Guangzhou and

Hong Kong, South China, *Environ. Int.* 33 (2007) 1063–9.

doi:10.1016/j.envint.2007.06.007.

[125] W. He, N. Qin, Q.-S. He, X.-Z. Kong, W.-X. Liu, Q.-M. Wang, et al., Atmospheric PBDEs at rural and urban sites in central China from 2010 to 2013: Residual levels, potential sources and human exposure, *Environ. Pollut.* 192 (2014) 232–243.

doi:10.1016/j.envpol.2014.03.014.

[126] L. Melymuk, M. Robson, P.A. Helm, M.L. Diamond, PCBs, PBDEs, and PAHs in Toronto air: Spatial and seasonal trends and implications for contaminant transport, *Sci. Total Environ.* 429 (2012) 272–280. doi:10.1016/j.scitotenv.2012.04.022.

[127] C. Coscollà, P. Colin, A. Yahyaoui, O. Petrique, V. Yusà, A. Mellouki, et al., Occurrence of currently used pesticides in ambient air of Centre Region (France), *Atmos. Environ.* 44 (2010) 3915–3925. doi:10.1016/j.atmosenv.2010.07.014.

[128] C. Degrendele, K. Okonski, L. Melymuk, L. Landlová, P. Kukučka, P. Čupr, J. Klánová, Size specific distribution of the atmospheric particulate PCDD/Fs, dl-PCBs and PAHs on a seasonal scale: Implications for cancer risks from inhalation, *Atmos. Environ.* 98 (2014) 410–416. doi:10.1016/j.atmosenv.2014.09.001.

[129] Y. Zhao, L. Yang, Q. Wang, Modeling Persistent Organic Pollutant (POP) partitioning between tree bark and air and its application to spatial monitoring of atmospheric POPs in Mainland China, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 6046–6051. doi:10.1021/es800188q.

[130] K. Breivik, R. Alcock, Y.-F. Li, R.E. Bailey, H. Fiedler, J.M. Pacyna, Primary sources of selected POPs: regional and global scale emission inventories, *Environ. Pollut.* 128 (2004) 3–16. doi:10.1016/j.envpol.2003.08.031.

[131] H. Goebel, S. Gorbach, W. Knauf, R.H. Rimpau, H. Hüttenbach, Properties, effects, residues, and analytics of the insecticide endosulfan, *Residue Rev.* 83 (1982) 1–174. <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0020460195&partnerID=tZOtx3y1>.

[132] M. Gopal, I. Mukherjee, Determination of residues of endosulfan and endosulfan sulfate on eggplant, mustard and chickpea, *Pestic. Sci.* 37 (1993) 67–72. doi:10.1002/ps.2780370110.

[133] S.S. Walse, G.I. Scott, J.L. Ferry, Stereoselective degradation of aqueous endosulfan in modular estuarine mesocosms: formation of endosulfan [γ]-hydroxycarboxylate, *J. Environ. Monit.* 5 (2003) 373–379. doi:10.1039/B212165D.

[134] W.F. Schmidt, C.J. Hapeman, L.L. McConnell, S. Mookherji, C.P. Rice, J.K. Nguyen, J. Quin, H. Li, Temperature-dependent Raman spectroscopic evidence of molecular mechanism for irreversible isomerization of β -endosulfan to α -endosulfan, *J. Agric. Food Chem.* 62 (2014) 2023–30. doi:10.1021/jf4044404w.

- [135] M. Oehme, S. Manoe, The long-range transport of organic pollutants to the Arctic, *Zeitschrift Fuer Anal. Chemie.* 319 (1984) 141–146.
<http://search.proquest.com/docview/14116947?accountid=171201>.
- [136] S.-J. Chen, N. Ding, Z.-C. Zhu, M. Tian, X.-J. Luo, B.-X. Mai, Sources of halogenated brominated retardants in house dust in an industrial city in southern China and associated human exposure, *Environ. Res.* 135 (2014) 190–195.
doi:10.1016/j.envres.2014.09.013.
- [137] M.K. Sharma, C.K. Jain, Transport of lindane through soil column BT - Management of water, energy and bio-resources in the era of climate change: Emerging issues and challenges, in: J.N. Raju, W. Gossel, A.L. Ramanathan, M. Sudhakar (Eds.), 1a ed., Springer International Publishing, India, 2015: pp. 281–295.
doi:10.1007/978-3-319-05969-3_22.
- [138] M. Dadhwal, A. Singh, O. Prakash, S.K. Gupta, K. Kumari, P. Sharma, S. Jit, N. Verma, Proposal of biostimulation for hexachlorocyclohexane (HCH)-decontamination and characterization of culturable bacterial community from high-dose point HCH-contaminated soils, *J. Appl. Microbiol.* 106 (2009) 381–92.
doi:10.1111/j.1365-2672.2008.03982.x.
- [139] D.A. Rubinos, R. Villasuso, S. Muniategui, M.T. Barral, F. Díaz-Fierros, Using the landfarming technique to remediate soils contaminated with hexachlorocyclohexane isomers, *Water Air Soil Pollut.* 181 (2007) 385–399.
doi:10.1007/s11270-006-9309-5.
- [140] Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático, Agricultura y Desarrollo Rural en el Distrito Federal. Censo 2007, 2013.
http://internet.contenidos.inegi.org.mx/contenidos/productos//prod_serv/contenidos/espanol/bvinegi/productos/censos/agropecuaria/2007/panora_agrop/mex/PanagroMex1.zip
- [142] M. Shoeib, L. Ahrens, L. Jantunen, T. Harner, Concentrations in air of organobromine, organochlorine and organophosphate flame retardants in Toronto, Canada, *Atmos. Environ.* 99 (2014) 140–147.
doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.09.040>.
- [143] Gobierno de la Ciudad de México, Base de datos de la Red Automática de “Monitoreo” Atmosférico del Gobierno de la Ciudad de México, (2017).
<http://www.aire.cdmx.gob.mx/default.php?opc='aKBhnmM='>.



An innovative ultrasound assisted extraction micro-scale cell combined with gas chromatography/mass spectrometry in negative chemical ionization to determine persistent organic pollutants in air particulate matter



E. Beristain-Montiel, R. Villalobos-Pietrini, G.E. Arias-Loaiza, S.L. Gómez-Arroyo, O. Amador-Muñoz*

Centro de Ciencias de la Atmósfera, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito exterior, 04510, México City, Distrito Federal, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 30 August 2016

Received in revised form

19 November 2016

Accepted 22 November 2016

Available online 23 November 2016

Keywords:

Micro scale extraction

PM_{2.5}

Persistent organic pollutants

Mexico

ABSTRACT

New clean technologies are needed to determine concentration of organic pollutants without generating more pollution. A method to extract Persistent Organic Pollutants (POPs) from airborne particulate matter was developed using a novel technology recently patented called ultrasound assisted extraction micro-scale cell (UAE-MS). This technology extracts, filters, collects the sample, and evaporates the solvent, on-line. No sample transfer is needed. The cell minimizes sample manipulation, solvent consumption, waste generation, time, and energy; fulfilling most of the analytical green chemistry protocol. The methodology was optimized applying a centred 2³ factorial experimental design. Optimum conditions were used to validate and determine concentration of 16 organochlorine pesticides (OCs) and 6 polybrominated diphenyl ethers (PBDEs). The best conditions achieved were 2 extractions with 5 mL (each) of dichloromethane over 5 min (each) at 60 °C and 80% ultrasound potency. POPs were determined by gas chromatography/mass spectrometry in negative chemical ionization (GC/MS-NCI). Analytical method validation was carried out on airborne particles spiked with POPs at seven concentration levels between 0.5 and 26.9 pg m⁻³. This procedure was done by triplicate (N = 21). Recovery, ranged between 65.5 ± 2.3% and 107.5 ± 3.0% for OCs and between 79.1 ± 6.5% and 105.2 ± 3.8% for PBDEs. Linearity (r²) was ≥ 0.94 for all compounds. Method detection limits, ranged from 0.5 to 2.7 pg m⁻³, while limits of quantification (LOQ), ranged from 1.7 to 9.0 pg m⁻³. A Bias from -18.6% to 9% for PBDEs was observed in the Standard Reference Material (SRM) 2787. SRM 2787 did not contain OCs. OCs recoveries were equivalent by UAE-MS and Soxhlet methods UAE-MS optimized extraction conditions reduced 30 times less solvent and decreased the extraction time from several hours to ten minutes, respect to Soxhlet. UAE-MS was applied to 15 samples of particles less than 2.5 μm (PM_{2.5}) from three seasons (warm dry, rainy, and cold dry) collected in five sites around Mexico City. OCs (4,4'-DDE and endrin aldehyde) concentrations ranged from <LOQ to 12.6 pg m⁻³, while PBDEs levels were below the quantification limit, although BDE-99 was detected in all samples. UAE-MS is a novel technology to determine organic compounds present in trace concentrations in particulate matter. This technology can be extended to extract organic compounds in different solid matrices to minimize time extraction and solvent consumption.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Persistent Organic Pollutants (POPs) are a group of synthetic organic compounds that are highly toxic, persistent and globally distributed in the environment. POPs are soluble in adipose tissue.

They can be bioaccumulated and biomagnified in living organisms across the food chain [1]. Some of the effects afforded by POP exposure include diabetes, thyroid disruption, hormonal diseases, reproductive problems and even cancer [2]. The Stockholm Convention is a global effort to regulate and eliminate POPs to decrease the damage to human health and to the environment. POPs include organochlorine pesticides (OCs), industrial chemical substances like polychlorinated biphenyls (PCBs), polybrominated

* Corresponding author.

E-mail address: oam@atmosfera.unam.mx (O. Amador-Muñoz).

biphenyl ethers (PBDEs) and oxidation products like polyhalogenated dibenzo dioxins and furans (PCDDs/Fs).

In October 2013, the International Agency for Research on Cancer as part of the World Health Organization classified to outdoor air pollution as carcinogenic to humans (Group 1). Particulate matter is one of the major constituents of air pollution, and was also classified as carcinogenic to humans (Group 1) [3]. The chemical composition of particulate matter is largely responsible for the adverse effects on human health [4,5]. Several studies have identified POPs in particulate matter [6,7].

Because POP concentrations are typically in the pg m^{-3} range, efficient and reproducible analytical methodologies are needed to guarantee their adequate detection and quantification. Soxhlet extraction has been the conventional technique to recover POPs from aerosol [8]. However, high amounts of extraction solvents (>150 mL) and long extraction times (12–72 h) are usually required for this technique. Instead, more environment friendly techniques have been developed to extract POPs from aerosol. These include Pressurized Liquid Extraction (PLE) [6], Ultrasonic Assisted Extraction (UAE) [9], Microwave Extraction (MAE) [10] and Supercritical Fluid Extraction (SFE) [11], which use small solvent volumes, and Solid Phase Microextraction (SPME) [12] which do not require the use of organic solvents.

Green Chemistry is a field focused at the molecular level on achieving sustainability in an integrated system, and is guided by twelve principles [13]. It is defined as the “design of chemical products and processes to reduce or eliminate the use and generation of hazardous substances”. Green Analytical Chemistry (GAC) has emerged as an extension of Green Chemistry to change the use of existing analytical methodologies by favourable environmental methodologies [14]. The main objectives of GAC are to measure chemicals without generating waste, the use of smaller amounts of harmful solvents and reagents, less energy consumption and produce an overall high cost benefit. The miniaturization of the chemical analysis equipment [15] or micro-scale technology is a technique which fulfills these objectives. The term “micro total analysis system” refers to reducing the size of the analytical systems [16]. Miniaturization is focused on decreasing costs, the consumption of reagents, the analysis time and sample volumes [17]. The risk of accidents and the exposure to toxic and hazardous waste generation is also reduced. The micro-scale technology can be implemented in analytical procedures with no loss of quality in the analysis by using conventional analytical methodologies.

In this study, we develop a methodology to determine organochlorine pesticides (OCPs) and polybrominated biphenyl ethers (PBDEs) in airborne particulate matter $\leq 2.5 \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2.5}$). The methodology uses a novel microscale technology design which was recently patented [18–20] to extract, filter, collect the sample and evaporate the solvent excess on-line. This technology is more environmentally friendly than traditional analytical chemistry since minimize the sample manipulation, organic solvent consumption, waste generation, energy and time extraction, fulfilling most of the principles adopted by the GAC [14].

2. Experimental

2.1. Chemicals

Organochlorine pesticides (OCLs) mix (purity, 97.5–99.5%): 4,4'-DDD; 4,4'-DDE; 4,4'-DDT; endosulfan I; Aldrin; endosulfan II; α -HCH; β -HCH; γ -HCH; δ -HCH; dieldrin; endosulfan sulfate; endrin; endrin aldehyde; heptachlor and heptachlor epoxide, were purchased from Chem Service (West Chester PA, USA). Polybrominated biphenyl ethers (PBDEs): 2,2',4,4'-tetraBDE (BDE-47); 2,2',4,4',5-pentaBDE (BDE-99); 2,2',4,4',6-pentaBDE (BDE-100),

2,2',4,4',5,5'-hexaBDE (BDE-153); 2,2',4,4',5,6'-hexaBDE (BDE-154) and decaBDE (BDE-209) were purchased from Chiron, AS (purity 99.8%, Chiron, Norway). Decachlorobiphenyl (purity 99.3%), 4,4'-dibromooctafluorobiphenyl (purity 99.8%) and 4,4'-dibromobiphenyl (purity 99.8%), used as internal standards, were acquired from Chem Service (ChemService, USA). Honeywell-Burdick & Jackson (Muskegon MI, USA) supplied acetone, *n*-hexane and dichloromethane (HPLC grade).

2.2. Ultrasound assisted extraction micro-scale cell (UAE-MS)

Ultrasound-assisted extraction (UAE) is a technique that is greener than more classical techniques that use large amounts of solvents and long operation times [21]. Cavitation increases analyte solubility and solvent diffusivity inside the matrix. In this study, we used UAE as power source for POPs extraction with a frequency of 40 kHz. Fig. 1A shows the components of the UAE-MS. This technology extracts, filters, and collects analytes on-line. No sample transfer is needed as in conventional ultrasound extraction or other extraction techniques where solvents are used. It was recently patented by Amador-Muñoz et al. [18]. The design consisted of a glass micro-scale cell (MSC) (1) that contained the sample and the solvent. The MSC was connected on the bottom side to a PTFE filter holder (2) and a Teflon rotatory valve (3). On the top, the MSC was connected to a condenser (4) to avoid analyte loss by evaporation. The MSC, the filter holder, and the valve were protected by a glass jacket (5). All components were immersed in an ultrasound bath (6). Time, temperature and ultrasound potency were controlled. After the extraction process, the rotatory valve was opened and the solvent was evaporated with the Baffled Liner System.

2.3. Baffled liner system (BLS)

BLS (Fig. 1B) is a technology used to evaporate the organic solvent. The system consisted of a container (7) with a screw-on cap with two orifices; one of which was used to introduce nitrogen gas flow (8). The second orifice contained a PTV (programmable temperature vaporizing) chromatographic baffled liner (9). A soft nitrogen flow entered the container, reaching the solvent surface and carrying the solvent vapours into the baffled liner. During this process, some organic compounds can also be evaporated together with the solvent and carried into the liner; however, due to sub-ambient temperatures naturally produced by the nitrogen flow, the organic compounds condense and stick to the internal walls of the liner [19]. This process is similar to that developed in the PTV injector of a gas chromatograph when solvent mode is used. At the end of the evaporation process, the compounds stuck in the baffled liner walls were turned to the remaining organic extract by rinsing the liner with drops of the solvent. Finally, the volume of the extract was adjusted to 1 mL with dichloromethane, making it ready for gas chromatography–mass spectrometry analysis.

2.4. UAE-MS optimization

In this study, recovery tests were carried out with the spiking method. This procedure has been extensively applied in different environmental matrix [22,23], including airborne particles [24,25]. Recovery experiments used the slurry spiking method with 22 native POPs spiked on $\text{PM}_{2.5}$. Particles were previously collected on glass fibre filters. Particle-native compound interaction was overnight to allow the sorption process between particles and native POPs.

The first extraction condition used in this study was based on our previous procedure to determine polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in particulate matter using only UAE [26,27]. In this study, we evaluated solvent type, number of consecutive extrac-

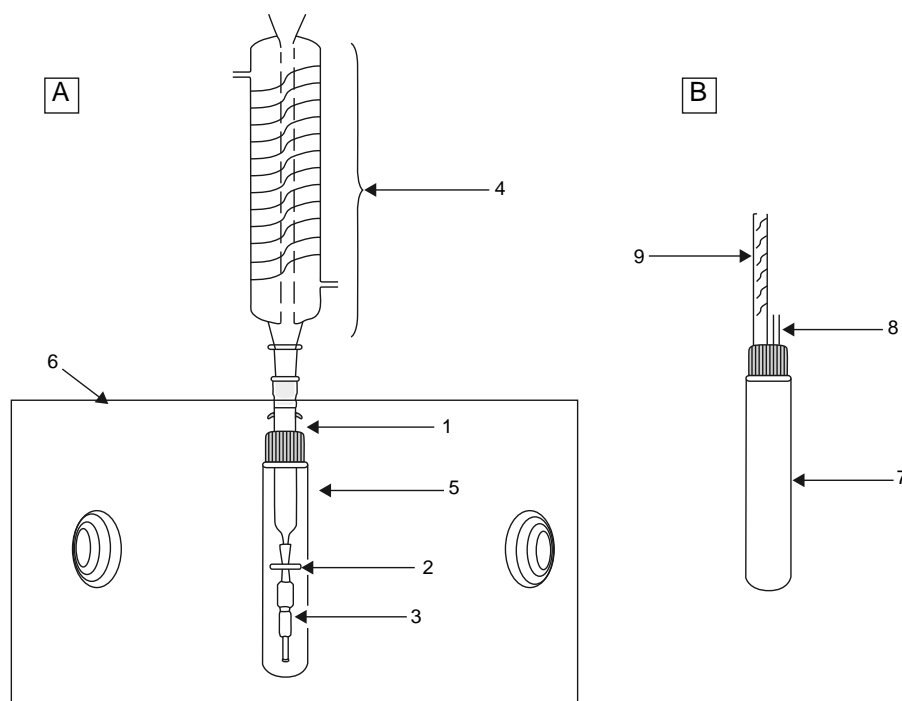


Fig. 1. A. Ultrasound assisted extraction micro-scale cell (UAE-MS). B. Baffled liner system (BLS) to evaporate the solvent excess. 1–Micro-scale cell, 2–Filter holder, 3–Rotatory valve, 4–Condenser, 5–Glass jacket, 6–Ultrasound bath, 7–Organic extract container, 8–Nitrogen flow inlet and 9–Baffled liner.

tions, time, temperature, solvent volume, and potency of ultrasonic waves. The solvent type and number of extractions were evaluated using a single factor experiment, three solvents were tested: dichloromethane, acetone, and hexane. These solvents (individual or mixed) have been extensively used to determine organochlorine pesticides (OCs) and polybrominated biphenyl ethers (PBDEs) in airborne particles [9,28]. Three consecutive extractions were carried out for each solvent. A glass fibre filter containing PM_{2.5} was spiked with POPs using 50 ng of 16 OCs and 6 PBDEs from a reference solution. The spiked sample was cut into small pieces and settled into the extraction MSC. Another portion of non-spiked filter was also extracted to subtract the innate content of POPs in PM_{2.5}. Recoveries were calculated comparing POP concentrations obtained after extraction and POP concentrations in the reference solution. The experiments were carried out in triplicate at 60 °C for 5 min and 100% of ultrasound potency.

Once the extraction solvent was determined, a centred 2³ factorial experimental design based on two magnitude levels (high and low), and three factors (temperature, time, and potency of ultrasound) was developed to optimize the extraction conditions of 16 OCs and 6 PBDEs. Factorial experimental design was carried out on filters containing PM_{2.5} spiked with 50 ng of 16 OCs and 6 PBDEs. Extractions were carried out at nine different conditions (Table S1, Supplementary material). Each condition was extracted in triplicate. A total number of N = 27 experiments were carried out. Blanks (N = 9) and non-spiked (N = 9) filters with PM_{2.5} were also extracted. The model to fit the experimental results is showed by Eq. (1).

$$DF = X_1T + X_2t + X_3P + X_4Tt + X_5TP + X_6tP + X_7TtP \quad (1)$$

Where: X_i – coefficients of the magnitude effect T – temperature t – time P – potency Tt – temperature-time interaction TP – temperature-potency interaction tP – time-potency interaction TtP – temperature-time-potency interaction

A positive value of X_i results in an increase of DF and therefore, an increase in recovery; while negative values, cause a decrease in DF and a subsequent decrease in recovery [29]. DF closer to 1 is equivalent to efficiency closer to 100%. The values of DF can be

plotted in a Global Response Surface Plot (GRSP), which summarize the results of a central composite design experiment. This plot combines all responses to illustrate the highest DF for OCs and PBDEs. A multiple response model based on spline interpolation was used to illustrate the DF for OCs and PBDEs. Linearity of models was evaluated with lack of fit test (ANOVA) and residuals normal distribution test (Shapiro Wilks, W).

2.5. Gas chromatography–mass spectrometry with negative chemical ionization (GC–MS/NCI)

GC–MS was performed on an Agilent 6890 GC/5973N MS. A 60 m DB-35 capillary column (J&W, USA 0.25 mm inner diameter, 0.25 μm film thickness) was used to separate the analytes. Helium (99.998%, Infra, Mexico) was used as carrier gas with a constant flow of 1.2 mL min⁻¹. Two microliters of extract were injected in splitless at 250 °C. The oven was operated with a temperature ramp: 40 °C for 1 min, 50 °C min⁻¹ up to 110 °C, 5 °C min⁻¹ up to 303 °C, 20 °C min⁻¹ up to 335 °C for 20 min. Quadrupole and ion source temperatures were 150 °C. The total analysis time was 62.6 min. A mass spectrometer with chemical ionization source was operated in negative ionization mode and selective ion monitoring (NCI/SIM). Methane was used as a chemical reagent. Selected ions for POPs analysis are shown in Table S2 in Supplementary material.

2.6. Calibration curves

Preliminary analysis of POP determination on particles in different cities around the world, allowed us to select the calibration range. Sixteen OCs, six PBDEs and three internal standards (Table S2) were used to prepare calibration curves (instrumental and method). A balance (Sartorius, BP211D) previously verified with mass E2 (1 and 20 mg, Sartorius, Germany) was used to weight the standards. Standard mixture solutions were prepared at 23 °C. Similarly, the internal standard (IS) mixture was added to each calibration level for a final concentration of 25 pg μL⁻¹. 4,4'-dibromooctafluorobiphenyl was used as an IS for POPs with

retention times (RTs) shorter than 31 min. 4,4'-dibromobiphenyl was used for those compounds with RTs between 31 and 43 min, while decaclorobiphenyl was used for POPs with RTs > 43 min.

Instrumental calibration curves were prepared with seven concentration levels: 1, 2, 4, 10, 30, 40 and 50 $\mu\text{g mL}^{-1}$. Each level was analyzed in triplicate. Method calibration curves were prepared in the concentration range: 0.5, 1.1, 2.2, 5.4, 16.1, 21.5 and 26.9 $\mu\text{g m}^{-3}$ of POPs. An air volume of 1875 m^3 was used to calculate the concentration. Method calibration curves were used to evaluate the method efficiency and to quantify POPs found in $\text{PM}_{2.5}$ samples.

2.7. Analytical method validation

The analytical method was validated under optimal extraction conditions. Efficiencies for OCl and PBDEs were evaluated on filters containing $\text{PM}_{2.5}$ spiked with POPs, at 1, 2, 4, 10, 30, 40 and 50 ng. Non-spiked filters containing $\text{PM}_{2.5}$ were also considered to calculate POPs recoveries, as explained in section 2.4. Experiments were done in triplicate ($N=21$). Accuracy of the method for PBDEs was evaluated with a certified reference material for particulate matter, SRM2787 (NIST, USA, 111.4 mg of particulate matter $\leq 10 \mu\text{m}$). Exactitude of PBDEs, in terms of bias, was determined by subtracting the certified concentration from the experimental concentration, then, dividing by the certified concentration. In the case of OCl, the accuracy was not calculated since they were not contained in the SRM. However, efficiencies of OCl obtained by UAE-MSC, were compared with those obtained by Soxhlet method, considered as the traditional extraction method [22–24]. Filters with $\text{PM}_{2.5}$ spiked with 50 ng of OCl and PBDEs, were extracted by Soxhlet; using 300 mL of dichloromethane, during 24 h (reflux of 3–4 cycles/h). Filters with non-spiked $\text{PM}_{2.5}$ were also extracted. Efficiencies of OCl were determined, by subtracting the non-spiked concentration, from the recovered concentration and divided by the spiked concentration. Experiments were done in triplicate ($N=3$).

Linearity of the analytical method was assessed with Pearson correlation coefficients tested using a student “t” test (99% confidence) and analysis of variance (ANOVA) (99% confidence). The variance throughout the regression line (homoscedasticity) was evaluated using the Snedecor “F” test and the Levene test. Relative response factors (RRFs) were calculated for all compounds. Relative standard deviation percentage (% RSD) of the RRFs determined in the whole calibration range was used as a metric to evaluate the precision of the analytical method.

The limits of detection and quantification were calculated based on three times the weighted linear regression deviation for the limits of detection, and ten times for the limits of quantification.

2.8. Airborne $\text{PM}_{2.5}$ samples

To test the performance of our methodology, the technology was applied to fifteen $\text{PM}_{2.5}$ samples collected in the Metropolitan Area of Mexico City (MAMC). Five sites were simultaneously sampled: Northwest (NW), Northeast (NE), Centre (C), Southwest (SW) and Southeast (SE), during three seasons in 2013: (April – warm dry season, August – rainy season, and November – cold dry season) [30]. A blank filter (filter without particles) was also extracted. Airborne $\text{PM}_{2.5}$ was sampled on prebaked glass fibre filters (220 °C, 12 h) covered with teflon (Pallflex, USA). High volume samplers (Tisch Environmental, USA) were used to collect $\text{PM}_{2.5}$ over 24 h at 1.13 $\text{m}^3 \text{min}^{-1}$. Samples were stored at $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ until their extraction. Fig. S1 shows the sampling sites location and Table S3 the characteristics of each site.

2.9. Statistical analysis

Statistica v.13 (DELL Inc.) was used to calculate desirability functions, lack of fit test, residual analysis, Pareto charts and Response surface graphics (RSGs). Microsoft Excel 2016 was used to calculate the remaining metrics.

3. Results and discussion

3.1. Extraction optimization

3.1.1. Solvent selection and number of extractions

The solvent polarity affected recoveries of POPs (Table S4). Recoveries higher than 100% were observed due to the presence of interferences extracted with hexane and acetone. Pure *n*-hexane or mixed with more polar solvents has been used for POPs extraction [9,31]. In our study, *n*-hexane and acetone systematically extracted more interferences than dichloromethane (except in BDE-100). Due to the selectivity shown by dichloromethane, it was chosen as the extraction solvent for all experiments. Although dichloromethane is considered a problematic/hazardous solvent [32], we were able to minimize the volume used.

Two consecutive extractions were enough to obtain POPs from filters containing $\text{PM}_{2.5}$. The first extraction contained up to 90% of the spiked POP concentration, while the second extraction contained the remained. In all experiments, the third fraction did not show the presence of any compounds. Thus, we selected two consecutive extractions to develop the experiments.

3.1.2. Method performance and variable behaviour

Derringer and Suich [33] proposed to optimize multiple responses by developing the desirability function (DF). This function evaluates the quality of a product or process. The objective of DF is to find operating conditions that fulfill the criteria of all the involved responses and, provide the best value of compromise in the desirable joint response. In our study, DF shows changes in POP recoveries due to variables effect and the interactions among variables. Table S5 shows DF models for all analysed compounds. The models explained $\geq 83\%$ of the total variance for most of POPs (r^2 from 0.83 to 0.99), except for Aldrin and γ -HCH ($r^2=0.71$). Linearity (lack of fit, $p<0.01$) and normal distribution of residuals (W , $p>0.05$) were observed for all models. Figs. 2 and 3 shows the global response surface plot for OCl and PBDEs, respectively. GRSP shows desirability values between 0 and 1, equivalent to 0 and 100% recovery, respectively. The red zones correspond to high values of desirability where the best conditions can be achieved.

In our study, temperature effect on DF values reached as high as 0.83 for OCl and up to 0.97 for PBDEs, as shown in Figs. 2 and 3, respectively. As the temperature increase, the solubility increase, hence, the diffusion into the particle increases, and the pore resistance decreases. Odabasi and Cetin [34] showed $\log k_{ow}$ increases with temperature. OCl values show $\log k_{ow} \leq 4$, meanwhile $\log k_{ow} \geq 6$ are for PBDEs. Therefore, higher temperature is needed to increase DF values for OCl, while lower temperature for PBDEs is needed to be released from $\text{PM}_{2.5}$ matrix. Good recoveries to extract POPs at high temperatures have been observed elsewhere [35].

The effect of ultrasound potency on recoveries is often not reported, even when it affects the compounds released from the matrix. In most cases, the extraction efficiency increases with potency, sometimes in a linear fashion [36]. Ultrasound potencies are more sensitives for some compounds than others [37]. In our study, ultrasound potency coefficients in the DF, showed a positive trend for most of the compounds. DF coefficients increased from 0.77 to 0.83 for OCl and from 0.91 to 0.97 for PBDEs, when ultrasound potency increased from 40% to 80%.

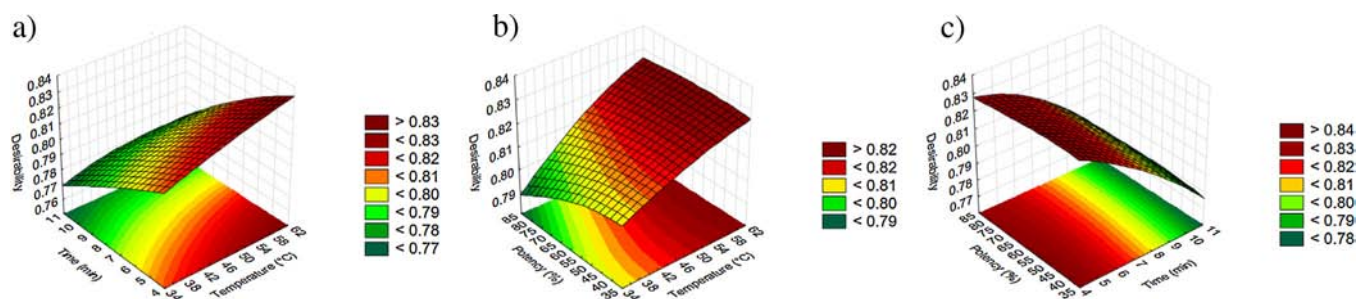


Fig. 2. Global Response Surface Plots of desirability function for OCLs in a centred 2^3 factorial experimental design. a) $DF = f(t, T)$; b) $DF = f(P, T)$ and c) $DF = f(P, t)$.

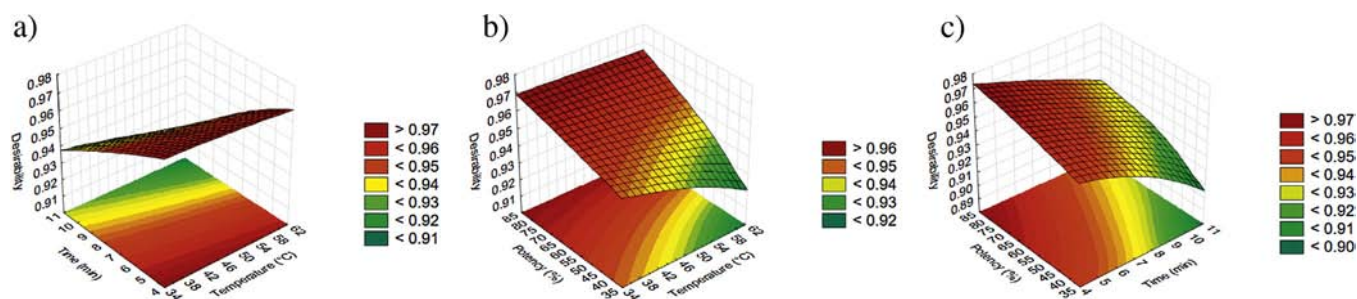


Fig. 3. Global Response Surface Plots of desirability function for PBDEs in a centred 2^3 factorial experimental design. a) $DF = f(t, T)$, b) $DF = f(P, T)$, c) $DF = f(P, t)$.

Several studies have shown good recoveries as a function of the extraction time when UAE is used [9,36]. In some cases, a parabolic behaviour has been observed. In our study, POP recoveries decreased for longer extraction periods (>7 min). It has been observed that longer extraction periods produce an equilibrium state where POPs are re-absorbed to the matrix [38].

Different effects on recoveries were observed in the variable interactions. Fig. S2 shows examples of Pareto charts for BDE-154, α -HCH and 4,4'-DDT, while Table S5 shows the influence of the variables on the DF for all POPs, evaluated with ANOVA test. Pareto charts and ANOVA test demonstrate the magnitude and importance of the effect for each variable on the recoveries. In our study, potency, temperature and time for 13 POPs did not show a significant impact on recovery ($p > 0.05$, ANOVA test), and only few variables were significant for remaining POPs. This suggests that under the tested range of the factorial experimental design, the recoveries for each compound remained quite constants.

Optimum conditions for OCLs and PBDEs extraction using UAE-MS were obtained from GRSP. Fig. S3 shows the GRSP of composite desirability function (CDF), which optimized the recovery for all compounds. Therefore, the best conditions to extract 16 OCLs and 6 PBDEs contained in $PM_{2.5}$ were: 80% ultrasound potency, 60 °C, 2 extractions of 5 min each and 5 mL of dichloromethane per extraction. CDF values were up to 0.87 as shown in GRSP for both OCLs and PBDEs.

3.2. Method validation parameters

3.2.1. Calibration curves

Instrumental and method calibration curves did not show homoscedastic behaviour of the variance through regression line (Snedecor "F" >19 and Levene test $p < 0.05$). Therefore, a weighted regression line was calculated for quantification purposes. Instrumental calibration curve linearity was $r^2 > 0.98$ ($p < 0.01$) in the range 1–50 $\mu\text{g mL}^{-1}$. Instrumental detection limits ranged between 0.5 $\mu\text{g mL}^{-1}$ (4,4'-DDE) and 4.3 $\mu\text{g mL}^{-1}$ (BDE-209), while the instrumental quantification limits were between 1.6 $\mu\text{g mL}^{-1}$ (4,4'-DDE) and 4.6 $\mu\text{g mL}^{-1}$ (BDE-209). Method calibration curve linearity was $r^2 \geq 0.98$ ($p < 0.01$, Table 1), in the range 0.5 to 26.9 pg m^{-3} of POPs

(considering 1875 m^3 of air). Except for 4,4'-DDE ($r^2 = 0.94$) and endrin aldehyde ($r^2 = 0.95$). Method detection limits (LODs) ranged from 0.5 pg m^{-3} (4,4'-DDT, BDE-47) to 2.7 pg m^{-3} (4,4'-DDE) while method quantification limits (LOQs) ranged from 1.7 pg m^{-3} to 9.0 pg m^{-3} , for the same POPs (Table 1).

Examples of method calibration curves are shown in Fig. S4. Fig. S5 shows chromatograms of OCL and PBDE standards at 30 $\mu\text{g mL}^{-1}$, without matrix (instrumental) and with matrix (method). The best sensitivities for OCLs were observed for endosulfan II and endosulfan sulfate, while for PBDEs, BDE-47 showed the best sensitivity.

LODs and LOQs values of our study were compared with those reported by others studies who also used eco-friendly techniques. Aydin et al. [9] obtained higher LODs values for POPs (1.6–30 pg m^{-3}) than LODs in our study. They employed UAE, 75 mL of solvent, and 15 min for extraction. The analysis was done by GC/MS. Li et al. [10] found similar LODs, (0.37–4.10 pg m^{-3}) using microwave extraction (45 mL solvent, 20 min extraction) and analyzed by GC-MS/EI, while Beser et al. [39] reported lower LODs for PBDEs (0.063–0.210 pg m^{-3}) with 75 mL of solvent, 2 min extraction using microwave assisted extraction and GC-MS/MS analysis. In our study, we used at least four times less solvent amount to obtain comparable LODs and LOQs values.

3.2.2. Method efficiency

Recovery is a critical parameter in the analytical method validation. It is used to adjust the final concentration of target compounds in the matrix. Method efficiency was evaluated in the whole concentration linear range (0.5–26.9 pg m^{-3}). We did not observe a dependence of recovery on concentration level. In the regression curves of POPs recovery versus POPs concentration, slopes were not different from zero ($p > 0.05$), except for α -HCH and endosulfan sulfate which showed a linear dependence in the lower levels (<2.2 pg m^{-3}). Therefore, average recoveries (Table 2) were calculated considering the whole calibration range, except for α -HCH and endosulfan sulfate, for which recovery was calculated only in the range where no linear dependence was observed. Recoveries ranged from 65.5 \pm 2.3% (4,4'-DDT) to 107.5 \pm 3.0% (dieldrin) for OCLs, while for PBDEs, recoveries ranged between 79.1 \pm 6.5% (BDE-100) and 105.2 \pm 3.8% (BDE-47). Accuracy in terms of bias was

Table 1
Method calibration curve parameters for 16 OCLs and 6 PBDEs using UAE-MS under optimized conditions. N = 21.

No.	Compound	Retention time (min)	Sensitivity RRF	Intercept	r ²	LOD pg m ⁻³	LOQ pg m ⁻³
1	α-HCH	25.9	0.0131	0.0003	0.99	0.9	2.9
2	γ-HCH	27.6	0.0103	0.0002	0.99	1.4	4.5
3	β-HCH	28.7	0.0064	0.0003	0.99	1.4	4.6
4	Heptachlor	29.3	0.0164	0.0003	0.99	0.9	3.0
5	δ-HCH	30.0	0.0095	0.0006	0.99	1.5	5.2
6	Aldrin	30.6	0.0238	0.0006	0.99	1.5	5.1
7	Heptachlor epoxide	32.9	0.8551	0.0240	0.99	0.9	2.9
8	Endosulfan I	34.6	0.8331	0.0248	0.99	0.6	2.1
9	4,4'-DDE	35.1	0.8525	0.0754	0.94	2.7	9.0
10	Dieldrin	35.7	0.6759	0.0265	0.99	0.8	2.7
11	Endrin	37.0	0.4023	0.0319	0.99	0.6	2.2
12	4,4'-DDD	37.4	0.7583	0.0110	0.99	0.6	2.1
13	Endosulfan II	38.1	2.6528	0.1156	0.99	1.0	3.4
14	4,4'-DDT	38.5	0.2218	0.0092	0.99	0.5	1.7
15	Endrin aldehyde	39.0	0.7020	0.0421	0.95	2.4	8.1
16	Endosulfan sulfate	39.8	2.2848	0.1357	0.99	1.6	5.3
17	BDE-47	42.1	0.8252	0.0103	0.99	0.5	1.7
18	BDE-100	44.6	0.4195	-0.0179	0.99	1.5	5.0
19	BDE-99	45.4	0.5375	-0.0309	0.99	0.9	3.1
20	BDE-153	47.8	0.1490	-0.0047	0.98	1.3	4.4
21	BDE-154	49.1	0.7315	-0.0555	0.99	1.2	3.9
22	BDE-209	55.3	0.0651	-0.0195	0.99	0.6	1.9

RRF – Relative response factor.

Table 2
Recovery and accuracy (as Bias) for POPs. Range evaluated: 0.5–26.9 pg m⁻³, N = 21.

No.	Compound	Recovery (%)	RSD (%)	Accuracy (as Bias, %)
1	α-HCH [†]	82.7 ± 11.8	14.2	n. c.
2	γ-HCH	75.8 ± 3.8	5.1	n. c.
3	β-HCH	83.5 ± 4.6	5.5	n. c.
4	Heptachlor	73.3 ± 4.0	5.4	n. c.
5	δ-HCH	81.0 ± 6.3	7.8	n. c.
6	Aldrin	87.3 ± 10.3	11.9	n. c.
7	Heptachlor epoxide	104.4 ± 7.1	6.9	n. c.
8	Endosulfan I	106.2 ± 2.5	2.4	n. c.
9	4,4'-DDE	98.9 ± 10.2	10.4	n. c.
10	Dieldrin	107.5 ± 3.0	2.8	n. c.
11	Endrin	102.1 ± 10.0	9.8	n. c.
12	4,4'-DDD	104.0 ± 2.9	2.8	n. c.
13	Endosulfan II	105.1 ± 3.7	3.5	n. c.
14	4,4'-DDT	65.5 ± 2.3	3.5	n. c.
15	Endrin aldehyde	103.7 ± 4.4	4.2	n. c.
16	Endosulfan sulfate [*]	105.0 ± 3.9	3.7	n. c.
17	BDE-47	105.2 ± 3.8	3.6	7.0
18	BDE-100	79.1 ± 6.5	8.2	9.0
19	BDE-99	81.6 ± 3.3	4.0	-1.0
20	BDE-153	83.5 ± 3.0	3.6	n. c.
21	BDE-154	85.5 ± 2.4	2.8	n. c.
22	BDE-209	104.3 ± 6.7	6.4	-18.6

n. c. = not calculated, due to POP is not contained in the SRM 2787.

^{*} N = 15.

only evaluated for PBDEs as showed in Table 2. Bias ranged from -18.6 to 9.0%. SRM2787 did not contain organochlorine compound. However, similar recoveries of OCLs by UAE-MS and by Soxhlet were obtained when both techniques were compared (Table S6). This is related to the extraction – filtration – evaporation on-line process of UAE-MS that avoids POPs transfer and minimizes analyte loss. Recoveries for eighteen POPs were found between 80% and 110% (Table 2). Recoveries of PBDEs in SRM 2787 were found between 81.4% and 109%. The guidelines of UNEP and IUPAC, suggest an acceptable recovery range between 80 and 120% [40,41]. This suggests our method as accurate for PBDEs, and efficient for OCLs.

The efficiency of the UAE-MS was comparable to those obtained with UAE (75 mL, 15 min) as reported by Aydin et al. [9] (67–120% for OCLs in particulate matter). UAE-MS afforded similar PBDEs recoveries from particulate matter to those reported by

Beser et al. [39] (80–106%) using MAE, and by Li et al. [10] with MAE-SPE (74–112%). As we have demonstrated, UAE-MS is a technology who reduce time and solvent consumption without a loss of efficiency. This makes to UAE-MS cheap, simple and easy technology. Precision was determined in the whole calibration range (Seven levels). UAE-MS was highly precise for 19 POPs with RSD < 10%, and acceptable for the rest (RSD < 15%). The RSD in our study were similar to those obtained using others methods like microwave and solid phase extraction (2–11%) [10], UAE (< 6%) [9] and MAE (1–14%) [39].

3.3. POPs in PM_{2.5}

Due to the toxicity properties of POPs their presence in the air is an important issue. We applied the UAE-MS technology with the optimized extraction conditions to determine POPs in fifteen

Table 3

POPs (pg m^{-3}) in $\text{PM}_{2.5}$ of MAMC during April (warm dry season), August (rainy season) and November (cold dry season) in 2013.

Season	Site	Endrin aldehyde	4,4'-DDE
Warm dry (April)	SE	10.9	<LOD
	NW	11.6	<LOD
	NE	11.6	12.6
	C	<LOD	<LOD
	SW	10.4	<LOD
Rain (August)	SE	11.3	10.0
	NW	<LOD	9.3
	NE	11.0	9.9
	C	<LOD	9.3
	SW	<LOD	10.6
Cold dry (November)	SE	10.5	10.1
	NW	10.0	<LOD
	NE	11.3	9.7
	C	<LOD	<LOD
	SW	10.4	<LOD

LOD indicated in Table 1.

samples of $\text{PM}_{2.5}$ collected at five densely populated sites [22] in MAMC during 2013. Eleven POPs were found in $\text{PM}_{2.5}$ (6 OCl: γ and δ HCHs, 4,4'-DDE, 4,4'-DDD, dieldrin and endrin aldehyde and 5 PBDEs: 47, 99, 100, 153 and 154); most of them at levels below the LOQs. BDE-99 was detected in all samples and endrin aldehyde was present in most of them. Table 3 shows seasonal and spatial concentrations of compounds found above LOQs, endrin aldehyde and 4,4'-DDE, around MAMC in April (warm dry season), August (rainy season) and November (cold dry season) of 2013. OCl concentrations ranged from <LOQ to 12.6 pg m^{-3} , while PBDE concentrations were below the quantification limits. As our knowledge, these findings have not been previously reported in $\text{PM}_{2.5}$. Results suggest that final solvent extraction volume or sample injected amount must be adjusted to enhance the quantitative analysis of POPs sorbed on $\text{PM}_{2.5}$ collected in MAMC. Fig. S5 shows a chromatogram of those POPs found in $\text{PM}_{2.5}$ collected at Southwest (taken as an example) of the MAMC.

4. Conclusions

A novel ultrasound assisted extraction micro scale cell (UAE-MS) technology was developed for simultaneous analysis of OCl and PBDEs in $\text{PM}_{2.5}$. The analytical conditions were validated. The method was simple, fast, cheap and efficient. UAE-MS is a technique that considerably decreased time, energy, solvent consumption and waste generation while, avoiding sample manipulation due to on-line processes and variable optimization. The risk of exposure for the analyst and the waste generation were also minimized. The UAE-MS is an efficient device that could be manufactured easily in most laboratories. UAE-MS was applied to determine POPs in real $\text{PM}_{2.5}$ samples from MCMA. As our knowledge, these findings have not been previously reported. However, MS was designed to extract analytes from solid matrix where different solvents (including water) can be used. In this sense, more studies are needed. UAE-MS fulfills most of the principles adopted by the Green Analytical Chemistry and its applicability can be extended to different solid matrices to determine several organic compounds.

Acknowledgements

EBM acknowledge to the National Minister of Science and Technology in Mexico (CONACYT) by the PhD scholarship number 255239. Authors thanks to Araceli Peña-Álvarez and Violeta Mugica-Álvarez their valuable comments. We also acknowledge to Abraham Lara, Wilfrido Gutiérrez, Manuel García, Miguel Angel

Robles, Alfredo Rodriguez, Claudio Amezcua, Pietro Villalobos and Saúl Armendariz their technical support. This work was sponsored by Programa de Apoyos a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica project IN116614 from Universidad Nacional Autónoma de Mexico and by the Project CONACYT-MINCYT 191335 Programa Bilateral Mexico-Argentina.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2016.11.043>.

References

- Q. Die, Z. Nie, Y. Yang, Z. Tang, Q. Huang, Persistent organic pollutant waste in China: a review of past experiences and future challenges, *J. Mater. Cycles Waste Manage.* 17 (2014) 434–441, <http://dx.doi.org/10.1007/s10163-014-0282-6>.
- J. Jacob, J. Cherian, Review of environmental and human exposure to persistent organic pollutants, *Asian Soc. Sci.* 9 (2013) 107–120, <http://dx.doi.org/10.5539/ass.v9n11p107>.
- International Agency of Research on Cancer, Outdoor Air Pollution a Leading Environmental Cause of Cancer Deaths, WHO Press Release N^o 221, 2013, pp. 2–5.
- J. Annamalai, V. Namasivayam, Endocrine disrupting chemicals in the atmosphere: their effects on humans and wildlife, *Environ. Int.* 76 (2015) 78–97, <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2014.12.006>.
- C.A. Pope III, Epidemiology of fine particulate air pollution and human health: biologic mechanisms and Who is at risk? *Environ. Health Perspect.* 108 (2000) 713–723.
- H. Xu, S. Du, Z. Cui, H. Zhang, G. Fan, Y. Yin, Size distribution and seasonal variations of particle-associated organochlorine pesticides in Jinan, China *J. Environ. Monit.* 13 (2011) 2605–2611, <http://dx.doi.org/10.1039/c1em10394f>.
- W. He, N. Qin, Q.S. He, X.Z. Kong, W.X. Liu, Q.M. Wang, J. Chen, Y.J. Jiang, B. Yang, Z.L. Bai, W.J. Wu, F.L. Xu, Atmospheric PBDEs at rural and urban sites in central China from 2010 to 2013: residual levels, potential sources and human exposure, *Environ. Pollut.* 192 (2014) 232–243.
- H.P. Tang, Recent development in analysis of persistent organic pollutants under the Stockholm convention, *TrAC Trends Anal. Chem.* 45 (2013) 48–66, <http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2013.01.005>.
- M.E. Aydin, S. Ozcan, A. Tor, Ultrasonic solvent extraction of persistent organic pollutants from airborne particles, *Clean-Soil Air Water.* 35 (2007) 660–668, <http://dx.doi.org/10.1002/clen.200700049>.
- X.M. Li, X.M. Li, X.X. Yang, Q. Li, B. Huang, X.J. Pan, An optimized method based on MAE-SPE-GC-MS for the analysis of thirteen PBDEs in airborne particles, *Anal. Methods* 6 (2014) 9658–9666, <http://dx.doi.org/10.1039/C4AY01708K>.
- S.B. Hawthorne, M.S. Krieger, D.J. Miller, Supercritical carbon dioxide extraction of polychlorinated biphenyls, polycyclic aromatic hydrocarbons, heteroatom-containing polycyclic aromatic hydrocarbons, and *n*-alkanes from polyurethane foam sorbents, *Anal. Chem.* 61 (1989) 736–740, <http://dx.doi.org/10.1021/ac00182a019>.
- X. Li, G. Ouyang, H. Lord, J. Pawliszyn, Theory and validation of solid-phase microextraction and needle trap devices for aerosol sample, *Anal. Chem.* 82 (2010) 9521–9527, <http://dx.doi.org/10.1021/ac1022265>.
- P. Anastas, N. Eghbali, Green chemistry: principles and practice, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 301–312, <http://dx.doi.org/10.1039/B918763B>.
- A. Gałuszka, Z. Migaszewski, J. Namieśnik, The 12 principles of green analytical chemistry and the significance mnemonic of green analytical practices, *TrAC Trends Anal. Chem.* 50 (2013) 78–84, <http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2013.04.010>.
- P.-A. Auroux, D. Iossifidis, D.R. Reyes, A. Manz, Micro total analysis systems 2 analytical standard operations and applications, *Anal. Chem.* 74 (2002) 2637–2652, <http://dx.doi.org/10.1021/ac020239t>.
- E. Dempsey, D. Diamond, M.R. Smyth, G. Urban, G. Jobst, I. Moser, E.M.J. Verpoorte, A. Manz, W.H. Mchael, K. Rabenstein, R. Freaney, Design and development of a miniaturised total chemical analysis system for on-line lactate and glucose monitoring in biological samples, *Anal. Chim. Acta.* 346 (1997) 341–349, [http://dx.doi.org/10.1016/S0003-2670\(97\)90075-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0003-2670(97)90075-1).
- M.M. Singh, Z. Szafran, R.M. Pike, Microscale chemistry and green chemistry: complementary pedagogies, *J. Chem. Educ.* 76 (1999) 1684, <http://dx.doi.org/10.1021/ed076p1684>.
- O. Amador-Muñoz, G. Santos-Medina, A. Jazcilevich-Diamant, B. Valle-Hernández, Celda de extracción a microescala, asistida por ultrasonido, con y sin reflujo, acoplada a un sistema de filtración., Mexican patent 325624 2014.
- O. Amador-Muñoz, G. Santos-Medina, A. Jazcilevich-Diamant, B. Valle-Hernández, Dispositivo integrado por múltiples deflexiones para la recuperación de compuestos orgánicos debido a la evaporación de disolventes orgánicos por arrastre de vapor., Mexican patent 32 5625 2014.

- [20] O. Amador-Muñoz, G. Santos-Medina, A. Jazcilevich-Diamant, B. Valle-Hernández, R. Villalobos-Pietrini, Proceso para extraer, filtrar, concentrar y recuperar compuestos orgánicos en matrices sólidas a microescala Mexican patent 325626 2014.
- [21] C. Bendicho, I. Lavilla, Encyclopedia of Separation Science, Elsevier, 2000, pp. 1448–1454, <http://dx.doi.org/10.1016/B0-12-226770-2/02251-1>.
- [22] D. Chen, S.K. Sharma, A. Mudhoo, Handbook on Applications of Ultrasound: Sonochemistry for Sustainability, 1 st ed., CRC Press, 2011, <http://dx.doi.org/10.1201/b11012-16>.
- [23] M. Thompson, S.L.R. Ellison, A. Fajgelj, P. Willetts, R. Wood, Harmonized guidelines for the use of recovery information in analytical measurement, Pure Appl. Chem. 71 (1999) 337–348, <http://dx.doi.org/10.1351/pac199971020337>.
- [24] U.S. EPA, EPA Method TO-13. Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Ambient Air Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS), 1999.
- [25] A.G. Santos, A.C.D. Regis, G.O. da Rocha, M. de A. Bezerra, R.M. de Jesus, J.B. de Andrade, A simple, comprehensive, and miniaturized solvent extraction method for determination of particulate-phase polycyclic aromatic compounds in air, J. Chromatogr. A 1435 (2016) 6–17, <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2016.01.018>.
- [26] O. Amador-Muñoz, R. Villalobos-Pietrini, J. Miranda, L.E. Vera-Avila, Organic compounds of PM_{2.5} in Mexico Valley: spatial and temporal patterns, behavior and sources, Sci. Total Environ. 409 (2011) 1453–1465, <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.11.026>.
- [27] B.L. Valle-Hernández, V. Mugica-Álvarez, E. Salinas-Talavera, O. Amador-Muñoz, M.A. Murillo-Tovar, R. Villalobos-Pietrini, et al., Temporal variation of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in PM₁₀ and PM_{2.5} collected in Northern Mexico City, Sci. Total Environ. 408 (2010) 5429–5438, <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.07.065>.
- [28] M. Shoeib, L. Ahrens, L. Jantunen, T. Harner, Concentrations in air of organobromine, organochlorine and organophosphate flame retardants in Toronto, Canada, Atmos Environ. 99 (2014) 140–147, <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.09.040>.
- [29] M.P. Callao, Multivariate experimental design in environmental analysis, TrAC Trends Anal. Chem. 62 (2014) 86–92, <http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2014.07.009>.
- [30] O. Amador-Muñoz, R. Villalobos-Pietrini, M.C. Agapito-Nadales, Z. Munive-Colín, L. Hernández-Mena, M. Sánchez-Sandoval, et al., Solvent extracted organic matter and polycyclic aromatic hydrocarbons distributed in size-segregated airborne particles in a zone of México City: seasonal behavior and human exposure, Atmos Environ. 44 (2010) 122–130, <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.07.012>.
- [31] J. Halkiewicz, J. Lubińska, M. Piszczek, E. Strzyp, J. Krupieńczyk, R. Strzemieczny, et al., Determination of polychlorinated biphenyls by GLC in suspended particulate matter isolated from the atmosphere of Gdańsk [Oznaczenie polichlorowanych bifenyli (PCBS) metodą GLC-ECD w pyłe zawieszonym wyizolowanym z powietrza rejonu gdańska i gdyni, Ann. Acad. Med. Gedanensis 34 (2004) 117–127.
- [32] D. Prat, A. Wells, J. Hayler, H. Sneddon, C.R. McElroy, S. Abou-Shehadeh, P.J. Dunn, CHEM21 selection guide of classical- and less classical-solvents, Green Chem. 18 (2016) 288–296, <http://dx.doi.org/10.1039/C5GC01008J>.
- [33] R.H. Myers, D.C. Montgomery, Response Surface Methodology: Process and Product in Optimization Using Designed Experiments, 1 st ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, NY, USA, 1995.
- [34] M. Odabasi, B. Cetin, Determination of octanol-air partition coefficients of organochlorine pesticides (OCPs) as a function of temperature: application to air-soil exchange, J. Environ. Manage. 113 (2012) 432–439, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.10.010>.
- [35] Z. Fathi, C.L.S. Wiseman, Urban airborne particulate matter, in: Z. Fathi, C.L.S. Wiseman (Eds.), Orig. Chem. Fate Heal. Impacts, 1 st ed., Springer, Berlin Heidelberg, 2011, <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-12278-1> (p. 656).
- [36] F. Priego-Capote, M.D. Luque de Castro, Analytical uses of ultrasound I. Sample preparation, TrAC Trends Anal. Chem. 23 (2004) 644–653, <http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2004.06.006>.
- [37] G. Cravotto, S. di Carlo, V. Tumiatti, C. Roggero, H.D. Bremner, Degradation of persistent organic pollutants by Fenton's reagent facilitated by microwave or high-intensity ultrasound, Environ. Technol. 26 (2005) 721–724, <http://dx.doi.org/10.1080/09593332608618513>.
- [38] W. Xu, X. Wang, Z. Cai, Analytical chemistry of the persistent organic pollutants identified in the Stockholm convention: a review, Anal. Chim. Acta 790 (2013) 1–13, <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2013.04.026>.
- [39] M.I. Beser, J. Beltrán, V. Yusà, Design of experiment approach for the optimization of polybrominated diphenyl ethers determination in fine airborne particulate matter by microwave-assisted extraction and gas chromatography coupled to tandem mass spectrometry, J. Chromatogr. A 1323 (2014) 1–10, <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2013.10.081>.
- [40] M. Thompson, S.L.R. Ellison, R. Wood, Harmonized guidelines for single laboratory validation of methods of analysis, Pure Appl. Chem. 74 (2000) 835–855, <http://dx.doi.org/10.1351/pac200274050835>.
- [41] UNEP, Chemicals Branch, DTIE, Guidance for Analysis of Persistent Organic Pollutants (POPs), Organization Programme for the Sound Management of Chemicals (IOMC), 2007.