



01190 2g°
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERIA

DETERMINACION DE LOS PERFILES DE
EMISION DE COMPUESTOS ORGANICOS
VOLATILES EN LA ZMCM Y SU
APLICACION EN EL MODELO CMB

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

DOCTORA EN INGENIERIA

P R E S E N T A:

VIOLETA MUGICA ALVAREZ

DIRECTORA DE TESIS:

DRA. MA. ESTHER RUIZ SANTOYO

MEXICO, D. F. 1999

273905

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



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.

PAGINACION

DISCONTINUA.

A LUCERO, KARINA Y JESÚS

AGRADECIMIENTOS

La realización de este trabajo se debió en gran parte al financiamiento otorgado por el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) a través del programa FIES-96-VI-04, entre dicha Institución y la Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco (UAM-A). En especial agradezco a la Dra. Elizabeth Vega, corresponsable por parte del IMP con quien compartí el trabajo de diseño y análisis de datos de dicho proyecto.

Agradezco las facilidades brindadas por el laboratorio de Química Atmosférica del (IMP), en particular a la Q. Alma Cervantes y al Ing. Rogelio Orduñez por haber efectuado la mayor parte de las corridas cromatográficas, y en general al personal de la Gerencia de Ciencias del Ambiente y estudiantes de la UAM que en algún momento colaboraron conmigo.

CONTENIDO

Resumen Ejecutivo	vi
Introducción	viii
Objetivos	ix
Estructura de la Tesis	x
1. Antecedentes	xii
1.1 La Contaminación en la ZMCM	xii
1.2 Los COV en la ZMCM	xvii
1.3 La campaña imada 1997 en la zmcm	xx
1.4 Modelos de Receptor	xxiv
1.5 Perfiles de emisión de COV de distintas fuentes	xxviii
2. Métodos de muestreo y análisis para la determinación de perfiles	xxxiii
2.1 Metodología y diseño de los muestreos	xxxiii
2.1.1 Selección de las fuentes	xxxiv
2.1.2 Métodos de muestreo	xxxv
2.1.3 Diseño de las campañas de muestreo	xxxvi
2.2 Muestreo de las emisiones provenientes de la flota vehicular	xxxix
2.2.1 Combustible utilizado	xl
2.2.2 Estudios en estacionamientos	xl
2.2.3 Estudios en túneles	xli
2.2.4 Estudios en cruceros	xlii
2.2.5 Estudios en estaciones de autobuses y de transporte de carga.	xliv
2.3 Muestreo en establecimientos de artes gráficas	xlvi
2.4 Muestreo en establecimientos de desengrase automotriz	xlvi
2.5 Muestreo en establecimientos de lavado en seco	xlvi
2.6 Muestreo de emisiones en la aplicación de pinturas	xlvii
2.7 Muestreo de emisiones en operaciones de asfaltado	xlviii
2.8 Muestreo de emisiones en rellenos sanitarios	xlviii
2.9 Muestreo de emisiones en la cocción de alimentos	xlviii
2.9.1 Muestreo en tortillerías	xlviii
2.9.2 Muestreo en establecimiento de pollos rostizados	xlix
2.9.3 Muestreo en sitio de cocción de carnitas, chicharrón y antojitos	xlix
2.9.4 Muestreo en restaurantes	xlix

2.10	Técnicas analíticas	1
2.10.1	Análisis químico de la composición de gasolinas	1
2.10.2	Análisis de las muestras colectadas en canisters	li
2.10.3	Aseguramiento de la calidad en el análisis químico	53
2.10.4	Validación de los datos	54
3.	Discusión de los perfiles obtenidos	55
3.1	Emisiones provenientes de fuentes vehiculares	55
3.1.1	Perfiles de gasolina líquida y vapores de gasolina	55
3.1.2	Perfiles de emisiones evaporativas en caliente (hot soak)	56
3.1.3	Perfil de emisiones en el encendido en frío	58
3.1.4	Perfil de emisiones en estudios de túnel	60
3.1.4.1	Estudio realizado en 1996 en el túnel de Avenida Chapultepec	60
3.1.4.2	Estudio realizado en 1998 en el túnel de Avenida Chapultepec	64
3.1.4.3	Estudio realizado en 1998 en el túnel de Naucalpan	66
3.1.5	Perfiles de emisión en cruceros	67
3.1.6	Comparación con otros perfiles vehiculares en los EUA	67
3.1.7	Perfil de emisión de vehículos a diesel	68
3.2	Emisiones provenientes de establecimientos de artes gráficas	70
3.3	Emisiones provenientes de tintorerías	72
3.4	Emisiones provenientes de la aplicación de pinturas	72
3.5	Emisiones provenientes de las operaciones de asfaltado	76
3.6	Emisiones provenientes de rellenos sanitarios	78
3.7	Emisiones provenientes del desengrase automotriz	79
3.8	Emisiones provenientes de la cocción de alimentos	79
3.9	Discusión de los perfiles de emisión obtenidos	82
4.	Aplicación del modelo cmb en la ZMCM	85
4.1	Solución a las ecuaciones del modelo CMB	85
4.2	Suposiciones del modelo CMB	88
4.3	Bases de datos de entrada al modelo	88
4.3.1	Bases de datos ambientales	88
4.3.1.1	Cálculo de incertidumbre en los datos ambientales	89
4.3.2	Bases de datos de los perfiles de fuentes	90
4.3.2.1	Incertidumbre en los perfiles de las fuentes	90
4.3.3	Datos meteorológicos	91
4.3.4	Selección de las especies de ajuste	92
4.4	Salidas del modelo	95
4.4.1	Parámetros estadísticos	96
4.4.1.1	Porcentaje de masa total explicada	96
4.4.1.2	R^2	96
4.4.1.3	X^2	96
4.4.1.4	Estadística T	97
4.4.2	Parámetros de diagnóstico	97
4.4.2.1	Agrupación Incertidumbre/Similitud	97
4.4.2.2	Razones y residuos de especies de ajuste	98
4.5	Protocolo de aplicación y validación del modelo	98

4.5.1	Aplicabilidad del modelo	99
4.5.2	Selección de los perfiles	99
5.	<i>Resultados y Discusión</i>	104
5.1	Estimación de la contribución de las fuentes	104
5.1.1	Sitio la Merced	104
5.1.1.1	Merced - mañana	104
5.1.1.2	Merced-tarde	107
5.1.1.3	Comparación de las contribuciones de las fuentes para muestras matutinas y vespertinas	110
5.1.2	Sitio Xalosoc	113
5.1.3	Sitio Pedregal	115
5.2	Comparación de resultados en los tres sitios	118
5.3	Comparación de los resultados con el Inventario de Emisiones	122
5.4	Protocolo de Validación	124
6.	<i>Referencias</i>	127

RESUMEN EJECUTIVO

En este trabajo se determinó, por primera vez en México, la contribución a las emisiones de Compuestos Orgánicos Volátiles (COV) de diversas fuentes en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM), utilizando el modelo CMB (siglas en inglés de balance de masa de especies químicas).

El modelo CMB se utiliza en otros países para el diseño de estrategias de prevención y control de la contaminación del aire como es el caso de los Estados Unidos de América (EUA). Este modelo, consiste en un conjunto de ecuaciones lineales las cuales expresan las concentraciones ambientales de las especies químicas como la suma de productos de composición y contribución de las fuentes de emisión. El CMB utiliza las características físicas y químicas de los gases para identificar la presencia de éstos y cuantificar las contribuciones de la fuente a los contaminantes medidos en el sitio receptor.

Para el empleo correcto del modelo CMB, se requiere contar con una base de datos que contenga los perfiles de emisión de las fuentes específicas (proporción de cada una de las especies al total de masa de COV). Es importante que los datos sean locales, pues el conjunto de actividades que se desarrollan en un lugar, puede ser sensiblemente diferente a las actividades de otro, como es el caso de México y los EUA. En nuestro país no había antecedentes de estos datos, por lo que se diseñaron y llevaron a cabo varias campañas de muestreo *ex-profeso*. Cada uno de los perfiles que se determinó tuvo características particulares que lo distinguen de los demás y pueden utilizarse en el modelo CMB. Por otra parte, las bases de datos generadas para un gran número de fuentes, podrán ser utilizadas para tener una mayor comprensión acerca de la presencia de algunas especies en la atmósfera, para su uso en distintos modelos, incluyendo los fotoquímicos, para su aplicación en el cálculo de inventarios de emisión y para su uso en diversas investigaciones relacionadas con la exposición a este tipo de compuestos.

Para cada fuente, se diseñó un muestreo tomando en cuenta la representatividad de los sitios muestreados en cuanto al tipo de proceso, volumen de trabajo, volumen de emisiones, localización, etc. Los sitios y tiempos de muestreo se definieron considerando la actividad de cada lugar. En todos los casos se utilizaron para el muestreo, contenedores de acero con un recubrimiento especial (canisters). Posteriormente se analizaron las muestras por medio de cromatografía de gases con detector de ionización de flama utilizando un método estandarizado utilizado por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA).

Se tomó en cuenta el inventario de la ZMCM para seleccionar las fuentes a las que se determinarían los perfiles de emisión; entre ellas se encuentran las siguientes: vehículos automotores, a gasolina, o diesel; almacenamiento y comercialización de gasolina y gas LP. Respecto a los vehículos se determinaron los perfiles de COV en emisiones directas del escape, en el aire dentro de túneles y en cruceros; en emisiones evaporativas en caliente; en vapores de gasolina a 25°C (head space); en las emisiones del escape y evaporativas de vehículos a diesel; además de las debidas a la distribución, mercadeo y fugas de gas LP; a la aplicación de asfalto y de pintura; al desengrase en talleres mecánicos; así como las emisiones producidas por actividades relacionadas con las artes gráficas; el lavado en seco; los rellenos sanitarios y por la preparación de alimentos, en particular, tortillas, carnes al carbón, pollos rostizados y carnitas. Debe señalarse que en México no había datos previos de los perfiles mencionados y en el caso de los perfiles de alimentos no se encontraron referencias de trabajos desarrollados en otras partes del mundo.

Una vez determinados los perfiles de emisión de las fuentes más importantes, se llevó a cabo un análisis de los datos ambientales de COV obtenidos en campañas de medición realizadas por el Instituto Mexicano del Petróleo y se generaron las bases de datos ambientales para tres zonas de la ZMCM: Merced, Pedregal y Xalostoc.

Los resultados de la aplicación del modelo CMB muestran que las fuentes más importantes de COV en las zonas evaluadas, Merced, Pedregal y Xalostoc, son: vehicular, distribución de gas LP, asfaltado y aplicación de pinturas, las proporciones de cada fuente se relacionaron con el tipo de actividad en cada zona. En Xalostoc se tuvo una contribución importante de otras fuentes no determinadas, que se puede atribuir a la gran actividad industrial de la zona. Al desagrupar el perfil vehicular, se encontró que hay una contribución importante de emisiones de diesel en la Merced y Xalostoc debida a la presencia de camiones de carga y que en la Merced las emisiones evaporativas provienen así mismo del gran número de establecimientos de pintura y desengrase en la zona.

El perfil de gas LP se subdividió en las actividades de uso y distribución y se definió un subgrupo que corresponde a la preparación de alimentos, cuya contribución al total de COV medidos en el aire es del 4 a 7%, la Merced es el sitio que presenta contribuciones más altas provenientes de este tipo de fuente, lo cual se asocia con los mercados y a la gran cantidad de establecimientos de comida en las calles existentes en la zona.

Finalmente, se encontró concordancia en el inventario de emisiones de la ZMCM en cuanto a emisiones vehiculares, aunque la contribución por vehículos a diesel tiene diferencias que permiten suponer que éstas son mayores a las reportadas; hubo concordancia también con las emisiones producidas por la distribución de gas LP y pinturas, sin embargo la contribución de emisiones por el proceso de asfaltado fue mucho mayor en los resultados obtenidos por el modelo que en los reportados en el inventario, por lo que se piensa que estas emisiones están subestimadas en dicho inventario.

INTRODUCCIÓN

Uno de los problemas de contaminación más grandes que enfrentan las grandes metrópolis, como es el caso Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM), es la elevada concentración de ozono y otros oxidantes fotoquímicos presentes en la atmósfera como consecuencia de la urbanización y densidad de población. La formación de estos compuestos oxidantes se atribuye a la presencia en exceso de sus principales precursores, los óxidos de nitrógeno (NO_x) y los compuestos orgánicos volátiles (COV).

Los compuestos oxidantes disminuyen el bienestar de la población y llegan a afectar su salud ya que en las zonas urbanas con problemas de contaminación, se presenta irritación de las vías respiratorias, tos e insuficiencia respiratoria, aún en adultos sanos. Así mismo, se ha reportado que estos compuestos pueden ser los responsables de daños observados en la vegetación de los bosques situados cerca de las ciudades y del deterioro de algunos materiales. Por lo tanto, es importante, además de conocer el efecto de los compuestos oxidantes, el identificar y dimensionar las fuentes de emisión de sus precursores.

Reciben el nombre de compuestos orgánicos volátiles (COV), todos los compuestos orgánicos o hidrocarburos que se presentan en el aire, con una estructura química de menos de 20 átomos de carbono, excepción del metano (CH₄), independientemente de su naturaleza, reactividad fotoquímica o habilidad de los métodos para cuantificar sus concentraciones. Los hidrocarburos no metánicos (HCNM), los hidrocarburos pesados, los carbonilos, los halocarbonos y los gases orgánicos reactivos (GOR) son parte de los COV y se definen de acuerdo con los métodos de cuantificación empleados o con el propósito de las mediciones.

En el Inventario de Emisiones de la ZMCM, publicado en 1996, se reportan 1,025,759 toneladas de COV emitidas anualmente a la atmósfera como producto de actividades tales como el transporte, (54.08% de las emisiones); la venta y distribución de gasolina (23.62%), el consumo de disolventes, el lavado y desengrasado de partes mecánicas (2.83%) y las operaciones de asfaltado (1.86%), entre otras. Sin embargo, a pesar de que los COV, como precursores del ozono y otros oxidantes fotoquímicos o por su propia naturaleza, pueden representar un riesgo para la salud, debido a su gran número y a la complejidad en su determinación, aún no se han fijado concentraciones atmosféricas, por compuesto o familia de compuestos, que sirvan para definir los criterios de calidad del aire.

Debe señalarse que en "El Programa para mejorar la calidad del aire en el Valle de México 1995-2000" se han tomado algunas acciones al respecto, como son la expedición de nuevas normas para el almacenamiento, la distribución y el uso de compuestos orgánicos volátiles. Si bien estas medidas contribuyen a disminuir las concentraciones globales de los COV, en la mezcla atmosférica se encuentran cientos

de compuestos distintos de los cuales no todos son tóxicos o contribuyen a la formación del ozono de la misma forma; ya que estas propiedades dependen de sus características químicas y de la capacidad de oxidación en la atmósfera iniciada por los radicales hidroxilo, por lo que sería conveniente llegar a establecer las estrategias más adecuadas para un control efectivo de aquellos COV que representan el mayor problema.

Generalmente en los inventarios de emisiones, no se encuentran datos referentes a cada uno de los COV en particular, ni siquiera respecto a los más abundantes; tampoco se reportan estudios sobre su caracterización y las distintas fuentes de las que provienen, como son: vehículos, industrias, servicios, etc. Para tener idea sobre las fuentes o sus perfiles de COV, se ha recurrido a inventarios publicados en otros países que no siempre reflejan el tipo de materias primas, ni el tipo de tecnología utilizado en México.

La ZMCM, al igual que otras ciudades del país, deben adoptar nuevos métodos de control para reducir las emisiones de COV, para ello es necesario contar con información actualizada sobre las fuentes de emisión de estos compuestos, el volumen de las emisiones, las concentraciones atmosféricas y sus variaciones, así como la caracterización de las especies químicas tanto en las fuentes como en el aire ambiente.

No puede dejarse de lado que, la contaminación del aire tiene un costo económico y social asociado, por lo que es importante contar con información suficiente para diseñar estrategias de control, económica y técnicamente adecuadas a la realidad nacional. En otros países, Estados Unidos y Japón, se han utilizado los modelos de receptor, en particular el denominado balance de masa de especies químicas (CMB, por sus siglas en inglés), como parte de las estrategias para mejorar la calidad del aire. Su empleo como técnica de investigación para conocer el comportamiento y la variación en la concentración y origen de los COV, puede ser de gran utilidad en México para aquellos que dirigen la política ambiental, ya que el uso rutinario de estos modelos permite establecer estrategias de control y evaluar su efectividad. Cabe mencionar que estos modelos requieren de bases de datos de concentración de COV ambientales y de perfiles de emisión de cada una de las fuentes que se desee evaluar.

OBJETIVOS

El objetivo de este trabajo fue la "Determinación de las fuentes de emisión de Compuestos Orgánicos Volátiles y su contribución al deterioro de la calidad del aire en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México, mediante la aplicación del modelo de receptor CMB".

Para alcanzar dicho objetivo, se plantearon y realizaron los siguientes objetivos particulares:

- Analizar los datos obtenidos en campañas de monitoreo realizadas para conocer los COV más abundantes, reactivos y tóxicos presentes en la atmósfera de la ZMCM y preparar bases de datos ambientales aplicables a modelos de receptor.
- Determinar las fuentes de emisión de COV más importantes de la ZMCM.
- Diseñar y llevar a cabo diversas campañas de muestreo en distintas fuentes de emisión de COV, para una vez analizadas las muestras definir los perfiles de emisión de dichas fuentes
- Preparar una base de datos de perfiles de diversas fuentes de emisión seleccionadas para su aplicación en los modelos de receptor.
- Determinar la contribución de las fuentes de emisión de COV a la presencia de estos compuestos en la atmósfera de la ZMCM.

Las aportaciones originales de esta tesis consistieron en:

- El diseño y realización, por primera vez en México, de campañas de muestreo en diversas fuentes de emisión de COV para su caracterización química y el desarrollo de perfiles de emisión específicos de dichas fuentes. En México no existe ningún antecedente de ello.
- El desarrollo de perfiles específicos, como los de preparación de alimentos, que se llevó a cabo por primera vez en el mundo, para lo cual fue necesario desarrollar la estandarización de técnicas de muestreo. Aunque existen algunos trabajos que hablan sobre algunas de las especies emitidas en procesos de asfaltado, rellenos sanitarios, desengrasadoras y aplicación de pinturas, no se encuentran antecedentes del desarrollo de perfiles de dichas fuentes en otros sitios, por lo que se determinaron los perfiles completos de cada una de ellas.
- El análisis completo de la presencia de COV en el ambiente de varios sitios de la ZMCM y la relación de estas concentraciones con el origen de las emisiones.
- La determinación por primera vez en México de la contribución de distintas fuentes a la contaminación por COV, aplicando un modelo de receptor y la evaluación comparativa de la contribución de cada fuente en la contaminación global de los sitios modelados.

ESTRUCTURA DE LA TESIS

Este documento se dividió en seis capítulos. En el primero, denominado "Antecedentes", se realiza una revisión exhaustiva de los datos existentes sobre la presencia de COV en la ZMCM y se hace un análisis comparativo de los mismos. También se presenta una revisión sobre el estado del arte en cuanto a perfiles de

emisión obtenidos y al desarrollo y aplicación de los modelos de receptor en los Estados Unidos y el resto del mundo.

En el segundo capítulo se describe la metodología seguida para la selección del tipo y cantidad de fuentes, el diseño de las campañas, las técnicas de muestreo, los métodos de análisis y la determinación de perfiles, incluyendo el control de calidad y la validación de los datos.

En el tercer capítulo se presenta los resultados de los perfiles obtenidos. En cada caso, se hace una amplia discusión sobre las variaciones entre los diferentes sitios y finalmente se comparan entre los perfiles obtenidos, resaltando sus similitudes y sus diferencias.

El cuarto capítulo se refiere a la aplicación del modelo CMB. Se revisan los principios básicos del modelo, los datos de entrada y salida, la preparación de las bases de datos, así como el proceso de aplicación y validación del modelo.

En el capítulo cinco se presenta los resultados después de aplicar el modelo en tres sitios de la ZMCM, utilizando diversas combinaciones de perfiles y especies de ajuste. Se hace una comparación y discusión de los resultados obtenidos en los tres sitios, así como con el inventario de emisiones de la ZMCM y finalmente se lleva a cabo el proceso de validación del modelo.

Por último, en el capítulo seis se presenta las conclusiones obtenidas en este trabajo, así como recomendaciones para estudios futuros.

1. ANTECEDENTES

En este capítulo, se presentan las características generales del problema de contaminación por compuestos orgánicos volátiles en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México, incluyendo algunos aspectos importantes de dicha zona, los datos oficiales de los inventarios de emisión, la forma en que contribuyen estos compuestos en la formación del ozono atmosférico y los estudios y campañas de muestreo realizados. Por otra parte se hace una introducción de los modelos de receptor, en particular del modelo CMB, destacando su importancia en la gestión de la calidad del aire y la necesidad de contar, para su aplicación, con perfiles de emisión de fuentes específicas.

1.1 LA CONTAMINACIÓN EN LA ZMCM

La Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM), incluye 15 delegaciones del Distrito Federal y 25 municipios conurbados del Estado de México. En ella habitan cerca de 20 millones de personas, se han asentado alrededor de 30,000 industrias de distintos tamaños y el parque vehicular que circula se estima en aproximadamente 3.1 millones de unidades. Las condiciones geográficas de la ZMCM favorecen la acumulación de los contaminantes, ya que es una cuenca a más de 2200 m sobre el nivel del mar rodeada de montañas que, por con su latitud, la incidencia de radiación solar es elevada y propicia la formación de ozono¹.

La formación del ozono en la troposfera se debe exclusivamente a la fotólisis del NO₂, proceso que involucra a la radiación solar en la región visible - ultravioleta cercano y a los óxidos de nitrógeno (NO_x), en un ciclo natural autorregulado². Sin embargo, la presencia de los compuestos orgánicos volátiles (COV) modifica el ciclo, mediante la formación de compuestos orgánicos oxidados que dan lugar a que el ozono se acumule³. En la Figura 1.1 se presenta el ciclo de formación del ozono y la forma en que intervienen los COV en el mismo. Se puede ver que la intervención de los COV e hidrocarburos en general, se inicia por la presencia de los radicales hidroxilo (OH).

La concentración de los radicales hidroxilo (OH) en la atmósfera es aproximadamente de $1 \times 10^6/\text{cm}^3$. Los radicales orgánicos (R) con el oxígeno del aire dan lugar a la formación de peroxialquilos (RO₂), que a su vez reaccionan con el óxido

nitroso (NO) para formar NO₂ provocando mayor formación de NO₂ y evitando la eliminación del ozono por su reacción con el NO³ (figura 1.1).

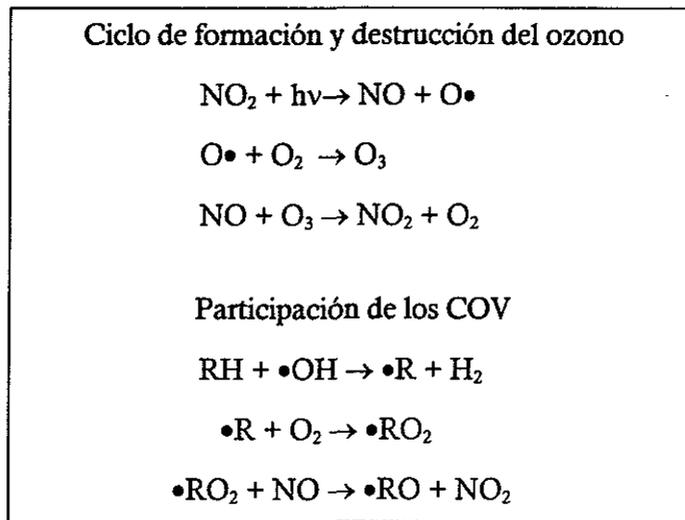


Figura1.1 Participación de los COV en el ciclo fotoquímico del ozono

Los radicales hidroxilos siempre están presentes en las atmósferas urbanas irradiadas por luz solar debido a tres fuentes principales (figura 1.2):

- i) la disociación fotoquímica del ozono, ocasionada por fotones con longitudes de onda entre 280 y 310 nm, que generan átomos de oxígeno monoatómico excitados que al reaccionar con el vapor de agua producen los radicales hidroxilo,
- ii) la disociación fotoquímica de compuestos carbonilos (RCHO) por fotones con longitudes de onda entre 280 y 360 nm, y
- iii) la disociación fotoquímica del ácido nitroso (HONO)⁴.

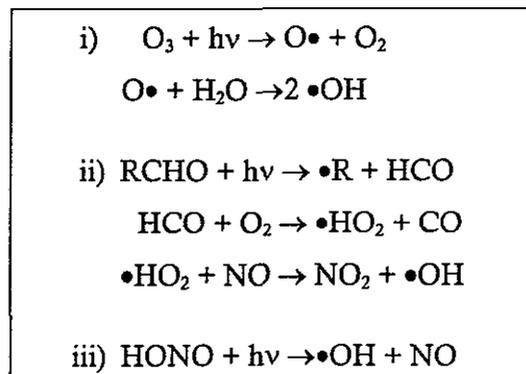


Figura 1.2. Fuentes de radicales hidroxilo en atmósferas urbanas

La velocidad de generación del ozono se relaciona, por lo tanto, con la velocidad de producción de los radicales peroxialquilo y con la estructura química de los COV, ya que esta última determina el número y la forma de dichos radicales y por lo tanto la cantidad de NO que se convierte en NO₂ a medida que se oxida el hidrocarburo. De este modo, se ha considerado la velocidad de reacción de los COV con los radicales hidroxilo como uno de los criterios para evaluar la reactividad de dichos compuestos, es decir, la contribución efectiva de los compuestos a la formación total de ozono^{5,6}.

El tiempo de vida media de los COV dentro de los dos primeros kilómetros de la troposfera varía desde unas horas hasta varios meses. Cientos de reacciones pueden ocurrir a partir de un solo hidrocarburo volátil en contacto con óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono, agua y otros compuestos. Estas reacciones eliminan los compuestos orgánicos volátiles de la circulación troposférica, oxidándolos y formando especies secundarias que pueden ser más reactivas o tóxicas que las especies primarias emitidas^{7,8,9}.

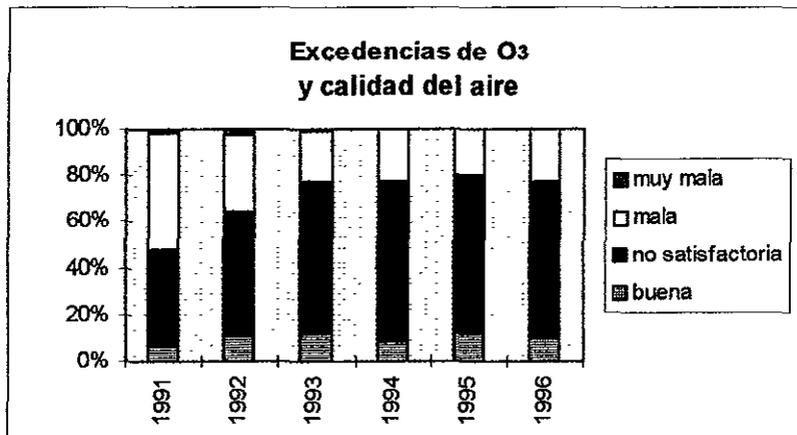
Atkinson⁸, revisó y evaluó los mecanismos de reacción y la cinética en fase gaseosa de los COV con el radical hidroxilo. En la tabla 1.1 se presentan las velocidades de reacción y los tiempos de vida de algunos COV con el radical OH. Se consideran reacciones de segundo orden con un tiempo de vida y de vida media de: $t = 1/k(\text{OH})$ y $t_{1/2} = 0.693/k(\text{OH})$, respectivamente. Es necesario aclarar que la concentración de OH varía con la intensidad de la radiación solar y el tiempo de vida varía con el lugar, estación del año y hora del día.

En México, la norma de calidad de aire para el ozono establece una concentración horaria promedio de 0.11 ppm, que para efectos de comunicación al público corresponde a un Índice de la Calidad del Aire (IMECA) de 100. Debe mencionarse, que en la ZMCM la norma de calidad de aire se excede la mayor parte de los días del año y en ocasiones las concentraciones han llegado a ser tres veces más altas a la concentración correspondiente a la norma¹⁰. En la figura 1.3 se presentan las excedencias de ozono reportadas durante 1995. En México se considera que hay buena calidad del aire cuando la concentración atmosférica de ozono está por debajo de las 0.11 ppm (norma de calidad), se considera una calidad del aire no satisfactoria cuando la concentración está entre 0.11 y 0.23 ppm, la calidad del aire es mala cuando la concentración está entre 0.23 y 0.35 ppm y muy mala cuando está entre 0.35 y 0.6 ppm.

El Programa para Mejorar la Calidad del Aire en el Valle de México (Proaire) 1995-2000¹⁰, propone conjuntar los esfuerzos de autoridades del medio ambiente en el ámbito federal, del sector privado, del Distrito Federal y del Estado de México. El objetivo principal de este programa es el de reducir la media de la distribución de frecuencias del Índice Metropolitano de la Calidad del Aire de 170 a 150. Destacan entre las estrategias, la iniciativa para descentralizar la industria, los cambios sensibles en la estructura modal de transporte y la mejora de combustibles.

Tabla 1.1 Tiempos de vida de COV y constantes de reacción k_{OH} frente al radical OH

	Tiempo de vida (hr) (Conc 5×10^6 molec OH/cm ³)	k_{OH} a 298 °K $10^{12} \times k$ cm ³ molecula ⁻¹ s ⁻¹
Etano	207.3	0.3
Etileno	6.5	8.5
Acetileno	61.7	0.9
Propeno	2.1	26.3
Propano	48.3	
<i>Iso</i> Butano	23.7	
1Buteno	1.8	31.4
<i>n</i> Butano	21.9	2.54
<i>trans</i> 2Buteno	0.9	6.04
<i>cis</i> 2Buteno	1.0	56.4
3Metil 1Buteno	1.7	31.8
<i>iso</i> Pentano	14.2	3.9
1Penteno	1.8	31.4
2Metil 1Buteno	0.9	61.0
<i>n</i> Pentano	14.1	3.94
<i>Isopreno</i>	0.6	101
<i>trans</i> 2Penteno	0.8	67.0
<i>cis</i> 2Penteno	0.9	65.0
2Metil 2Buteno	0.6	86.9
2,2diMetilbutano	23.9	2.3
Ciclopenteno	0.8	67.0
Ciclopentano	10.8	5.1
2Metilpentano	9.9	5.6
3Metilpentano	9.7	5.7
<i>n</i> Hexano	9.9	5.6
MetilCiclopentano	6.3	8.8
2,4diMetilpentano	10.9	5.1
Benceno	45.2	1.2
Ciclohexano	7.4	7.5
2Metilhexano	8.2	6.8
2,3diMetilpentano	11.4	4.9
3Metilhexano	7.8	7.1
2,2,4TMetilpentano	15.1	3.6
<i>n</i> Heptano	7.8	7.1
Metilciclohexano	5.3	10.4
2,3,4TMetilpentano	7.9	7.0
Tolueno	9.3	5.9
2Metilheptano	6.8	8.2
3Metilheptano	6.5	8.5
<i>n</i> Octano	6.4	8.7
Etilbenceno	7.8	7.1
<i>m/p</i> Xileno	2.9	18.9
Estireno	1.0	58.0
<i>o</i> Xileno	4.1	13.7
<i>n</i> Nonano	5.4	10.2
<i>Iso</i> Propilbenceno	8.5	6.5
<i>n</i> Propilbenceno	9.3	6.0
1,3,5TMetilbenceno	1.0	57.5
<i>meta</i> Etiltolueno	2.9	19.2
1,2,4TMBenceno	1.7	32.5
<i>n</i> Decano	4.8	11.6
<i>n</i> Undecano	4.2	13.2



Fuente. Proaire, 1997.¹⁰

Figura 1.3 Porcentaje de días del año con excedencias en los niveles de O₃

El gran número de COV presentes en el aire, su reducida concentración en comparación con otros contaminantes, las velocidades de reacción típicamente elevadas junto con el corto tiempo de vida, han obstaculizado la realización de investigaciones experimentales concluyentes acerca del papel de las especies individuales en la formación del ozono. Por ello, en los últimos años, diversos investigadores han estudiado la reactividad de los COV, es decir su importancia en la producción de ozono y han desarrollado escalas para evaluar el impacto de diferentes especies en la contaminación fotoquímica^{11,12}. Por otra parte, autores como Rapoport¹³ y Seinfeld⁴, aseguran que una estrategia para alcanzar las normas de calidad del aire del ozono, es el control sobre las emisiones de COV, lo cual puede ser más económico y viable que los controles sobre las emisiones de NOx.

Otro de los factores que han influido en dar atención al control de los COV, es la toxicidad que algunos de estos compuestos presentan, como es el caso del tolueno y los xilenos que pueden alterar el sistema nervioso e inducir trastornos en el hígado, corazón y la vista^{14,15} además, estos compuestos y el benceno son considerados compuestos cancerígenos¹⁵.

Los COV pueden llegar a la atmósfera a través de diferentes formas: desde el escape de los vehículos que emiten gasolina parcialmente quemada o sin quemar; al llenarse los depósitos de gasolina se desplaza del interior aire saturado de COV; por el uso de los disolventes orgánicos en las pinturas y en operaciones de limpieza que se volatilizan; por la evaporación de combustibles durante su comercialización y almacenamiento; por la evaporación de productos orgánicos que escapan a la atmósfera de las fábricas de productos químicos, entre otras.

1.2 LOS COV EN LA ZMCM

El último inventario de emisiones publicado por las autoridades¹⁰ reporta que se emiten anualmente 1,025,759 toneladas de COV a la atmósfera de la ZMCM, siendo el transporte el que más contribuye a estas emisiones con un 54% del total. (tabla 1.2). De la flota vehicular, el 71.2% corresponde a autos privados, el 17.8% a transportes de carga, el 5.4% a taxis, el 1.9% a colectivos, el 1.2% a vehículos gubernamentales y el 2.6% a otros vehículos. En cuanto al sector industrial, el inventario incluye 4623 empresas de las cuales 466 generan el 95% de los contaminantes, es decir, muy pocas empresas contribuyen con la mayor parte de las emisiones¹⁶.

Tabla 1.2 Emisiones de COV reportadas por el Inventario de Emisiones de la ZMVM

Sector	Ton/año	%
Industria	33,099	3.19
Servicios	378,432	38.90
Transporte	555,319	54.10
Vegetación	38,909	3.80
Total	1,025,759	100

Fuente. Proaire, 1997¹⁰

El Departamento del Distrito Federal (DDF) publicó en 1995 el inventario de fuentes de área en el que se desglosan las emisiones por categoría de fuente las cuales se presentan en la tabla 1.3. Este inventario se preparó de acuerdo al manual de procedimientos de la Agencia de Protección Ambiental (EPA) de los Estados Unidos de América y se utilizaron en la mayoría de los casos los mismos factores de emisión determinados en dicho país ya que hay muy pocos estudios realizados en México. En dicho inventario se destaca la elevada contribución a la emisión de COV por la distribución y mercadeo del gas licuado de petróleo (gas LP), que es el combustible más utilizado en el sector residencial, industrial y comercial con una venta mayor a los 3200 millones de litros por año¹.

Tabla 1.3 Emisiones de COV por categoría de fuente

FUENTE	EMISION TON/AÑO	% DE COV
Lavado en seco	12,213	1.19
Lavado y desengrase	29,044	2.83
Artes gráficas	8,787	0.86
Consumo de disolventes	42,005	4.10
Pintura arquitectónica	21,598	2.11
Uso de asfalto	19,095	1.86
Panaderías	2,291	0.22
Pintura automotriz	5,975	0.58
Pintura de tránsito	3,381	0.33
Distribución de gasolina	18,451	1.79
Almacenamiento de gasolina	1,676	0.16
Mercadeo y distribución de Gas LP	242,272	23.62
Plantas de tratamiento de aguas residuales	56	0.01
Combustión residencial	290	0.03
Combustión comercial/institucional	61	0.01

Fuente. Inventario de Fuentes de Area. DDF, 1995¹

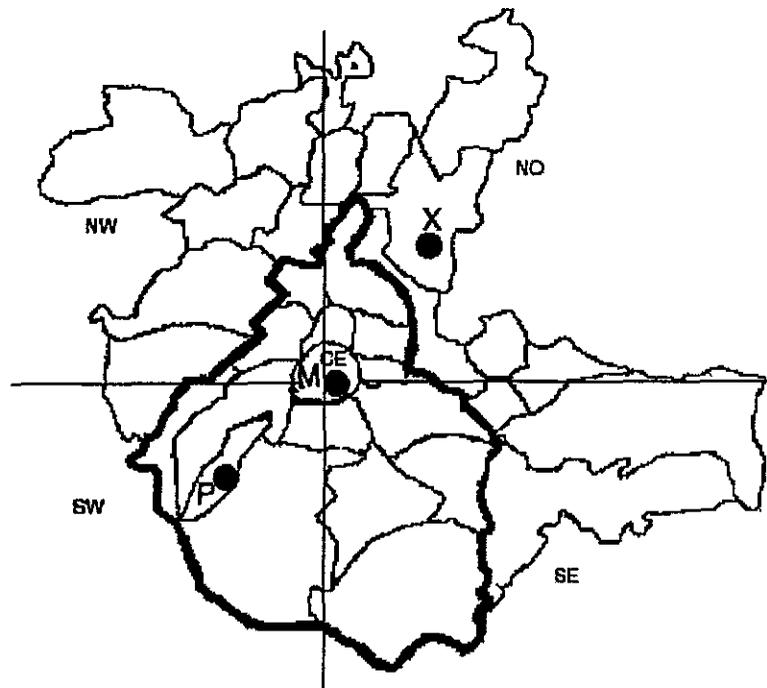
Entre las estrategias de control de COV, en lo que se refiere a emisiones evaporativas debidas al almacenamiento, distribución y venta de gasolina que en la ZMCM alcanza los 18 millones de litros diarios, se encuentra el programa para instalar Sistemas de Recuperación de Vapores, que consiste en su primera fase en la instalación de estos sistemas en todos los autotanques de Petróleos Mexicanos (PEMEX), para recuperar vapores durante el trasvasado de combustibles en las gasolineras, y en su segunda fase en la instalación de equipos para recuperar emisiones generadas al momento de suministrar gasolina a los automóviles¹⁶.

Recientemente el gas LP se reformuló con una mayor proporción de propano y una menor de olefinas reactivas, mientras que en materia de gasolinas se ha eliminado totalmente el plomo, se han reducido el contenido de olefinas al 10%, se estableció un contenido de benceno de 1%, se adicionan compuestos oxigenados que favorecen la combustión como el metilterbutileter (MTBE), al mismo tiempo que se ha abatido la presión de vapor a 7.8 psi como máximo, lo que limita las emisiones evaporativas¹⁶.

En cuanto a las estrategias de control de emisiones vehiculares, el Proaire apunta a que el programa de verificación vehicular coincida con los lineamientos de la EPA de los Estados Unidos plasmados en su Acta del Aire Limpio expedida en 1990, la cual resalta la importancia de contar con programas mejorados y centralizados de verificación y establece el procedimiento de prueba denominado I/M-240 que consiste en una revisión dinámica de gases de escape, con dinamómetro de carga variable que mida hidrocarburos, óxidos de nitrógeno y monóxido de carbono en gramos por kilómetro.

La Gerencia de Ciencias del Ambiente del Instituto Mexicano del Petróleo (IMP), cumpliendo con proyectos financiados por PEMEX, ha efectuado, desde 1992 varias campañas de muestreo de siete a ocho días, una o dos veces por año en la ZMCM, con el objeto de conocer la concentración total de los COV y la caracterización de estos compuestos que son más de 200 en la mezcla atmosférica¹⁷. En esas campañas se ha contado con la colaboración de las autoridades ambientales en México, Instituto Nacional de Ecología (INE), DDF y otras instituciones de investigación, nacionales y extranjeras.

Los sitios de muestreo seleccionados en esas campañas, han sido las tres estaciones de monitoreo de la Red Automática Metropolitana Atmosférica (RAMA) de la ZMCM que se encuentran a lo largo de la trayectoria diurna de los vientos; esto es: Xalostoc, La Merced, el Pedregal^{18,19} (figura 1.4). Los resultados muestran picos de concentraciones tres veces más altos que los reportados en ciudades como Los Angeles en los EUA¹⁸.



P = Pedregal, M = Merced y X = Xalostoc

Figura 1.4. Sitios de muestreo en la ZMCM

Estos estudios han mostrado la gran diversidad de compuestos orgánicos volátiles que se encuentran en la atmósfera metropolitana. En la tabla 1.4 se presentan las concentraciones promedio totales reportadas por sitio de muestreo en la ZMCM. Se observa que en general las concentraciones más altas se tienen en Xalostoc que es una zona industrial al nordeste de la Ciudad, aunque en los últimos años la estación Merced presenta también altas concentraciones de COV debido quizá al aumento en la circulación de vehículos. Las concentraciones medidas en Pedregal son mucho más bajas, lo cual era de esperarse ya que es una zona básicamente residencial y comercial.

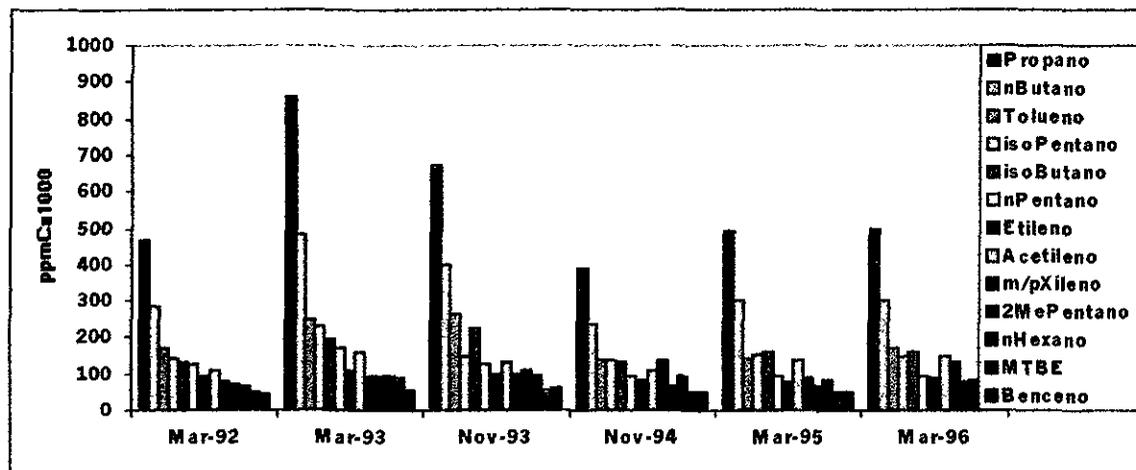
Tabla 1.4 Concentraciones promedio de COV en la ZMCM (ppmC)

Fecha	Xalostoc	Merced	Pedregal	Global ZMCM
mar-92	4.81	3.77	1.98	3.52
mar-93	6.76	5.02	1.93	4.57
nov-93	5.85	3.99	2.84	4.23
nov-94	4.36	2.85	1.39	2.87
mar-95	3.71	3.83	1.54	3.04
nov-95	3.61	3.12	1.53	2.76
mar-96	4.32	3.87	1.96	3.39
nov-96	3.44	3.78	1.44	2.29
mar-97	3.13	4.11	1.14	2.79

Fuente: Arriaga, y colaboradores 1997¹⁹

En la figura 1.5 se presentan algunos de los resultados obtenidos para las especies más abundantes de COV, en la que se aprecia desde la primera campaña la abundancia

relativa de propano y butano que son los componentes más importantes del gas LP (combustible doméstico más utilizado en la ZMCM), aunque estos compuestos también son emitidos por el parque vehicular. Las altas concentraciones de estos compuestos fueron reportadas también por Blake and Rowland en 1995²⁰, quienes realizaron diversos muestreos en el Zócalo del Centro de la Ciudad, en una Avenida al Sur de la ZMCM y en las afueras de la zona noreste, viento arriba de la dirección del viento dominante. Otras especies abundantes son el tolueno, el *isopentano*, el *isobutano* y el acetileno.



Fuente: Arriaga y colaboradores, 1997¹⁹

Figura 1.5 Abundancia de los COV en la ZMCM

1.3 LA CAMPAÑA IMADA 1997 EN LA ZMCM

En 1997, el Instituto Mexicano del Petróleo con la colaboración del Instituto de Investigaciones del Desierto de Nevada (DRI), USA, realizó una campaña de muestreo dentro del proyecto: "Investigación sobre materia particulada y deterioro atmosférico" (IMADA) que incluyó la determinación de COV y partículas en diferentes sitios de la ZMCM. A diferencia de las campañas de otros años, para la estación Merced se hicieron muestreos de seis horas durante un mes en dos horarios cada día, el primero de 6.00AM a 12.00AM y el segundo de 12:00 a 18:00; para las estaciones Pedregal y Xalostoc, solamente se muestreó durante trece días en el horario matutino de 6.00 A.M. a 9.00 A.M., como se hacía en forma tradicional.

Como parte de esta tesis, se hizo un análisis de los datos obtenidos para COV en la campaña IMADA y se generó una base de los datos ambientales, ya que como se verá posteriormente, para el uso de los modelos de receptor se requiere de la mayor cantidad de datos ambientales posible. En la Tabla 1.5 se presentan los valores promedio de la mayor parte de las especies determinadas, los cuales son consistentes con los obtenidos en las campañas anteriores siendo el propano y el *n*butano las especies más abundantes, seguidas por el *isopentano*, el tolueno, el *isobutano*, el

pentano, el etileno, el acetileno, los *m/p* xilenos, el 2-metilpentano, el *n*hexano, el MTBE y el benceno. Los valores promedio obtenidos por Lonneman en un estudio realizado en ciudades de los Estados Unidos de América se presentan también en la tabla 1.5²¹.

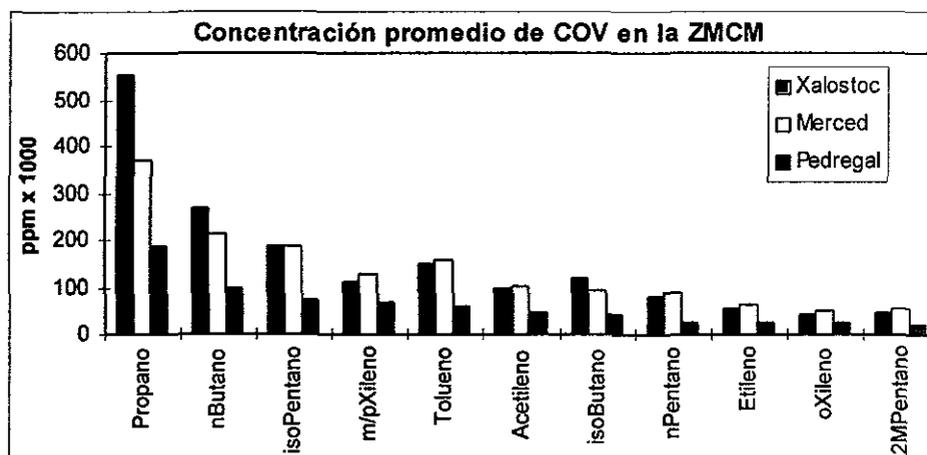
Tabla 1.5 Valores promedio de concentración de especies de COV (ppm x 1000) en 1997

Especie	Pedregal	Xalostoc	Merced AM	Merced PM	Promedio CD USA ²¹
Etano	9.45	41.57	24.23	8.17	38.9
Etileno	25.95	55.44	62.70	29.88	27.2
Acetileno	48.62	98.29	102.26	52.05	15.3
Propeno	12.11	27.92	27.11	11.97	9.1
Propano	186.84	555.25	372.28	101.58	45.4
isoButano	42.83	119.20	91.83	26.82	32.4
1Buteno	14.18	21.88	14.57	8.21	n.r.
<i>n</i> Butano	98.13	267.73	214.57	70.82	72.1
<i>trans</i> 2Buteno	1.77	6.41	5.78	1.95	4.2
<i>cis</i> 2Buteno	1.56	6.72	5.04	2.07	3.5
3Metil1buteno	12.29	45.75	60.29	17.99	1.4
isoPentano	73.96	186.57	187.24	110.08	78
1Penteno	1.74	5.91	4.63	2.22	3.9
2Metil1buteno	4.02	9.31	9.33	5.66	4.2
<i>n</i> Pentano	27.28	81.62	89.40	47.64	30.5
Isopreno	1.15	4.10	2.52	1.82	2.4
<i>trans</i> 2Penteno	2.30	5.92	6.97	3.47	4.2
<i>cis</i> 2Penteno	1.17	2.86	3.75	1.88	8.3
2Metil2buteno	3.23	8.06	9.41	5.54	0.3
MTBE	19.20	36.46	59.01	29.91	n.r.
2,2diMetilbutano	3.12	9.26	8.94	4.77	2.6
Ciclopenteno	0.96	3.60	3.76	1.65	n.r.
4Metil1penteno	0.08	0.00	0.00	0.00	1.1
2Metil1penteno	1.35	3.07	1.69	0.42	3.5
Ciclopentano	0.10	0.84	1.30	0.33	3.9
2Metilpentano	20.02	45.77	57.43	30.71	20.7
<i>n</i> Hexano	15.82	62.47	61.51	27.53	13
<i>trans</i> 2Hexeno	0.84	2.28	2.45	1.15	1.1
<i>Cis</i> 2Hexeno	0.43	2.82	2.00	0.72	n.r.
Percloroetileno	0.26	2.16	2.25	0.92	n.r.
Metilciclopentano	4.99	11.51	14.60	7.22	10
2,4 Dimetilpentano	2.50	4.79	6.92	3.57	4.1
Benceno	15.00	33.83	39.41	20.43	20.1
Ciclohexano	1.52	3.84	4.32	2.20	4.7
2Metilhexano	8.05	14.76	18.33	9.13	13
2,3 Dimetilpentano	3.20	6.47	9.16	4.32	7.7
3Metilhexano	9.40	18.90	22.46	11.45	8.2
1,3,5 Trimetilpentano	19.33	28.74	42.89	20.71	12.4
<i>n</i> Heptano	6.94	18.19	22.28	10.22	7.3
Metilciclohexano	2.29	7.87	9.59	4.59	5.3
2,3,4 Trimetilpentano	9.81	15.67	11.25	5.28	4.7
Tolueno	60.67	146.86	157.34	80.61	63.7
2Metilheptano	3.38	7.53	8.94	4.33	4.4
3Metilheptano	3.05	6.75	8.50	3.92	5.3
2,2,5 Trimetilhexano	1.04	4.50	4.33	2.09	n.r.
<i>n</i> Octano	4.69	10.84	12.18	5.81	5.4
2,5diimetilheptano	0.38	6.69	1.94	1.13	0.9
Etilbenceno	18.73	30.02	34.58	19.90	10
<i>m/p</i> Xileno	68.28	111.75	125.94	69.84	34.2
3Metiloctano	0.0	0.28	0.17	0.00	3
Estireno	2.62	8.37	7.50	3.80	n.r.
<i>o</i> Xileno	24.50	41.37	49.93	27.35	14.7
<i>n</i> Nonano	5.33	13.41	13.83	6.63	7.4
Isopropilbenceno	1.43	3.23	3.74	1.73	2.4
β Pineno	1.95	4.09	4.36	2.55	5.4
<i>n</i> Propilbenceno	3.07	7.54	8.80	4.17	3.3
1,3,5 Trimetilbenceno	6.09	14.80	16.49	7.98	6.8
<i>m</i> Etiltolueno	9.24	21.19	25.33	11.71	9.4
1,2,4 Trimetilbenceno	15.02	58.03	44.06	21.51	23.1
<i>n</i> Decano + <i>di</i> cloroetano	4.83	13.80	14.44	6.78	18.6
<i>n</i> Undecano	2.71	9.74	10.17	4.29	n.r.
Total de COV	1136.18	3129.90	2712.24	1211.11	1063.2

n.r. no reportado

Se observa que en general las concentraciones promedio de las distintas especies en Xalostoc y Merced son más altas que las de las ciudades norteamericanas en tanto que las de Pedregal son muy similares con excepción del propano y *n*butano que son componentes del gas LP; las concentraciones de acetileno son más altas que las de etileno, en tanto que en los Estados Unidos las concentraciones promedio de etileno son mayores que las de acetileno; pero la diferencia más notoria se presenta para el propano, ya que las concentraciones promedio llegan a ser hasta diez veces más altas en algunos lugares de la ZMCM. Las concentraciones promedio más altas se encontraron en Xalostoc, aunque especies como el acetileno y el MTBE que son emisiones relacionadas con el parque vehicular fueron mayores en la Merced. Las concentraciones promedio encontradas en Pedregal son entre 2 y 3 veces menores que las de Xalostoc y Merced (figura 1.6(a)) para las 12 especies más abundantes, sin embargo, si se observan los porcentajes en la figura 1-6(b), se puede apreciar que son semejantes en los tres lugares, con excepción del 1buteno, el *n*pentano y el tolueno.

(a) Concentraciones absolutas



(b) Porcentaje de COV

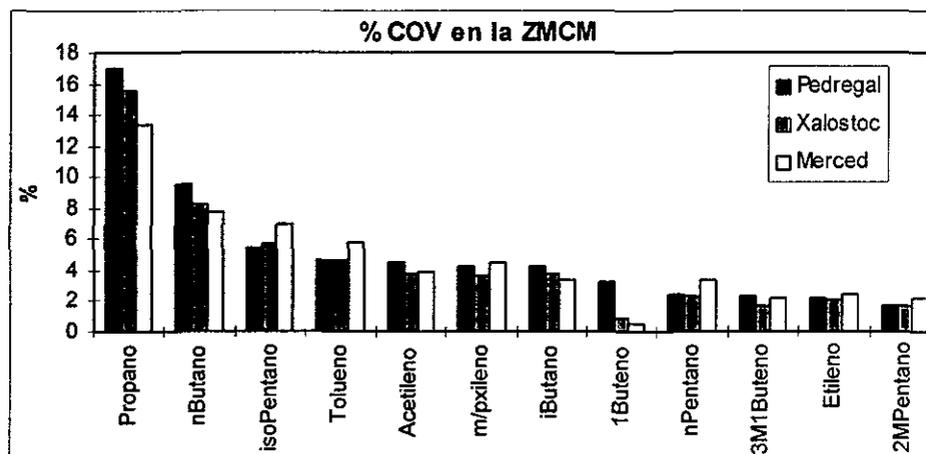
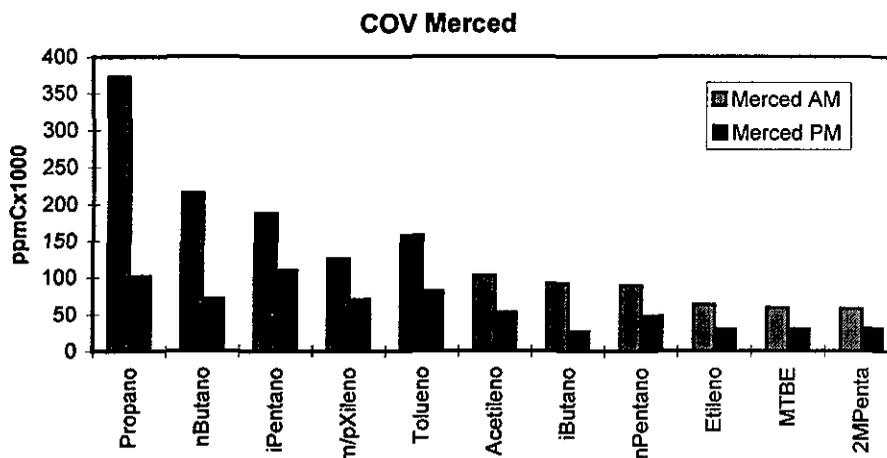


Figura 1.6 Concentraciones y porcentajes promedio de las especies más abundantes de COV

En la figura 1.7 se comparan los resultados de las muestras matutinas y vespertinas obtenidas en la estación Merced, se observa que las concentraciones promedio disminuyen un poco más de la mitad durante la tarde y en algunos casos hasta una tercera parte, lo cual puede deberse a que hay una mayor dispersión de contaminantes favorecida por el cambio en la meteorología a medida que aumenta la hora del día, mientras que otros COV han participado en reacciones fotoquímicas (figura 1.7a).

(a) Comparación de concentraciones promedio de los COV



(b) Comparación de las porcentajes de concentraciones promedio de los COV

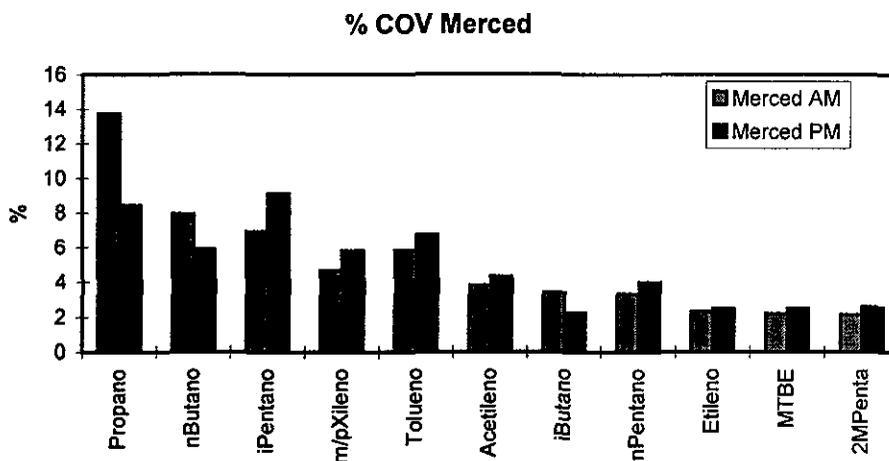


Figura 1.7 Comparación de concentraciones y porcentajes de COV mañana/tarde en Merced

En la figura 1.7(b) es notoria la disminución de los porcentajes de propano y butano en las muestras vespertinas que son de 8.6% y 6.0% respectivamente, mientras que en las muestras matutinas son 13.4% y 7.8% respectivamente, lo anterior indica que durante las mañanas se incrementan las concentraciones de los compuestos asociados al gas LP ya que la actividad matutina implica el funcionamiento de los calentadores de agua y de las estufas en las zonas residenciales; asimismo, en ocasiones hay capa de inversión en las mañanas lo que favorece la acumulación de

dichos componentes y al avanzar el día el perfil de contaminantes presentes en la atmósfera de la ZMCM se modifica, incrementándose los porcentajes de compuestos asociados al parque vehicular como es el caso del *isopentano*, el tolueno, *m/p* xileno, acetileno y etileno.

1.4 MODELOS DE RECEPTOR

Los profesionales responsables del desarrollo de estrategias de control de la contaminación del aire, se enfrentan a la necesidad de entender la importancia relativa de las fuentes de emisión específicas en la calidad del aire, así como de demostrar que los programas propuestos tienen un costo-beneficio apropiado y que pueden ser adoptados por la comunidad con confianza.

Hasta hace algunos años, para conocer el impacto de las fuentes de emisión se utilizaban las aproximaciones tradicionales relacionadas con los modelos que realizan una simulación matemática de la dispersión de la pluma en la atmósfera viento abajo de la fuente utilizando datos meteorológicos y datos de los inventarios de emisiones para estimar los impactos a un sitio específico. Estos modelos son una herramienta muy importante para realizar proyecciones a futuro de la calidad del aire, para realizar el análisis de estrategias de control a través de la simulación de varios escenarios y para proponer la mejor localización de nuevas fuentes, sin la necesidad de hacer mediciones, sin embargo no proporcionan la estimación de la contribución que cada fuente de emisión tiene a la masa de contaminantes atmosféricos, ya que precisamente parten de los datos de fuentes de emisión disponibles para hacer las estimaciones.

Recientemente, los denominados modelos de receptor han tenido un gran desarrollo y se han colocado como una importante herramienta para la Gestión de la Calidad del Aire. Los modelos de receptor son técnicas para determinar e identificar la contribución de las fuentes de emisión, a la contaminación medida en un sitio específico denominado receptor²². En comparación con los modelos de dispersión, los modelos de receptor son útiles porque no dependen de los datos de los inventarios de emisión calculados para cada fuente, que presentan una gran incertidumbre y que usualmente se proporcionan como promedio anual, cuando pueden variar dramáticamente de día a día o de hora a hora²³ (figura 1.8). Los resultados de los modelos de receptor ofrecen un chequeo independiente de los inventarios de emisiones, ya que si se recolectan suficientes muestras en todas las direcciones del viento, el valor promedio de los coeficientes obtenidos es una estimación global del inventario de emisiones²³.

Existen modelos de receptor que utilizan métodos físicos como la difracción y fluorescencia de rayos X y la microscopía electrónica, aplicables principalmente a partículas suspendidas. Los modelos de receptor que utilizan métodos químicos son los más recientes y basan la cuantificación de la contribución de las fuentes en la comparación de los patrones químicos encontrados en el ambiente con los patrones químicos de las fuentes, a través de un análisis de regresión múltiple. Este tipo de modelos de receptor se divide en dos grandes categorías²⁴:

- Los métodos de balance de masa de especies químicas (CMB, por sus siglas en inglés), que intentan definir la combinación lineal más probable de las fuentes para explicar el patrón químico presente en las muestras ambientales²².
- Los métodos de multivarianza, que incluyen el análisis factorial y que intentan definir la combinación lineal más probable de las fuentes para explicar la variación temporal o espacial de los patrones químicos en las muestras ambientales²⁵.

Los modelos que han tenido un mayor desarrollo son los modelos de receptor de balance de masa de especies químicas CMB, y se han aplicado en diversos lugares del mundo. El CMB, tiene como base el balance de masa entre las especies químicas medidas en el sitio receptor y las correspondientes de los perfiles de distintas fuentes, bajo el supuesto de que cada fuente presenta un perfil de emisión único, es decir la composición o fracción de la masa de cada una de las especies químicas es distinta y única para cada tipo de fuente, de manera que conforma una especie de patrón específico o “huella digital” para cada una de ellas²². El modelo CMB es similar a un modelo trazador en el cual un compuesto específico está asociado únicamente con un tipo particular de fuente y es utilizado para identificar y conocer la contribución que tienen las emisiones de dicha fuente en los sitios receptores después de que se han transportado en la atmósfera²³.

El modelo CMB consiste en una solución de mínimos cuadrados de una serie de ecuaciones lineales que expresan la concentración de cada especie química en el sitio del receptor, como una suma lineal de los productos de los perfiles de especies químicas de las fuentes y su contribución. La concentración de cada especie química medida en la muestra ambiental es igual a la suma de la misma especie que contribuyó de cada fuente²²:

$$C_i = \sum_{j=1}^J F_{ij} \cdot S_j$$

En donde:

i = especie; j = fuente de emisión

C_i = vector que contiene las concentraciones atmosféricas

F_{ij} = es una matriz $i \times j$ que contiene los perfiles de las especies de cada posible fuente

S_j = es la contribución estimada de cada una de las j fuentes

Los perfiles de las fuentes y las concentraciones estimadas en el receptor con estimaciones de sus incertidumbres, sirven como datos de entrada para el modelo CMB. Los datos de salida consisten en la cuantificación de la contribución de cada tipo de fuente, las concentraciones ambientales calculadas de cada especie química proveniente de la fuente modelada y la incertidumbre de esos valores.

Una de las fortalezas de estos modelos, es que son de tipo determinístico basados en una serie de balances de masa de componentes. Esto es, tienen bases químicas y no se atienen a la inferencia estadística. Los datos de entrada del modelo son los perfiles de emisión de las distintas fuentes y la composición del mayor número de muestras ambientales que sea posible, ya que los resultados del modelo dependerán de la precisión de esta información²².

En la actualidad, existen dos tipos de modelos CMB para su aplicación al estudio de la contaminación del medio ambiente. Los modelos que se emplean para el estudio de partículas suspendidas totales y partículas respirables dispersas en la atmósfera y los modelos que se utilizan para estudiar las especies gaseosas dispersas en el medio ambiente tales como los COV.

Los modelos de receptor aparecen cuando el análisis de balance de masa y los métodos estadísticos multivariantes se aplicaron por vez primera a datos ambientales de la calidad del aire, utilizando especies químicas como trazadores asociados a cada fuente²⁶. Friedlander en 1973²⁷ introduce la solución por mínimos cuadrados ponderados a la solución de las ecuaciones del CMB; Watson²⁸ sugiere el uso de la varianza efectiva ponderada que incluye las incertidumbres de las mediciones de los perfiles de las fuentes y las incertidumbres de las concentraciones ambientales y se desarrolla el primer software para el modelo CMB2.8, posteriormente se desarrollaron varias versiones hasta llegar al CMB7 que se reescribió completamente en una combinación de lenguaje C y Fortran para su uso en computadoras personales²⁹, la última versión es el CMB8.

Los modelos de receptor se usaron inicialmente por Scheff y colaboradores³⁰, Watson^{22,31}, Watson y Chow^{32,33}, Chow³⁴ para correlacionar la composición de las partículas suspendidas en la atmósfera con sus fuentes de emisión. En la Ciudad de México Miranda y colaboradores³⁵ realizaron un estudio de caracterización de partículas y aplicaron un modelo receptor y en 1997 Vega y colaboradores³⁶, aplicaron el modelo CMB para partículas respirables. Diferentes grupos de investigadores encabezados por Aronia en 1989, Harle en 1994, Fujita^{39,40,41,42} desde 1992 a 1997, Lowenthal⁴³, Lin y Milford⁴⁴ en 1994 y Jiang⁴⁵ en 1997, entre otros, extendieron la aplicación del CMB a compuestos orgánicos volátiles y semi-volátiles. En los últimos años, los modelos de receptor se han utilizado en otros países para determinar el impacto de las diferentes fuentes de emisión en las concentraciones medidas de COV en el aire y para validar los inventarios de emisión, con lo cual se han desarrollado algunas estrategias de control, principalmente en los Estados Unidos^{23,46}.

En Japón, Wakamatsu⁴⁷ y su grupo en 1983, utilizaron los modelos de receptor para la comprensión de la formación del smog fotoquímico sobre la Cd. de Tokio.

Scheff y Wadden⁴⁸ desarrollaron el modelo receptor para la determinación de 10 fuentes de COV. Kenski y colaboradores²³ en 1995 lo utilizaron para la validación de inventarios de emisión de COV en cinco ciudades de los Estados Unidos, mientras que O'Shea y Sheff⁴⁹ desarrollaron un modelo de receptor para la Cd. de Chicago y determinaron las contribuciones en la contaminación por COV de los vehículos, las refinerías y las estaciones de gasolina. En Australia, Nelson⁵⁰ dirigió una investigación para obtener las contribuciones de hidrocarburos por diversas fuentes en Sydney.

Fujita⁴⁰ y su grupo validaron el modelo para COV utilizando el "Estudio sobre calidad del aire realizado en el sur de California" en 1987, por otra parte Sheff y Wadden⁵¹ validaron el modelo de receptores en cinco ciudades de los Estados Unidos además de evaluar el inventario de emisiones de COV.

El CMB juega tres papeles importantes en la evaluación de la calidad de aire:

1. Es posible cuantificar la contribución de cada fuente a la presencia de contaminantes ambientales específicos
2. El CMB permite realizar una evaluación del inventario de emisiones
3. El CMB ofrece una estructura para evaluar las salidas de modelos complicados de calidad del aire.

Estos modelos han sido mejorados como resultado del ajuste con cientos de diferentes datos de entrada, parámetros y relaciones matemáticas con una incertidumbre aceptable optimizando las concentraciones modeladas (Watson^{52,53}).

Los requerimientos y suposiciones para el uso del Modelo CMB son²²:

1. Identificar las fuentes de emisión importantes en la zona de estudio;
2. Seleccionar las especies químicas que se deben incluir en los cálculos;
3. Estimar las concentraciones ambientales y sus incertidumbres
4. Determinar los perfiles de fuentes de emisión de COV en la zona de estudio
5. Estimar las incertidumbres en los perfiles de fuentes
6. Resolver las ecuaciones del CMB.

Las características más importantes, así como las especificaciones del modelo CMB se tratarán con detalle en el capítulo 4.

1.5 PERFILES DE EMISIÓN DE COV DE DISTINTAS FUENTES

Para la adaptación y utilización del CMB es necesario integrar una biblioteca que contenga los perfiles de las principales fuentes de emisión en la ZMCM. El Speciate⁵⁴ es una de las bibliotecas integradas por la EPA en los EUA para utilizarse con este modelo. Dicha biblioteca contiene los datos de emisión de COV de una gran variedad

de fuentes, en los que se reflejan las características de los disolventes y combustibles empleados, así como de otros procesos utilizados en EUA. Asimismo algunos investigadores han preparado bibliotecas de perfiles como es el caso de Scheff⁴⁸ y colaboradores en 1989, Harley⁵⁵ y colaboradores en 1992, Doskey⁵⁶ y colaboradores en 1992 y Fujita⁴⁰ y colaboradores en 1994, entre otros. Sin embargo en nuestro país no existen antecedentes de la caracterización de especies emitidas a la atmósfera por fuentes específicas y el uso de los perfiles obtenidos en otras partes del mundo, limita el alcance del modelo CMB ya que en éstos no se representan los combustibles y disolventes utilizados en México, ni tampoco los procesos y tecnologías que actualmente se emplean en industrias y servicios.

La composición fraccionada o perfiles de fuentes se determinan dividiendo los COV medidos en la muestra de la fuente, reportados en ppbC, ppbV, ppmC o en $\mu\text{g}/\text{m}^3$, entre algunas de las opciones siguientes:

1. Los COV reactivos cuantificados, incluyendo aquellos no identificados
2. La suma de los compuestos cuantificados o más abundantes, la cual varía de acuerdo al criterio del investigador
3. La suma de todas las mediciones del canister, incluyendo todos los gases no reactivos como los hidrocarburos halogenados
4. La suma de todos los COV no metánicos medidos con los diferentes métodos⁵³.

Las diferencias en los perfiles repercute en la comparación y uso de los diversos estudios. En este trabajo, los perfiles se determinaron dividiendo entre la suma de todas las mediciones del canister y se seleccionaron para su reporte las especies más abundantes tanto de los datos ambientales como de los perfiles (opción 3).

El mayor conocimiento acerca de la composición de fuentes de gases orgánicos se relaciona con fuentes móviles. Las pruebas de emisión incluyen desde el encendido, escape, escape de vehículos a gasolina y a diesel, gasolina líquida y emisiones de vapores de gasolina a partir de operaciones del vehículo y manejo de combustibles.

Entre algunos de los numerosos estudios realizados para conocer las emisiones vehiculares se tienen los trabajos encabezados por: Sigsby⁵⁷ en 1987 que caracterizó las emisiones vehiculares de 46 autos utilizando un dinamómetro de chasis, McCabe⁵⁸ en 1992 que determinó las emisiones de la combustión de algunos combustibles Black⁵⁹ en 1980, Hampton⁶⁰ en 1982, Zweldinger⁶¹ en 1988, Bailey^{62,63} en Gran Bretaña en 1990 y 1993, Harley³⁸ en 1992, Haszpra⁶⁴ en Hungría en 1994, Zielinska⁶⁵ en 1994, Conner⁶⁶ en 1995, Sagebiel⁶⁷ en 1996, Fujita⁴² en 1997, Gelencsár⁶⁸ en 1997, Guicherit⁶⁹ en 1997, que caracterizaron las emisiones y determinaron perfiles vehiculares en calles y avenidas; Lonneman⁷⁰ en 1986, Ingalls⁷¹ en 1989, Duffy⁷² en 1996 en Australia, Pierson^{73,74} en 1990 y 1996, Mc Laren⁷⁵ en Canadá, 1996, Bishop⁷⁶ y Gertler⁷⁷ en 1997 que caracterizaron las emisiones vehiculares e hicieron análisis de datos obtenidos en túneles; Williams⁷⁸ sobre emisiones y reformulación de gasolinas y otros combustibles reportados, Japar⁷⁹ en 1990, Kaiser⁸⁰ en 1991, Stedman⁸¹ en 1992, en 1993,

Kirchtetter⁸⁴ en 1996, Schetzle⁸³, en 1994, y Grosjean⁸⁵ en 1997. En México, con el fin de tener datos para el uso de un modelo de caja, Young y Saldívar⁸⁶ realizaron mediciones en un túnel de la Cd. De México en 1993. Sjören⁸⁷ en 1996, Gertler⁸⁸ en 1995 y Zielinska⁸⁹ en 1996 realizaron estudios que permitieron establecer diferencias entre las emisiones de vehículos a gasolina y a diesel.

Los estudios mencionados concuerdan en que hay similitud entre las emisiones de los vehículos pesados a diesel y el escape de los vehículos ligeros a gasolina. El etano, acetileno, 1buteno, *isobutano*, propano, propeno, *isopentano*, *mpentano*, 2,2 dimetilbutano, 2 metilpetano, *n*hexano, benceno, 3 metil hexano, tolueno, etilbenceno, *m/pxileno*, metiletiltolueno y 1,2,4 trimetilbenceno son los compuestos más abundantes en cualquiera de estas emisiones. Muchos de estos compuestos son de vida media corta y se utilizan solamente en los cálculos del CMB donde se espera que haya emisiones recientes, como ocurre muy temprano en la mañana. Sin embargo, las principales diferencias entre estos dos perfiles de escape son evidentes para: 1) acetileno, *isobuteno*, *ipentano*, *n*hexano y 2 metilhexano, los cuales son más abundantes en el escape de gasolina; 2) para propeno, propano, 2, 2 dimetilbutano, *n*decano, y *m*undecano quienes son más abundantes en escape a diesel. Gertler⁸⁸ y colaboradores en 1997 y Zielinska⁸⁹ mostraron que la diferenciación del CMB entre escape de diesel y gasolina se acentúa cuando se incluyen los hidrocarburos pesados. La mayoría de estos compuestos están altamente enriquecidos en escape de diesel mientras que las emisiones son despreciables en el escape de vehículos a gasolinas que corren en condiciones normales.

La gasolina líquida y los vapores de gasolina contienen muchos compuestos comunes al escape de vehículos a gasolina. Los productos de combustión son: etano, eteno, y acetileno. El *isobutano*, *n*butano, *trans*2 buteno, y especialmente el *isopentano* están enriquecidos en vapores de gasolina. El MTBE (metilterbutileter) no es de los constituyentes mayores de las emisiones de escape de vehículos a gasolina y aparecen en mayor proporción en las emisiones evaporativas de los combustibles que la utilizan como aditivo. Estas diferencias son suficientes para que el CMB separe la gasolina de escape de la gasolina líquida y de la evaporada y muy frecuentemente del escape de diesel en aire ambiente.

La producción petroquímica, especialmente la producción de gasolina y otros combustibles, puede contribuir mucho en áreas tales como las costas de Veracruz y Tabasco. El etano, propeno, propano, *mpentano*, *trans*hexeno, benceno, *n*heptano, tolueno, y *noctano* son especies abundantes. La mayoría de ellas se traslapan con los perfiles de la gasolina líquida y los vapores de la gasolina. Por otra parte las emisiones de COV provenientes de las operaciones de asfaltado fueron caracterizadas por Kitto⁹⁰ y colaboradores en 1997.

Aunque los disolventes provenientes de pinturas o uso industrial son los principales componentes del inventario de COV, hay muy pocos estudios de caracterización reportados. Estos disolventes se convierten en especies comunes a los productos de uso y producción de combustibles, con gran cantidad de estireno, *n*decano y otros compuestos. Estas especies son suficientes para separar varias

emisiones de recubrimientos y disolventes de otros contribuyentes. En México se necesitan reformulaciones especiales de disolventes y recubrimientos para cumplir con los requerimientos de calidad del aire¹⁰.

Los disolventes de las tintas provenientes del proceso de offset y fotograbado se identifican comúnmente en los inventarios de emisiones. La mayoría de estas emisiones se capturan, condensan y reutilizan en las imprentas modernas de otros países, especialmente el tolueno utilizado para adelgazar las tintas de fotograbado. Sin embargo, en México no existe ningún tipo de control para estas emisiones. Scheff⁴⁸ y colaboradores en 1989, y Wadden⁹¹ en 1995 realizaron estudios en relación a los hidrocarburos emitidos por el uso de disolventes en aplicación de pinturas, artes gráficas e imprentas.

Además de estas fuentes de emisiones, los rellenos sanitarios también se identifican algunas veces como emisores importantes de COV debido a su gran producción de metano. Una gran variedad de COV puede acompañar al metano dependiendo de la naturaleza de los desechos del relleno sanitario y de las prácticas de disposición. Brosseau y Heitz⁹² resumieron las mediciones de varios rellenos sanitarios en USA, encontrando acetona, alfa terpineno, benceno, alcohol butílico, diclorobenceno, diclorometano, etilbenceno, terpeno, tolueno, vinilacetato, clorovinil y xileno como los componentes más abundantes. Compuestos similares aparecen en los tiraderos a cielo abierto y Singh⁹³ reportó que son compuestos muy importantes en la formación de smog fotoquímico en la atmósfera. Eitzer⁹⁴ determinó las emisiones de COV en lugares donde se realiza composteo.

Las emisiones biogénicas de COV de árboles y arbustos se reportan típicamente como isopreno y monoterpenos tales como α pineno y β pineno. Estos compuestos son muy reactivos y se han detectado en áreas forestales por investigadores como Hewitt⁹⁵ y colaboradores en 1992, Tanner y Zielinska⁹⁶ en 1994, Fuentes⁹⁷ y colaboradores en 1996 y Hewitt⁹⁸ y colaboradores. Isodorov⁹⁹ en 1985 encontró una gran variedad de hidrocarburos pesados en el aire de áreas con varios tipos de plantas y árboles que pueden ser indicadores más estables de contribuciones biogénicas de COV en el ambiente. Hoffman¹⁰⁰ y colaboradores estudiaron la formación de aerosoles orgánicos por la oxidación de COV de origen biogénico.

En los estudios que determinan los perfiles de emisión de las industrias, se hacen mediciones viento abajo y viento arriba de las instalaciones y se investiga el uso de solventes o hidrocarburos en el local para complementar los datos. Se han reportado algunos estudios de refinerías e industrias petroquímicas realizados en los Estados Unidos^{101,13} y en Japón¹⁰².

También se han llevado a cabo estudios para la caracterización de los COV emitidos en el drenaje municipal en Estados Unidos, por Mihelcic¹⁰³ en 1993 y Quigley¹⁰⁴ y colaboradores en 1995. Shonnard y Bell¹⁰⁵ por otra parte, documentaron la emisión de cantidades importantes de benceno provenientes de suelo contaminado por petróleo.

En general, todos estos estudios han enriquecido el conocimiento sobre las emisiones de COV por las distintas fuentes, han mostrado importantes diferencias en las emisiones cuando la composición de los combustibles y disolventes varían y cuando las tecnologías de los procesos y equipos de control se modifican, por lo que para poder aplicar los perfiles determinados en otros estudios habría que asegurar que los materiales y procesos empleados son los mismos que los reportados en esas investigaciones.

Haciendo un resumen de este capítulo, puede decirse que el estudio de los compuestos orgánicos volátiles en las atmósferas urbanas se ha incrementado por el papel que estos compuestos juegan en la producción del ozono troposférico y por la alta toxicidad que algunos de estos compuestos presentan.

En la ZMCM se han reportado concentraciones de COV más altas que en otras ciudades con altos índices de contaminación atmosférica, siendo el propano, nbutano, ibutano, tolueno, ipentano los compuestos con más abundantes en la atmósfera.

En otros países, los modelos de receptor y en particular el modelo CMB, se han utilizado como una poderosa herramienta para determinar y evaluar las estrategias de calidad del aire, para validar los inventarios y los resultados proporcionados por modelos de dispersión, por lo que sería de gran utilidad aplicarlos en nuestro país.

Los modelos de receptor se han aplicado en México para el caso de partículas en la ZMCM y para su aplicación en COV se cuenta con los datos de COV ambientales proporcionados por algunas campañas realizadas, en especial la de 1997 con la que se pueden preparar bases de datos para su uso en el modelo CMB, sin embargo, no se cuenta con datos sobre las especies emitidas por las principales fuentes de COV en México, por lo que para aplicar este modelo es necesario realizar la caracterización de las especies emitidas por las distintas fuentes y preparar las bases de datos de los perfiles de emisión.

2. MÉTODOS DE MUESTREO Y ANÁLISIS PARA LA DETERMINACIÓN DE PERFILES

El objetivo del programa de muestreo y análisis fue el de: “Obtener los perfiles de emisión de las fuentes de COV más importantes a través de la toma de muestras representativas de cada fuente seleccionada”. En este capítulo se presenta la metodología utilizada para el diseño y realización de los muestreos, así como las técnicas analíticas utilizadas para la determinación de los perfiles de emisión. Las técnicas de muestreo y análisis se basaron en el protocolo TO-14 de la EPA cuya metodología incluye la técnica de muestreo de los COV y permite determinar no solamente las concentraciones totales de COV sino también hacer la separación e identificación de cada una de las especies presentes en la muestra. Cabe mencionar que una aportación importante de esta tesis fue la metodología en el diseño de los muestreos, ya que por ser la primera vez que se hacía este tipo de estudios en nuestro país e incluso en algunos casos la primera vez que se hacían en el mundo, hubo que hacer suposiciones e innovaciones, principalmente en la selección de los lugares y los tiempos de muestreo. Se describe el muestreo y análisis detallando todas las variables involucradas así como el aseguramiento de la calidad. Cabe mencionar que, el temor de los propietarios de los establecimientos para este tipo de estudios, no permitió en muchos de los casos, la realización de muestreos prolongados.

2.1 METODOLOGÍA Y DISEÑO DE LOS MUESTREOS

Los muestreos para determinar los perfiles de emisión de hidrocarburos de las fuentes más importantes se llevaron a cabo en un período total de un año y ocho meses (mayo de 1996 a marzo de 1998). Este período de muestreos tan extenso se debió principalmente a que el Laboratorio de Química Atmosférica del IMP es el único laboratorio en México en donde es posible realizar los análisis requeridos, por lo que con frecuencia se encontraba saturado. En total se obtuvieron 140 muestras de 42 sitios de muestreo.

Hubo dos períodos de muestreo. En el primero se utilizaron contenedores de acero inoxidable (canisters) con muestreadores de orificio crítico para realizar los muestreos de mayo de 1996 a noviembre de 1997. En la campaña de muestreo de 1998 se utilizaron también contenedores de acero inoxidable, pero conectados a un equipo que

permitía la colección de partículas en filtros para el seguimiento de otro estudio paralelo sobre perfiles de partículas.

Para que el programa de muestreo fuera adecuado se definieron claramente los objetivos de muestreo y análisis y se diseñó un programa de muestreo considerando el diseño estadístico de experimentos¹⁰⁶ de acuerdo la lista de Kempthorne y un aseguramiento de la calidad en todas las etapas^{107,108}. En esta etapa de muestreo fue crítica la selección de las fuentes, la selección de los métodos de muestreo y la selección del número y tipo de sitios de muestreo.

2.1.1 Selección de las fuentes

El número y tipo de fuentes seleccionadas se basó principalmente en los datos proporcionados por el inventario de emisiones. Como se mencionó anteriormente, el inventario de la ZMCM atribuye a la flota vehicular la responsabilidad de la mayor proporción de COV en la atmósfera¹⁰, por ello, el mayor número de muestreos se dedicó a la obtención de un perfil vehicular representativo de la ZMCM. De este modo, se hicieron muestreos en 2 estacionamientos, 2 túneles, 3 cruceros, 1 estación de autobuses y 2 estacionamientos de camiones pesados de carga. Con esta cantidad de muestreos, se obtuvieron perfiles de diversas flotillas con variación en el porcentaje de los vehículos a gasolina y los vehículos a diesel, y se evaluó la diferencia de los perfiles determinados en cruceros al aire libre y los determinados al interior de túneles. Por otra parte, se determinó la composición de las gasolinas tanto en su fase líquida como en su fase vapor (head space), para poder comparar con los perfiles de emisiones evaporativas, obtenidos en los estudios de estacionamientos.

La segunda fuente importante de emisión de COV, de acuerdo al inventario de emisiones, es la distribución y mercadeo de gas LP. Debido a que el IMP había realizado en 1995 un estudio con 38 muestras cercanas a gaseras para determinar los componentes de gas LP en la atmósfera de la ZMCM¹⁰⁹, no fue necesario realizar más muestreos de dicha fuente, aunque sí se realizó un análisis de los datos. Se obtuvo un perfil suponiendo que la mezcla de gas LP en estado líquido se somete a una destilación tipo Batch. Se hizo un programa de simulación utilizando la ecuación de Rayleigh a 13 muestras de gas LP con composiciones de fase líquida proporcionadas por varias empresas¹¹⁰.

Se seleccionaron fuentes de emisión de COV en donde se utilizan disolventes, como es el caso de imprentas, desengrasadoras automotrices, establecimientos de lavado en seco, sitios de aplicación de pintura automotriz, pintura arquitectónica y aplicación de barnices.

De acuerdo al inventario, las operaciones de asfaltado se seleccionaron también como fuente importante de emisión de COV. El muestreo para determinar el perfil de las operaciones de asfaltado se llevó a cabo en dos sitios, el primero en la planta de

asfalto situada al sur de la ZMCM y el segundo en una calle al este de la ciudad en donde se aplicaba el asfalto¹¹¹.

Debido a que hay 14 rellenos sanitarios y diversos depósitos de basura en la ZMCM, se tomaron muestras en dos rellenos sanitarios de la ZMCM. El primero en el denominado Bordo Poniente que se encuentra en operación y se ubica al este de la ZMCM y el segundo en el relleno de Prados de la Montaña que recientemente dejó de operar por lo que ya se encuentra cubierto de pasto y se ubica en el oeste de la ZMCM.

Finalmente, se hicieron varios muestreos para las emisiones de COV en sitios donde se preparan alimentos. Estas fuentes no se reportan en el inventario de emisiones y no se tiene ningún documento en el que se hayan determinado perfiles similares. Sin embargo, dado el gran número de establecimientos de comida tanto del mercado formal como del informal y ambulante, se consideró que sería interesante e importante caracterizar las emisiones de estos sitios. Para tener uno o varios perfiles representativos se seleccionaron establecimientos con diversas características: tortillerías, restaurantes que tienen parrillas al carbón y hornillas de gas LP, roscicerías de pollos que utilizan gas LP y un establecimiento en el que se fríen carnitas, chicharrón y antojitos mexicanos.

No se realizaron muestreos de emisiones biogénicas, por dos razones, la primera fue la poca proporción de compuestos como isopreno y pinenos en las muestras ambientales de las campañas de 1992 a 1997 y la segunda se debió a que en el programa de análisis no se han caracterizado todos los compuestos de los picos correspondientes a las emisiones biogénicas, por lo que se decidió que el perfil utilizado para representarlas fuera del 100% de isopreno como lo han considerado otros autores⁴⁰.

2.1.2 Métodos de muestreo

Para el muestreo de los COV en las fuentes se utilizaron principalmente contenedores de acero inoxidable (denominados canisters), de acuerdo al protocolo TO-14 de la EPA para el muestreo y análisis de compuestos orgánicos^{112,113,114}. En la etapa de muestreo, este protocolo consiste en el uso de estos canisters ya que sus superficies interiores tienen un recubrimiento electroquímico con el proceso SUMMA®, de pasivación en el que se forma sobre la superficie interna un óxido puro de cromo-níquel. Este proceso reduce el número de sitios activos de adsorción, evita la interacción o reactividad de los COV con sus paredes, garantiza la integridad de las muestras almacenadas y facilita la limpieza de los mismos. Se ha demostrado que estos recipientes conservan estables muchos compuestos orgánicos por períodos de hasta 8 semanas. Su uso proporciona también: una integración conveniente de las muestras en un período específico de tiempo, la facilidad para guardar y manipular las muestras, el análisis de muestras de múltiples sitios con un sólo sistema analítico y la colección de suficiente volumen de muestra para asegurar la precisión de las medidas y/o análisis de las muestras por varios sistemas analíticos. Los canisters están disponibles

usualmente en volúmenes de 0.8, 3 y 6 litros. Para la determinación de los perfiles vehiculares se utilizaron canisters de 6 litros, mientras que para las demás fuentes se utilizaron canisters de 0.8 litros. La selección del tamaño de estos equipos se debió solamente a la disponibilidad de los mismos, ya que la única ventaja que tienen los de 6 litros es que los análisis pueden ser repetidos un mayor número de veces.

Para evitar pérdidas o contaminación de las muestras fue muy importante la limpieza de los canisters. El sistema que se utilizó para dicha limpieza fue el ENTECH Modelo 3000, el cual está diseñado para limpiar simultáneamente varios contenedores. La limpieza se hizo mediante ciclos de vaciado y llenado de los mismos con un gas que puede ser aire humidificado, nitrógeno o helio. El vaciado se consiguió usando 2 bombas de vacío de un tipo especial que no utiliza aceite, el cual podría contaminar las muestras. También se usó una cámara de humidificación para el gas con el fin de ayudar al desplazamiento de los contaminantes polares desde la superficie interior de los contenedores. Se utilizaron bandas para elevar la temperatura en el interior de los canisters lo cual facilitó la remoción de los contaminantes de la superficie interior, aumentó la velocidad de salida de éstos y evitó la condensación del agua ¹¹⁵.

El llenado de los canisters se realizó por diferencia de presión, ya que al inicio el canister se encontraba al alto vacío. La muestra se introdujo al canister a través de los componentes de un equipo de control de flujo de orificio crítico, para mantener un flujo constante de entrada al canister durante el período deseado, la ventaja de utilizar estos equipos para la colección de aire ambiente en canisters, es que no requiere de bombas, ya que para el muestreo se usa el vacío del contenedor. La tasa de flujo se determinó previamente y dependiendo el tipo de muestreo el canister se llenó total o parcialmente. Al final del período de muestreo se cerraron las válvulas de los canisters y se transportaron al laboratorio para analizar las muestras colectadas¹¹⁴.

En la campaña de marzo de 1998, se utilizó un equipo que dividía el aire muestreado en cinco canales, cada uno con un propósito diferente de muestreo, siendo uno de ellos el muestreo de COV ligeros en canisters y los otros cuatro para diferentes tipos de partículas. Este sistema, que se utilizó por primera vez, fue diseñado en el Instituto de Investigación del Desierto en Reno (DRI), Nevada USA y tiene la ventaja de asegurar que la misma muestra de aire sea captada por los distintos medios de muestreo.

2.1.3 Diseño de las campañas de muestreo

En el diseño de las campañas de muestreo, se siguieron los siguientes criterios:

1. Realizar los muestreos en época de secas, para tener bajo contenido de humedad en las muestras (ya que ésta dificulta el análisis cromatográfico) y una mayor concentración de COV en la muestra de aire.
2. Procurar en la selección de los sitios de muestreo, que la fuente estuviera lo más aislada posible de otras fuentes emisoras de COV.

3. Muestrear por duplicado en todas las campañas de 1996 y 1997 para tener un parámetro estadístico de la variación en el muestreo. En el caso de la campaña de marzo de 1998 las características del equipo no permitieron hacer el muestreo por duplicado.
4. Aunque lo ideal hubiera sido obtener un gran número de muestras en varios sitios para cada tipo de fuente, la disponibilidad de equipo y recursos limitaron el número de muestreos por lo que a excepción de los muestreos para determinar el perfil vehicular que fueron alrededor de 30, con lo que se cumple el requisito estadístico de una muestra grande, en los demás casos el número de muestras fue pequeño y se prefirió obtener datos para un mayor número de fuentes que una mayor cantidad de datos para cada fuente, ya que se tendría un mayor número de datos para el modelo. Cabe mencionar también que se tomaron en cuenta las experiencias del muestreo de otros estudios realizados con propósitos similares^{46,48,56,65}.
5. Los muestreos relacionados con el perfil vehicular se realizaron en períodos de tráfico intenso con el fin de que en la muestra se integraran las emisiones del mayor número de vehículos posible.
6. Los muestreos en establecimientos que utilizan disolventes se realizaron una vez que se llevaba varias horas de trabajo en el sitio, de manera que hubiera una saturación de COV en el aire muestreado.
7. Los tiempos de muestreo variaron dependiendo de la fuente y características de los sitios. En el caso de los muestreos de vehículos en circulación, los muestreos fueron de 1 a 2 horas para que se integraran las emisiones de un mayor número de vehículos, mientras que en el caso de los muestreos en establecimientos que utilizan disolventes los muestreos fueron más cortos, de 5 a 15 minutos, para evitar interferencias o la saturación de COV en los canisters. En las secciones siguientes se detallan las características de cada uno de los muestreos. Cabe recordar, que el objetivo no fue determinar las concentraciones de COV en los sitios, sino desarrollar los perfiles característicos de emisión.
8. Las emisiones de cada tipo de fuente no varían por su situación geográfica sino por el tipo de sustancias y tecnologías utilizadas. Por ello, se procuró realizar muestreos en establecimientos con características diferentes para evaluar la variación de las emisiones entre los mismos, aunque es importante reconocer que el número de muestreos fue pequeño y en muchos casos los muestreos se realizaron en los lugares en los que encargados y dueños permitieron el acceso a sus instalaciones.
9. Se seleccionaron sitios en distintos lugares de la ZMCM, considerando que quizá podría haber diferencias en la fuente de materia prima. La ubicación se presenta en la figura 2.1

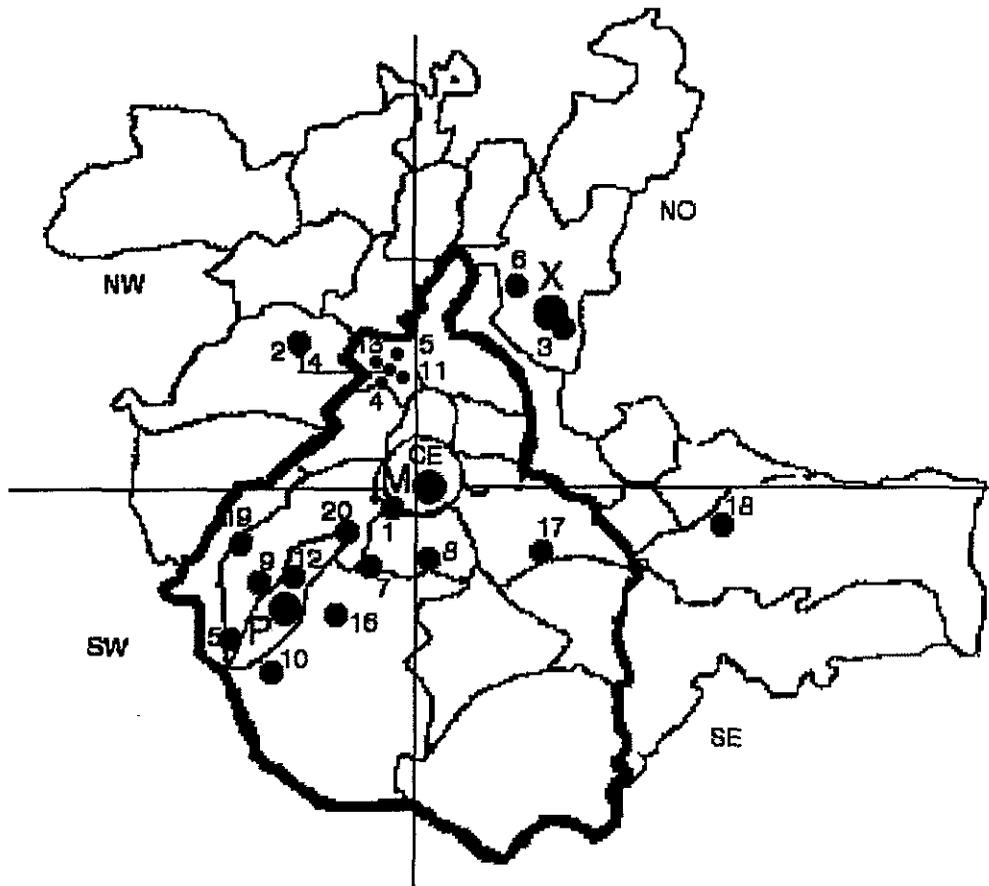


Figura 2.1 Sitios de muestreo en las fuentes de emisión

1	Túnel de Av. Chapultepec	11	Lavado en seco, Col. Lindavista
2	Túnel de Naucalpan	12	Lavado en seco, Col. Hidalgo
1	Crucero Insurgentes	13	Pintura arquitectónica vinilica UAM
2	Crucero Naucalpan	14	Pintura arquitectónica acrílica IMP
3	Crucero Xalostoc	13	Barnices al interior UAM
4	Terminal Autobuses del Norte	12	Barnices al exterior Av. Dalias
5	Central de Carga Vallejo	2	Pintura automotriz Naucalpan
6	Estacionamiento La Presa	8	Pintura automotriz. Col. Anáhuac
6	Transportes Ochoa	15	Pintura automotriz Col. Hidalgo Sur
6	Imprenta en La Presa	16	Planta de asfalto Taxqueña
8	Imprenta en Col. Anáhuac	17	Aplicación asfalto, Iztapalapa
9	Serigrafía en Col. Tlalcoligia	18	Relleno sanitario Bordo Poniente.
9	Imprenta en Col. Tlalcoligia	19	Relleno Sanitario Prados de M
2	Sitio desengrase Naucalpan 1	11	Tortillerías
2	Sitio desengrase Naucalpan 2	11	Pollos rostizados
7	Sitio desengrase Insurgentes	20	Restaurante al carbón Col. del Valle
10	Sitio desengrase Tlalpan	11	Restaurante al carbón Lindavista
9	Lavado en seco Nafta Tlalcoligia	11	Preparación de carnititas
11	Lavado en seco Nafta Col. Lindavista		

2.2 MUESTREO DE LAS EMISIONES PROVENIENTES DE LA FLOTA VEHICULAR

Las principales emisiones relacionadas con la flota vehicular son¹¹⁶:

1. **Emisiones de escape.** Estas emisiones contienen compuestos que son productos de la combustión y compuestos de combustible no quemado. Se pueden desarrollar dos tipos de perfiles de emisiones de escape: el primero, por mediciones en vías de comunicación o en y el segundo por estudios realizados en dinamómetro. El primer tipo de perfil se ha preferido en las aplicaciones del CMB porque las emisiones de vehículos en circulación incluyen el promedio de emisiones de una gran cantidad de vehículos, por lo que son más representativos de la flota vehicular real¹¹⁶. Fujita⁴⁰ encontró al comparar diversos perfiles, que las contribuciones calculadas de la fuente vehicular son muy sensibles a las abundancias relativas de los productos de combustión del perfil de emisión de escape, el cual puede variar dependiendo del tipo de tecnología de control utilizado, del modo de operación del vehículo y de su mantenimiento, por lo que si se utilizan perfiles obtenidos en estudios de dinamómetro se deben incluir ponderaciones para los vehículos sin convertidores catalíticos y para los que tienen emisiones muy altas, de manera que se acerquen a la flota vehicular verdadera. Por lo anterior, se decidió desarrollar los perfiles de emisiones de escape en túneles y cruceros.
2. **Emisiones de escape de encendido en frío (cold start).** Son las emisiones de escape que se producen cuando el motor se enciende por primera vez en el día. Como el motor está frío la eficiencia en la combustión es menor y hay más emisiones de combustible sin quemar. Los perfiles pueden desarrollarse con mediciones en dinamómetro o en estacionamientos. Como en el segundo caso se tiene una muestra más representativa de vehículos se decidió desarrollar el perfil de emisiones en frío en un estacionamiento, sin embargo, se hizo también un análisis de los datos reportados de estudios hechos en dinamómetro por Diaz¹¹⁷ y por Castillo¹¹⁸ para compararlos con los obtenidos en estacionamiento.
3. **Emisiones evaporativas.** Son los COV emitidos del tanque del combustible y del cárter a medida que la temperatura del día aumenta. Este perfil puede representarse con el de denominado head space, para lo cual se efectuó el análisis de gasolina evaporada a temperatura ambiente.
4. **Emisiones evaporativas en caliente (hot soak).** Son las emisiones evaporativas emitidas cuando el motor está caliente, es decir, cuando el vehículo se detiene después de un recorrido. En este caso el perfil correspondiente se determinó en un estacionamiento de un teatro.
5. **Emisiones por fugas y derrames.** Posteriormente se evaporan y pueden ser representadas por un perfil de emisiones evaporativas o head space, aunque

también pueden quedar representadas con el análisis de la composición de gasolina líquida.

Se llevaron a cabo dos campañas de muestreo en diferentes períodos. La primera campaña en 1996 en un túnel, para determinar las emisiones de escape, y dos estacionamientos, para obtener los valores de las emisiones de encendido en frío y las emisiones evaporativas en caliente. Además, se adquirieron muestras de las gasolinas líquidas comerciales para realizar análisis químicos tanto de la composición química de los vapores de gasolina (head space), como de la composición de la gasolina líquida. Con lo anterior, se determinaron los perfiles de emisión durante el recorrido vehicular, emisiones de escape y emisiones evaporativas. En la segunda campaña efectuada en 1998 se hicieron muestreos en dos túneles, tres cruceros, una estación de autobuses y dos centrales de camiones de carga, con la intención de diferenciar perfectamente los perfiles de emisión de los vehículos a diesel y de los vehículos a gasolina.

2.2.1 Combustible utilizado

En la campaña de 1996 se adquirieron muestras de gasolina directamente de las estaciones de venta de combustibles. Durante el periodo en que se realizó dicha campaña, solamente dos tipos de gasolinas estaban en el mercado, Nova y Magna Sin. La gasolina Nova se utilizaba principalmente con los vehículos anteriores a 1991. La Magna Sin que no contenía plomo, la utilizaban los vehículos equipados con convertidor catalítico. De acuerdo con el Departamento del Distrito Federal el consumo diario de estas gasolinas en 1996 para la ZMCM era mayor a los 18 millones de litros ¹⁰.

Cuando se realizó la segunda campaña en marzo de 1998, la gasolina Nova se había retirado del mercado y se vendía gasolina Magna y Premium, ambas con bajo contenido de plomo, la venta de la gasolina Premium era menor a un 8% del total.

2.2.2 Estudios en estacionamientos

Autores como Conner⁶⁶ y colaboradores, aseguran que las emisiones evaporativas provenientes del llenado del tanque, así como las diurnas, se pueden representar con el análisis de la composición de los compuestos orgánicos volátiles de los vapores de las diferentes gasolinas (head space). Sin embargo, es incierto que la naturaleza de las emisiones evaporativas cuando el motor está caliente, sea la misma que la de la composición original en la gasolina⁵⁶ por lo que se realizó un estudio en un estacionamiento para la determinación de las emisiones evaporativas en caliente.

Se utilizó el estacionamiento de un teatro para determinar el perfil de emisiones evaporativas en caliente (hot soak). El sitio cuenta con dos niveles y la toma de muestras se llevó a cabo en el segundo nivel (aproximadamente 300 m²) el cual estaba lleno de vehículos. Está situado en la Av. Virginia Fábregas en el centro de la ZMCM.

Las muestras se colectaron en canisters de acero inoxidable, con un tiempo de muestreo integrado de 15 minutos, veinte minutos después de apagar los motores de alrededor de 50 vehículos¹¹⁹.

El estudio para determinar las emisiones de escape en el encendido en frío se realizó en un estacionamiento ubicado en Av. del Chopo en el centro de la ciudad. Este sitio cuenta con una área de 260 m² aproximadamente. El perfil se determinó durante las primeras horas de la mañana en un estacionamiento que no tiene ventilación y la puerta se cierra durante la noche. Las muestras se colectaron por triplicado en canisters de acero inoxidable en la parte media del estacionamiento después de 5 minutos de encender los 50 motores de los vehículos y se tomaron blancos antes de iniciar la prueba. Los muestreos tuvieron una duración de 15 minutos¹¹⁹.

2.2.3 Estudios en túneles

Durante la primera campaña realizada en mayo de 1996, se obtuvieron 19 muestras del interior y exterior de un túnel utilizando canisters de acero inoxidable calibrados para una hora de muestreo integrado. Los horarios para el primer y segundo día de muestreo fueron de 8:00 a 9:00, y de 12:00 a 13:00, el tercer día el horario fue de 10:00 a 11:00. En todos los muestreos se tomó video de los vehículos y se efectuó un conteo completo de los mismos para posteriormente clasificar la flota vehicular.

El túnel está ubicado en Avenida Chapultepec, entre Dinamarca y Florencia, en el centro de la ZMCM, tiene 365 m de longitud, 7.77 m de ancho y 4.30 m de altura. El tráfico corre del nordeste al sudeste en dos carriles y la mayor parte de los vehículos que transitan por este túnel son ligeros a gasolina. El túnel tiene dos respiraderos localizados a 60 m de la entrada y 67 m de la salida, a lo largo del mismo existen dos cambios de dirección de 10° aproximadamente y una pequeña pendiente a la salida. Hay dos semáforos que controlan los cruceros a la entrada y a la salida del túnel, los vehículos entran a una velocidad de 40 a 50 km/h y salen a una velocidad de 70 km/h cuando el semáforo de salida se encuentra en verde; cuando el semáforo está en rojo, los vehículos se detienen por completo e inician el ciclo de aceleración al cambiar la luz del semáforo. Para el muestreo dentro del túnel en el respiradero que está a 67 m a la salida, se instalaron dos líneas de teflón de seis metros conectadas a los canisters. En este túnel se hicieron dos campañas de muestreo.

La segunda campaña en este túnel se hizo en marzo de 1998 con dos días de muestreo. En el primero se hicieron cuatro muestreos con duración de dos horas a las 7:30, a las 10:00, a las 12:30 y a las 15:40. En el segundo día, se hicieron tres muestreos, también de dos horas, a las 7.45, 10.15 y 12.40 respectivamente. El sitio de muestreo fue el mismo que en 1996. Se colocó un contador de autos y en cada muestreo se tomó tres veces video durante 10 minutos.

El otro estudio realizado en marzo de 1998, fue en el túnel ubicado en Av. Independencia entre la zona del Colegio de Ciencias y Humanidades y el Mercado de

Naucalpan al noroeste de la ZMCM. En este túnel se tienen tanto emisiones de vehículos ligeros a gasolina como de vehículos pesados a gasolina y a diesel y cabe mencionar que alrededor hay una zona industrial. El túnel tiene cuatro carriles en un solo sentido de norte a sur, una longitud de 280 m, altura de 9 m en algunos tramos y de 6 m en otros. Las líneas de teflón se instalaron a 70 m. de la salida del túnel a través de un respiradero y se utilizaron canisters. El tráfico abundante es solamente en las mañanas, ya que después de las 12.00 la circulación de vehículos es muy escasa, por lo que los dos muestreos con duración de dos horas se llevaron a cabo a las 7.20 y a las 9.40 Se colocó un contador de autos y en cada muestreo se tomó video durante 10 minutos en tres ocasiones.

2.2.4 Estudios en cruceros

Los tres cruceros seleccionados tenían un alto flujo vehicular y con diferentes proporciones en la carga vehicular a diesel. Durante muestreos, se colocó un contador de autos y se tomó tres veces video durante 10 minutos.

En el primer crucero localizado en Avenida Insurgentes y Niza, cercano al centro de la ZMCM (figura 2.1), se tuvieron dos jornadas de muestreo, en la primera se hicieron cuatro muestreos con duración de 2 horas, a las 8.30, a las 11.00, a las 13.30 y a las 15.45. En la segunda jornada se tuvieron tres muestreos a las 7.50, 10.15 y 12.30. La Av. Insurgentes cuenta con 3 carriles en dirección sur-norte y la calle de Niza con 4 carriles en dirección este-oeste. El tráfico en estas avenidas es prácticamente de vehículos ligeros a gasolina, aunque circulan varios autobuses de transporte urbano que son a diesel, los cuales representan menos de un 10% de la carga total de vehículos.

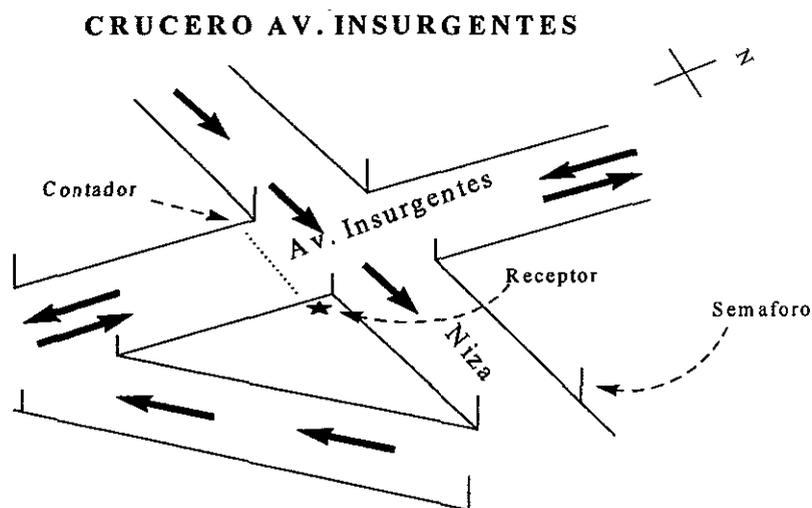


Figura 2.2 Cruce de la Avenida Insurgentes

En el segundo cruceo ubicado en Avenida Emiliano Zapata y Vía Morelos, en Xalostoc, al noreste de la ZMCM, se llevaron a cabo 3 muestreos de emisiones vehiculares con duración de 2 horas cada uno, a las 12:45., a las 15:00 y a las 17:15. La Avenida Emiliano Zapata tiene 3 carriles en dirección norte-sur y la Vía Morelos 4 carriles en dirección este-oeste. El tráfico en estas avenidas es muy variado hay una alta circulación de vehículos pesados a diesel y autobuses de transporte urbano a diesel además de los vehículos ligeros a gasolina (figura 2.3).

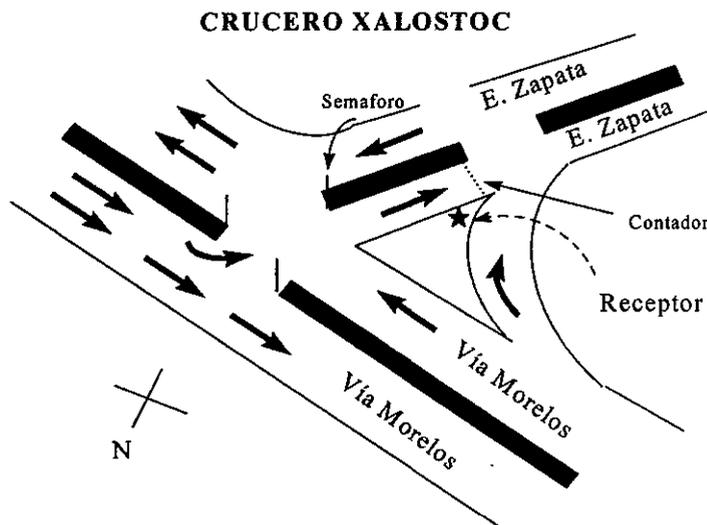


Figura 2.3 Cruceo de la Vía Morelos en Xalostoc

El tercer muestreo fue en el cruceo de Naucalpan al noroeste de la ZMCM. Se llevó a cabo en el triángulo situado entre las calles Avenida San Luis Tlatilco, con seis carriles en dirección norte-sur, Avenida Circunvalación Sur con tres carriles en cada sentido y Av. Primero de Mayo; en este sitio hay un gran tránsito de vehículos tanto de automóviles a gasolina como de vehículos de carga a diesel ya que la Av. Circunvalación Sur es una de las salidas a la carretera libre de Toluca. Se hicieron dos muestreos con duración de 2 horas cada uno a las 7.00 y a las 9.30. Se utilizaron canisters, se colocó un contador de autos y en cada muestreo se tomó tres veces video durante 10 minutos (figura 2.4).

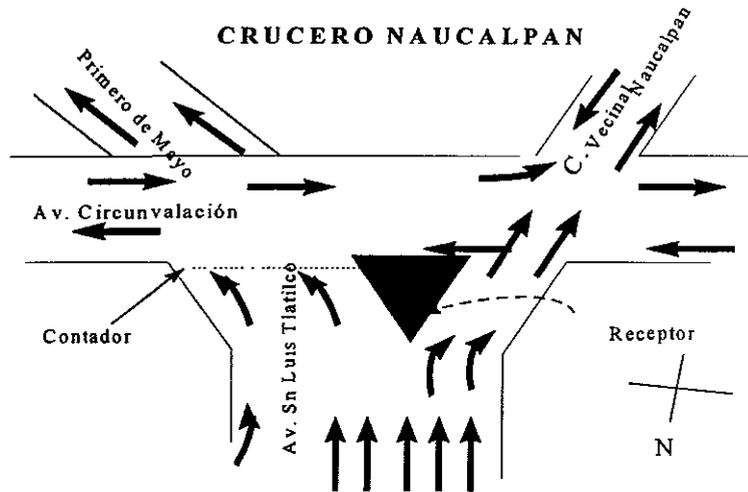


Figura 2.4 Cruceo Av. Circunvalación en Naucalpan

2.2.5 Estudios en estaciones de autobuses y de transporte de carga.

En la estación de autobuses, terminal del Norte ubicada en Avenida de los Cien Metros, al noreste de la ZMCM, se tuvieron tres jornadas de muestreo. En la primera se hicieron 3 muestreos con duración de 2 horas, a las 15:40, a las 17:45 y a las 19:30, la segunda y tercera con 2 muestreos a las 13:30 y 15:15, y a las 14:10 y 16.00, respectivamente. Se utilizaron canisters, se colocó un contador de autos y en cada muestreo se tomó tres veces video durante 10 minutos Cabe mencionar que las emisiones determinadas en este sitio provienen casi totalmente de vehículos a diesel.

En la central de carga ubicada en Avenida Vallejo, se tuvieron dos jornadas de muestreo con 2 muestreos cada una. Los horarios para la primera jornada fueron 18:30 y 20:45 y de 18:30 y 20:25 P.M para la segunda. Los muestreos tuvieron duración de 2 horas y se utilizaron canisters, se colocó un contador de autos y en cada muestreo se tomó tres veces video durante 10 minutos Cabe mencionar que las emisiones determinadas en este sitio son básicamente de vehículos de carga pesados, principalmente trailers a diesel.

La otra central de carga, fue el estacionamiento de los transportes Ochoa ubicada en La Presa, Tlalnepantla al noreste de la ZMCM. Se tuvieron dos jornadas de muestreo. Los horarios para la primera jornada fueron 7:45, 9:00, 10.00 y 11.00 y los horarios para la segunda jornada fueron 7:30, 8:45, 10:00 y 11:22 Los muestreos tuvieron duración de una hora y como en los casos anteriores se utilizaron canisters. Las emisiones determinadas en este sitio son de vehículos de carga, principalmente trailers.

2.3 MUESTREO EN ESTABLECIMIENTOS DE ARTES GRÁFICAS

Se realizaron muestreos en tres imprentas y un establecimiento de serigrafía en distintas zonas de la ZMCM. En cada sitio se tomaron dos muestras para contar con réplicas. Ninguna de estas imprentas tiene sistemas de control para las emisiones de hidrocarburos, ni sistemas de difusión al interior de los mismos y fue posible percibir un fuerte olor a disolventes. En todos los casos las muestras se tomaron después de que en la imprenta se había trabajado tres o cuatro horas en forma continua. Los muestreadores estaban calibrados para una hora, sin embargo, debido a las altas concentraciones de hidrocarburos en el lugar, cada uno de los muestreos tuvo una duración de 5 minutos a un flujo de 52.3 mL/min. Posteriormente, antes de realizar el análisis cromatográfico, los canisters se terminaron de llenar con helio hasta alcanzar la presión atmosférica¹²¹.

La imprenta ubicada en el Norte de la Cd. de México, en La Presa, Tlalnepantla, es pequeña con una superficie de aproximadamente 25 m², cuenta con dos máquinas para offset con una separación entre ellas de dos metros y la única ventilación es una pequeña ventana de 30 x 30 cm y la puerta de acceso. El sitio de muestreo se ubicó entre las dos máquinas que se encontraban trabajando.

La imprenta ubicada en la Colonia Hidalgo al Sur de la ciudad, es una imprenta pequeña de aproximadamente 40 m², cuenta con dos máquinas para offset, de las cuales solamente una trabajó el día del muestreo, que se llevó a cabo a una distancia de un metro. La imprenta tiene un ventanal de pared a pared para la ventilación, tiene un cuarto para el revelado de negativos en el que no hay ninguna ventana ni extractor, en donde se realizó otro muestreo.

La tercera imprenta está ubicada en la Colonia Anáhuac, al centro de la ZMCM es de tamaño mediano con una extensión de alrededor de 100 m². Cuenta con 5 máquinas para offset, 3 de las cuales se encontraban funcionando el día del muestreo. El sitio en que se ubicaron los canisters fue en el centro del establecimiento a una distancia de entre 1 y 2 metros de las máquinas. Un costado del establecimiento está totalmente abierto y no hay ni ventiladores ni extractores en el mismo.

El establecimiento que trabaja con la técnica de serigrafía se ubica en la Col. Tlalcoligia al sur de la ZMCM, tiene una extensión aproximada de 60 m², con 5 series de pantallas a cada uno de los lados y con tres ventanas al interior. Durante el período de muestreo se trabajaba en cuatro pantallas.

Durante el muestreo en todas las imprentas se percibía un fuerte olor a disolventes.

2.4 MUESTREO EN ESTABLECIMIENTOS DE DESENGRASE AUTOMOTRIZ

Para obtener el perfil de operaciones de desengrasado automotriz se llevó a cabo la campaña de muestreo en cuatro distintos sitios de la ZMCM, dos en el sur en la Av. Insurgentes y dos en el norte en la Avenida México en Naucalpan. Los establecimientos tienen un tamaño similar entre 100 y 110 m², y una disposición muy parecida, con una sección para el desengrasado la cual se encuentra techada y una sección para el lavado de autos que está al aire libre. El proceso de desengrasado se lleva a cabo sobre los motores de los vehículos utilizando mangueras de presión a chorro que contienen destilados de petróleo.

Los sitios de muestreo se establecieron a una distancia de dos metros del lugar donde se realizan las operaciones y en todos los casos los establecimientos llevaban más de cuatro horas de trabajo continuo antes del muestreo. Debido a las altas concentraciones que se presentan en estos sitios, el período de muestreo fue de quince minutos a una velocidad de 52.3 mL/min por lo que posteriormente los canisters se terminaron de llenar con helio hasta la presión atmosférica. Cabe aclarar que en todos los casos los establecimientos están cercanos a avenidas por lo que puede haber alguna influencia de emisiones provenientes de los vehículos en circulación¹²¹.

2.5 MUESTREO EN ESTABLECIMIENTOS DE LAVADO EN SECO

Como se mencionó anteriormente, en México existen dos tipos de establecimientos de lavado en seco, las que utilizan percloroetileno que son las más modernas y generalmente son automatizadas con sistema de recirculación de vapores y las que utilizan gas nafta que es el método tradicional de las pequeñas tintorerías en el país. Existen diversos tipos de naftas cuya composición varía incluso de un lote a otro, algunas de las naftas más comerciales son Nafta 01 y la Celita.

Se realizaron muestreos en dos establecimientos que utilizan naftas ubicados en la Colonia Tlalcoligia y la Colonia Portales al sur de la ciudad y dos que utilizan percloroetileno, cada una con dos grandes máquinas de lavado en seco, ubicadas en la Colonia Lindavista al norte de la Ciudad. En todos los casos se hicieron muestreos por duplicado al momento de abrir las lavadoras y cerca de las tinajas que contienen el gas nafta, con una duración cinco minutos y un flujo de 52.3 mL/min por las altas concentraciones que se presentan. Los canisters se terminaban de llenar posteriormente con helio hasta alcanzar la presión atmosférica. En los establecimientos que utilizan naftas, se percibía fuerte olor a disolventes, mientras que en donde se utiliza percloroetileno el olor a disolventes era muy leve¹²¹.

2.6 MUESTREO DE EMISIONES EN LA APLICACIÓN DE PINTURAS

La campaña de muestreo se diseñó para determinar cuatro tipos de perfiles, el primero para el perfil de emisiones por la aplicación de pintura automotriz, el segundo para el perfil de emisiones por la aplicación de pintura vinílica arquitectónica, el tercero para la aplicación de la pintura acrílica arquitectónica y el cuarto para la aplicación de barnices. En todos los muestreos se tomaron réplicas y tuvieron una duración de 10 minutos a un flujo de 52.3 mL/min, llenándolos posteriormente con helio hasta llegar a la presión atmosférica¹²¹.

Para determinar el perfil de emisiones en los establecimientos de pintura automotriz, se llevó cabo el muestreo en tres pequeños lugares. Los establecimientos eran muy similares con una superficie de alrededor de 80 m², se encontraban techados parcialmente y tenían una gran puerta que se encontraba abierta durante las horas de trabajo, aunque todo el tiempo se percibía un fuerte olor a disolventes cuando se aplicaba la pintura a los vehículos utilizando una pistola de aerosol. El primero de los establecimientos se ubica en la Colonia Anáhuac, cercana al centro de la ZMCM, el segundo en la Avenida Dalias al sur de la ZMCM y el tercero en Naucalpan al Norte de la ZMCM, en los tres casos pudiera haber alguna interferencia por emisiones vehiculares ya que las avenidas principales están muy cerca. Los muestreos se hicieron alrededor del mediodía, ya que la aplicación de pintura se realiza solamente cuando hay mucho sol para que la evaporación de los disolventes sea rápida.

Se llevaron a cabo tres muestreos por duplicado para determinar el perfil de emisiones al aplicar pintura arquitectónica vinílica y acrílica. El primero se realizó en el interior de un edificio en donde se pintaban las paredes con pintura vinílica, el segundo al interior de una casa en donde se pintaban puertas y ventanas con esmalte y el tercero se realizó en el exterior a un metro de la pared en la que se aplicaba pintura acrílica.

Finalmente, para obtener el perfil de emisiones por la aplicación de barnices y acabado de muebles de madera se realizó un muestreo en el interior de un edificio en donde se aplicaba barniz a puertas y a un mueble de madera. La primera muestra se tomó a una distancia de 1 metro y la otra a una distancia de 4 metros del lugar de aplicación, ya que el olor a disolvente era sumamente fuerte. El segundo muestreo se llevó a cabo en un sitio al aire libre a un lado del bosque de Tlalpan en donde hay más de 100 carpinteros que construyen y dan acabado a muebles de madera, por lo que hay una gran cantidad de disolventes que se utilizan para el lavado de los instrumentos de trabajo, la dilución de barnices y la limpieza de superficies¹²¹.

2.7 MUESTREO DE EMISIONES EN OPERACIONES DE ASFALTADO

Todas las muestras se tomaron por a un flujo de 80 mL/min hasta alcanzar la presión atmosférica. Se seleccionaron dos sitios de muestreo al aire libre, en los cuales se tomaron también duplicados de blancos. El primer sitio fue al interior de la planta de asfalto que se encuentra en Taxqueña al sur de la ZMCM, en la parte superior de los camiones que llevan la mezcla de asfalto caliente. En el segundo sitio, situado al oriente de la ZMCM en Iztapalapa, se tomaron 5 muestras en una calle en donde se había aplicado la liga de asfalto el día anterior y se estaba aplicando el asfalto. La calle estaba cerca a un jardín en donde se tomaron las muestras de blancos¹¹¹.

2.8 MUESTREO DE EMISIONES EN RELLENOS SANITARIOS

En todos los casos los muestreos tuvieron una duración de 15 minutos con llenado total del canister llegando a la presión atmosférica. El primer sitio seleccionado fue el relleno sanitario Bordo Poniente situado al oriente de la ZMCM. Este relleno sanitario es muy grande con una extensión de varias hectáreas. Tiene varias zonas y el muestreo se llevó a cabo en la primera zona, la cual había sido cerrada algunas semanas antes. Se tomaron cinco muestras cerca de los pozos de salida de los gases provenientes de varios metros bajo tierra. Cabe mencionar que en este relleno existe una planta de separación y procesamiento de basura, además de encontrarse a 1 km del cárcamo de aguas negras en donde llegan las aguas provenientes de los canales de aguas negras y ríos de la Ciudad.

El segundo relleno sanitario denominado Prados de la Montaña, está cerrado, se encuentra al oeste de la ZMCM en Santa Fe y es muy pequeño en comparación del anterior, los gases provenientes del interior del relleno sanitario salen por un gasoducto al final del cual se encuentra un quemador. Se tomaron cinco muestras en las uniones de los tubos que conducen los gases.

2.9 MUESTREO DE EMISIONES EN LA COCCIÓN DE ALIMENTOS

2.9.1 Muestreo en tortillerías

La primera tortillería seleccionada se encuentra situada en la Colonia Lindavista frente a un mercado. Es un establecimiento con dos bandas para la cocción de tortillas y utiliza gas LP. El establecimiento cuenta con su propio molino de maíz y tiene un área aproximada de 30 metros cuadrados. La molienda del maíz se llevó a cabo entre las 7:30 y 9:00, realizando un solo muestreo entre las 8:25 y las 11:45. Durante dicho período ambas bandas trabajaron ininterrumpidamente. Cabe aclarar que en el negocio

de al lado se cocinan carnitas y antojitos mexicanos y con frecuencia el viento llevaba a la tortillería el humo de la cocción de carnitas, por otra parte frente a esta tortillería hay un tráfico constante debido a la presencia del mercado.

La segunda tortillería se encuentra ubicada también en la Colonia Lindavista, no hay ningún otro establecimiento cercano y el tráfico por la Avenida es escaso. Es un establecimiento pequeño de un área de 10 metros cuadrados aproximadamente, con una sola banda de cocción de tortillas que utiliza gas LP. Se hizo un solo muestreo con duración de tres horas de las 9.25 a las 12.30 Durante el período de muestreo se suspendió el trabajo de la banda varias veces debido a que el volumen de venta no era muy alto.

2.9.2 Muestreo en establecimiento de pollos rostizados

El muestreo se llevó a cabo durante el fin de semana. Es un establecimiento con un área menor a los 10 metros cuadrados, ubicado en la Colonia Lindavista. Tiene un rostizador de gas LP que durante el período de muestreo tenía cinco líneas con alrededor de diez pollos cada línea. El rostizador está abierto en el frente por lo que los vapores circulan libremente. Hay otro rostizador de gas LP para la cocción de pollos adobados con capacidad de 12 piezas, el cual es completamente cerrado similar a un horno, aunque los gases salen por una pequeña chimenea que está en la parte superior del mismo. Se llevaron a cabo cuatro muestreos de alrededor de una hora cada uno. Los horarios de muestreo fueron a las 10:00, a las 12:00, a las 13:24 y a las 15:21

2.9.3 Muestreo en sitio de cocción de carnitas, chicharrón y antojitos

Este sitio se encuentra ubicado en la Colonia Lindavista, frente a un mercado al lado de la primera tortillería. La cocción o fritura de las carnitas, chicharrón y quesadillas se realiza en un gran cazo con manteca y se utiliza gas LP. Se llevaron a cabo 5 muestreos a las 8:50, 10:40, 12:00, 13:07 y 15:05, con duración de una hora en promedio, cada uno.

2.9.4 Muestreo en restaurantes

El primer restaurante tiene un área aproximada de 80 m² con alrededor de 20 mesas y está situado en la Colonia Lindavista. El tráfico vehicular es escaso y aparentemente no hay otra fuente que impacte directamente al sitio. Aunque en este restaurante se cocina con gas LP y con carbón el muestreo se hizo en la azotea en la chimenea de la parrilla al carbón, la cual está a una distancia de 4 metros de la otra

chimenea. Se hicieron dos muestreos con duración de una hora aproximadamente a las 14:35 y a las 16:34 .

El segundo restaurante situado en el Sur de la Ciudad, en la Colonia del Valle es aproximadamente el triple de tamaño que el restaurante anterior. Se hicieron dos muestreos cerca de la chimenea de la parrilla al carbón, el primero con duración de dos horas comenzó a las 16:00 y el segundo con duración de una hora comenzó a las 18:20

2.10 TÉCNICAS ANALÍTICAS

2.10.1 Análisis químico de la composición de gasolinas

Para conformar los perfiles de gasolina líquida se inyectaron alícuotas de los combustibles nova y magna sin, adquiridos en las gasolineras, a un cromatógrafo de gases Hewlett Packard modelo 5890 con detector de ionización de flama para obtener la composición de cada gasolina¹²⁰.

El Head Space es el equilibrio que se establece entre la fase líquida o sólida y la fase vapor y se alcanza cuando el líquido o sólido se colocan en un recipiente sellado a una temperatura específica y constante hasta alcanzar las condiciones de equilibrio. La composición de la fase vapor estará enriquecida de los componentes con presiones parciales altas a la temperatura de calentamiento, mientras que los componentes con presiones parciales bajas tendrán una concentración menor o nula, por lo que dicha composición es diferente a la de la muestra líquida. Se ha considerado que el perfil de Head Space representa de mejor manera la forma en que se evaporan las gasolinas en el medio ambiente⁶⁶.

Antes del análisis, las muestras de gasolinas nova y magna sin se mantuvieron en refrigeración (5°C). Para el análisis se fabricó un bulbo de vidrio de 500 ml, el cual se ensambló con un septum y juntas de teflón de ¼ de pulgada a ambos lados. Los tubos de prueba se llenaron con gasolina al 50 % de su capacidad y posteriormente se sumergieron en un baño de agua a 25.0 ± 0.01 °C. Después de alcanzar el equilibrio entre la fase vapor y la líquida, se tomaron 5 µl de la fase vapor con una jeringa y se inyectaron al interior del bulbo de vidrio el cual se lleno previamente con helio a presión atmosférica.

Para asegurar la limpieza de la bala se llevaron a cabo cuatro ciclos de limpieza con el equipo Entech¹¹⁵ utilizado para la limpieza de los canisters; que consiste en llenar la bala con helio y evacuarla por medio de una bomba de vacío, utilizando un sistema de bandas de calentamiento alrededor de la bala. Para verificar que los niveles de COV en la bala fueran menores a 20 ppbC, se saturó con helio y se inyectaron

muestras del contenido al cromatógrafo. Este procedimiento se llevó a cabo para cada nueva muestra.

2.10.2 Análisis de las muestras colectadas en canisters

El protocolo TO-14 de la EPA incluye la metodología para el análisis de las muestras en canisters¹¹². En dicho protocolo se hace énfasis en la baja concentración que los COV tienen en el ambiente, además de que al ser compuestos muy volátiles es posible que haya errores en el análisis. Esta metodología consiste en realizar una preconcentración de COV por medio de una trampa criogénica. Una vez concentrados, la trampa fría es substituída por una trampa de agua hirviendo o un aditamento electrónico que caliente la mezcla concentrada, de forma que los COV pasan a la columna cromatográfica utilizando una válvula de seis pasos.

Para el análisis de las muestras se utilizó un cromatógrafo de gases (Hewlett-Packard modelo 5890 Serie II) provisto con un detector de ionización de flama (DIF) y una válvula (VALCO) de 6 pasos. El aire se arrastra con helio como gas acarreador a través de una línea que consta de una trampa criogénica en forma de "U" de 5" X 1/8" de diámetro interno, rellena de esferas de vidrio. Los hidrocarburos contenidos en la muestra se condensan en la trampa que se enfría introduciéndola en un dewar con oxígeno líquido. Para inyectar la muestra concentrada se cambia el dewar por otro que contiene agua a la temperatura de ebullición. La separación de la mezcla gaseosa se realiza en una columna capilar de gel de sílice fundida de 60 m de longitud, diámetro interno de 0.32 mm y con fase DB-1 de 1 µm de espesor (J&W Scientific), instalada en un horno. El programa de temperatura fue de -50°C al inicio y después de dos minutos se incrementó a una velocidad de 8°C/min. hasta alcanzar la temperatura final de 200°C.

Los componentes de la muestra pasan posteriormente a un detector de ionización de flama. Las señales electrónicas del detector son procesadas en una computadora para proporcionar un informe que incluye las concentraciones, en partes por billón de carbono (ppbC), de COV totales de 2 a 14 átomos de carbono, en donde se toma la consideración de que un billón es 10⁹. En dicho reporte aparecen más de 200 hidrocarburos, algunos de los cuales se reportan como desconocidos. En la figura 2.5 es posible apreciar que la columna utilizada logra separar muy bien los compuestos para su posterior identificación. Existe una gran cantidad de información sobre los tiempos de retención de los compuestos y el orden en que salen utilizando el método TO-14, lo cual facilita la identificación. Cabe aclarar, sin embargo, que es importante calibrar con frecuencia utilizando los estándares de los diferentes compuestos.

Debido a la rapidez con que pasan los componentes más ligeros por la columna capilar, no es muy buena la separación de los compuestos de dos carbonos, etano, etileno y acetileno. Por ello, las muestras se analizan nuevamente en otro cromatógrafo de gases con detector de flama (Tremetrics, serie 9000 II). El cromatógrafo cuenta también con una válvula de seis pasos y utiliza la trampa criogénica. La diferencia es la columna capilar utilizada que retiene principalmente los compuestos ligeros, por lo que solamente se obtiene la separación de los compuestos que tienen hasta cuatro carbonos. La columna utilizada fue una Chrompack Plot de sílica fundida con fase estacionaria de Al_2O_3/KCl , con longitud de 50 metros, 0.32 mm de diámetro interno y película de 5 mm. El programa de temperaturas es diferente y comienza a una temperatura de 30 °C la cual se mantiene durante 1 minuto, posteriormente se incrementa la temperatura a 5 °C/min hasta llegar a los 65 °C que se mantienen 2 minutos para finalmente incrementar la temperatura a 10 °C/min hasta llegar a los 140 °C que se mantienen durante 5 minutos.

Previo al análisis de las muestras, los cromatógrafos de gases se calibraron con propano de alta pureza de 2.95 ppm en aire cero y se determinó el factor de respuesta para el sistema con el fin de calcular las concentraciones de los componentes individuales como partes por billón de carbón (ppbC). Asimismo varios de los compuestos obtenidos se compararon con un patrón que contiene algunos de los hidrocarburos que se cuantificaron.

2.10.3 Aseguramiento de la calidad en el análisis químico

Además de la revisión normal y calibración del equipo, se confirmó la limpieza de los canisters antes del muestreo para asegurar que no contenía impurezas. Se encontró que en ninguno de los canisters probados había más de 50 ppbC de COV.

Para asegurar que la técnica analítica funcionaba correctamente, se realizaron tres inyecciones al cromatógrafo de algunas de las muestras obteniéndose que las desviaciones estándar en todos los casos fueron menores al 1.5%. Por otra parte en el Laboratorio de Química Atmosférica del IMP se realizaron comparaciones con el laboratorio de la EPA obteniéndose errores menores al 4.8% en todas las especies medidas

Se calibraban los equipos diariamente utilizando un estándar de propano de concentración 2.95 ppbv. Varios de los picos de referencia se confirmaron con una mezcla de gases de concentración conocida.

El cálculo de incertidumbre debido al método de análisis cromatográfico utilizando el método TO-14 ha sido determinado experimentalmente por otros autores⁴⁰ y se expresa matemáticamente con la siguiente ecuación:

$$\Delta Ci(\text{ppbC}) = [LMD^2 * (0.1 * Ci)^2]^{1/2}$$

Donde: C_i = concentración ambiental medida de la especie i .

LMD = Límite mínimo de detección en el análisis cromatográfico, que para este caso es de 0.2

2.10.4 Validación de los datos

La filtración y aceptación de los datos utilizados se realizó a través de un proceso de validación basado en una serie de criterios que se resumen en los pasos siguientes¹⁰⁸.

1. Se marcaron aquellos datos para su posible corrección o remoción cuando sus valores tenían desviaciones significativas. En casos de duda los análisis se repitieron.
2. Se hicieron varias revisiones para corregir errores durante la transcripción de los datos.
3. Se verificó la consistencia de los datos en mediciones simultáneas.
4. Se verificaron valores extremos para identificar posibles errores en la medición.
5. Se verificó la consistencia de los datos frente a lo esperado y lo obtenido. En los casos identificados se repitieron los análisis químicos y/o los análisis de los cromatogramas.
6. Se generaron diversos archivos que documentaron los análisis, los datos marcados y las correcciones.

3. DISCUSION DE LOS PERFILES

OBTENIDOS

En este capítulo se presentan los perfiles desarrollados a partir del análisis de resultados de las muestras tomadas en todos los sitios seleccionados, así como la discusión de los mismos y la comparación con perfiles determinados en otros países. Cabe mencionar que la aportación más importante de esta tesis, consistió precisamente en desarrollar por primera vez en México los perfiles, ya que independientemente de su uso en el modelo CMB para lo cual fueron determinados, esta amplia base de datos de perfiles de fuentes de emisión de COV podrá ser utilizada en estudios de modelación fotoquímica y de exposición en ambientes laborales, cálculos en inventarios de emisión y en general para un mayor entendimiento de lo que sucede en las atmósferas urbanas.

Los resultados se presentan como concentraciones obtenidas en ppbC (10^{-3} ppm) y los porcentajes se dan siempre en términos de ppbC%. En los análisis se identificaron más de 200 especies, pero para facilitar la discusión de resultados, solamente se reportan las 62 especies más abundantes y que han sido reportadas por otros investigadores en la aplicación de los modelos de receptores.

Es necesario reconocer que con excepción de la determinación de los perfiles vehiculares, el número de muestras y los periodos de muestreo fueron limitados, principalmente por disponibilidad del equipo, costo de los muestreos y análisis, así como por la dificultad para permanecer en los sitios, ya que los dueños y responsables además de tener temor por la realización de cualquier medición no permitían interferencias en las actividades.

En general las variaciones en las concentraciones para un mismo tipo de fuente son altas. Sin embargo, al normalizar en porcentaje, las variaciones disminuyen y los perfiles tienen una desviación estándar mucho menor.

3.1 EMISIONES PROVENIENTES DE FUENTES VEHICULARES

3.1.1 Perfiles de gasolina líquida y vapores de gasolina

En los análisis realizados a las gasolinas se encontraron diferencias significativas en las composiciones promedio de las gasolinas. Los alcanos son los compuestos más abundantes en las gasolinas Nova, magna y Premium con 52%, 54% y 66%

respectivamente; en la gasolina Premium este porcentaje aumenta debido al contenido de *isoparafinas*. El *isopentano* es el compuesto más abundante en la gasolina Nova, el tolueno es el más abundante en la gasolina Magna sin y en la Premium el 224 *trimetilpentano*. La diferencia más importante entre la gasolina Magna sin y la Premium son el *ciclopentano* y las *parafinas ramificadas* como el 224 *trimetilpentano* y el 234 *trimetilpentano* que son mucho más abundantes en la Premium para obtener un octanaje más alto.

Los perfiles de vapores de gasolina o head space son muy distintos a los de la gasolina líquida como se muestra en la tabla 3.1, confirmándose que debe utilizarse un perfil específico para la evaporación de combustibles. En esta tabla, al igual que en las siguientes, se resaltan los compuestos más importantes por su abundancia. Las *parafinas* y el *metil terbutil eter (MTBE)* se encuentran en mayor proporción en los vapores de gasolina mientras que el contenido de compuestos aromáticos decrece mucho en comparación con la composición en la gasolina líquida.

3.1.2 Perfiles de emisiones evaporativas en caliente (hot soak)

La flota vehicular presente en el estacionamiento consistió en 54 automóviles a gasolina de los cuales el 63% contaba con convertidor catalítico. El 33% de los mismos marca Chrysler, el 21% marca Volkswagen, 16% marca Nissan, 15% marca Ford y 15% marca General Motors.

Las especies más abundantes de este perfil, también se presentan en la tabla 3.1 destacándose, el *isopentano* con 18.7%, el *pentano* con 11.5%, el MTBE con 8.6%, el *nhexano* con 4.2%, el *nbutano* 3.6% y el tolueno 3.2%.

Por otra parte, se puede apreciar que los perfiles de los vapores de gasolinas son similares a las emisiones evaporativas en caliente en el contenido de *parafinas* aunque el contenido de aromáticos no es equivalente. Lo anterior puede deberse a que los perfiles de vapores de gasolina se obtuvieron a una temperatura de 25 °C, mientras que el motor puede alcanzar una temperatura mayor y evaporar compuestos más pesados, como es el caso de los aromáticos. Con lo anterior se puede concluir que el perfil de emisiones evaporativas (head space) no es representativo de las emisiones evaporativas en caliente, como algunos autores lo habían sugerido⁵⁶. Sin embargo, pudiera ser representativo de la evaporación de combustibles en tanques de almacenamiento y de evaporación de derrames o fugas de gasolina. La composición de las emisiones evaporativas en caliente tiene un mayor contenido de alcanos y compuestos oxigenados que los perfiles obtenidos en túneles y cruceros, mientras que el contenido de aromáticos es menor, lo cual se relaciona con las presiones de vapor de los distintos compuestos (tabla 3.2).

Tabla 3.1. Composición de gasolinas, head space y emisiones evaporativas en caliente (%)

	Magna HS 25°C	Nova HS 25°C	Atlanta HS 24°C	Magna sin líquida 1996	Nova líquida 1996	Premium líquida 1998	Atlanta ⁶⁶ líquida	Evaporativas en caliente (Hot-Soak)
Etano	0.00	0.00	0.143	0.00	0.00	0.00	0.0209	0.11 ± 0.039
Etileno	0.00	0.00	0.006	0.00	0.00	0.00	0.006	0.49 ± 0.118
Acetileno	0.14	0.14	0.005	0.00	0.00	0.00	0.0026	0.44 ± 0.152
Propeno	0.09	0.00	0.133	0.00	0.00	0.00	0.042	0.15 ± 0.055
Propano	1.16	2.83	0.970	0.04	0.14	0.00	0.08	0.37 ± 0.121
isobutano	3.87	4.73	5.130	0.28	0.45	0.19	0.599	0.83 ± 0.210
1Buteno	0.05	0.07	0.880	0.16	0.11	0.04	0.128	0.13 ± 0.055
nButano	15.99	12.83	21.8	2.4	1.75	2.95	3.23	3.63 ± 0.546
trans2Buteno	1.77	2.19	1.54	0.23	0.26	0.08	0.246	0.70 ± 0.084
cis2Buteno	1.54	2.09	1.38	0.23	0.26	0.08	0.231	0.63 ± 0.095
3Metil 1Buteno	0.43	0.51	0.514	0.09	0.12	0.07	0.112	0.27 ± 0.075
isoPentano	29.37	24.97	27.9	9.06	7.01	6.85	7.37	18.67 ± 0.903
1Penteno	0.79	1.02	1.19	0.29	0.34	0.18	0.391	0.59 ± 0.034
2Metil 1Buteno	1.13	0.57	1.87	0.44	0.31	0.44	0.061	0.61 ± 0.011
nPentano	9.61	13.38	7.4	4.82	4.57	1.85	2.76	11.49 ± 0.882
Isopreno	0.08	0.05	0.069	0.00	0.00	0.00	0.0391	0.07 ± 0.004
trans2Penteno	1.42	1.96	2.29	0.68	0.81	0.61	0.92	1.33 ± 0.053
cis2Penteno	0.75	1.06	1.25	0.35	0.44	0.30	0.5	0.70 ± 0.030
2Metil 2Buteno	1.61	1.56	2.88	0.83	0.8	0.83	1.16	1.37 ± 0.002
MTBE	8.57	5.56	NR	4.75	4.77	4.70	NR	8.56 ± 1.321
2,2diMeButano	0.94	0.75	0.68	0.64	0.29	0.19	0.355	1.02 ± 0.048
CicloPenteno	0.21	0.30	0.372	0.11	0.15	0.13	0.205	0.26 ± 0.007
4Metil 1Penteno	0.05	0.19	0.232	NR	NR	0.04	0.184	0.15 ± 0.005
CicloPentano	0.00	0.00	0.43	0.39	0.39	9.58	0.267	0.80 ± 0.001
2Metilpentano	3.80	4.72	3.53	3.89	3.69	2.10	2.88	5.86 ± 0.153
3Metilpentano	2.03	2.58	1.93	NR	NR	1.23	1.79	3.26 ± 0.079
nHexano	1.64	3.04	1.20	2.43	4.18	0.90	1.5	4.18 ± 0.104
trans2Hexeno	0.13	0.21	0.288	NR	NR	0.15	0.36	0.31 ± 0.002
MeCicloPentano	0.70	1.11	0.81	1.08	1.6	0.54	1.1	1.32 ± 0.006
2,4diMpentano	0.42	0.25	0.52	0.75	0.38	2.52	0.754	0.59 ± 0.087
Benceno	0.61	0.77	0.856	1.13	1.37	1.46	1.53	1.89 ± 0.050
Ciclohexano	0.16	0.30	0.122	0.2	0.52	0.09	0.249	0.36 ± 0.021
2Metilhexano	0.39	0.58	0.46	1.96	2.58	0.68	1.28	1.02 ± 0.040
2,3diMpentano	0.25	0.21	0.46	NR	NR	3.98	1.02	0.53 ± 0.070
3Metilhexano	0.39	0.57	0.44	1.28	2.02	0.70	1.27	1.04 ± 0.042
2,2,4TMpentano	1.72	0.34	0.99	6.02	0.22	14.49	2.82	3.17 ± 0.852
nHeptano	0.30	0.50	0.208	1.17	3.04	0.44	0.85	0.95 ± 0.002
MeCiclohexano	0.12	0.25	0.116	0.48	1.18	0.20	0.57	0.44 ± 0.013
2,3,4TMpentano	0.39	0.09	0.23	3.29	0.32	6.08	1.33	1.23 ± 0.328
Tolueno	1.02	0.64	1.26	7.45	3.95	5.19	8.11	3.23 ± 0.366
2Metilheptano	0.05	0.08	0.058	0.55	1.34	0.22	0.5	0.29 ± 0.018
3Metilheptano	0.04	0.07	0.011	0.64	1.39	0.11	0.605	0.13 ± 0.007
2,2,5TMhexano	0.00	0.00	NR	NR	NR	1.44	0.53	0.02 ± 0.002
nOctano	0.04	0.08	0.033	0.78	2.5	0.14	0.451	0.35 ± 0.015
2,5diMheptano	0.00	0.00	0.020	NR	NR	0.04	0.266	0.13 ± 0.016
Etilbenceno	0.05	0.05	0.105	1.33	1.24	1.11	1.8	0.61 ± 0.116
m/pXileno	0.15	0.18	0.323	4.67	4.06	3.38	6.3	2.49 ± 0.506
Estireno	0.02	0.03	0.014	NR	NR	NR	0.188	0.05 ± 0.002
oXileno	0.05	0.07	0.117	2.43	1.59	1.38	2.6	0.93 ± 0.178
nNonano	0.02	0.03	0.007	0.54	1.77	0.05	0.215	0.20 ± 0.019
isoPropilbenceno	0.00	0.00	0.052	0.14	0.14	0.07	0.243	0.07 ± 0.010
nPropilbenzeno	0.01	0.01	0.021	0.51	0.51	0.22	0.71	0.16 ± 0.025
1,3,5TMBenceno	0.03	0.08	0.038	0.77	0.8	0.36	1.42	0.28 ± 0.043
metaEtiltolueno	0.04	0.05	0.079	1.52	1.37	NR	2.59	0.50 ± 0.085
1,2,4TMBenceno	0.06	0.10	0.107	2.23	2.18	1.12	4.18	0.66 ± 0.107
nDecano	0.02	0.04	0.004	0.48	1.22	0.05	0.198	0.10 ± 0.005
nUndecano	0.02	0.03	0.003	0.26	0.4	NR	0.201	0.05 ± 0.003

*Porcentaje promedio de todas las gasolinas.

Se destacan las especies más abundantes

NR: no reportado

El acetileno en las emisiones evaporativas indica la presencia de emisiones de escape en el estacionamiento, ya que solamente pasaron 20 minutos después de apagar los motores.

Tabla 3.2 Emisiones por grupo funcional %

Grupo	Hot Soak	Encendido en frío 1996	Túnel 1996	Aire Ambiente 1996
Alcanos	65.19±0.67	46.0±0.16	42.3 ± 1.3	47.6 ± 2.0
Olefinas	9.76±0.69	13.5±0.54	13.4 ± 0.7	12.0 ± 1.5
Acetileno	0.437±0.15	8.7±1.21	7.2 ± 0.9	5.8 ± 0.5
Aromáticos	10.98±0.09	18.73±0.6	22.4 ± 1.4	22.2 ± 3.7
Halogenados	0.41±0.06	0.76±0.04	1.2 ± 0.1	1.6 ± 0.3
Oxigenados	8.89±1.32	3.8±0.43	2.1 ± 0.1	1.8 ± 0.2
Desconocidos	4.37±0.23	8.5±0.95	11.4 ± 0.6	9.0 ± 2.2

Finalmente, también en la tabla 3.1 se presentan los valores publicados en el estudio realizado en Atlanta⁶⁶ para compararlos con los resultados obtenidos en este trabajo. Los perfiles de gasolina y head space de Magna sin se parecen más a los de Atlanta que los de la Nova. Se encuentran diferencias importantes en el contenido de *n*butano que es casi dos veces más alto en el head space medido en Atlanta ya que también su contenido en la gasolina líquida es mayor que en las mexicanas; asimismo, el porcentaje de *n*pentano es un poco menor en el head space y en la gasolina de Atlanta.

3.1.3 Perfil de emisiones en el encendido en frío

En la tabla 3.2 se presentan las proporciones de los grupos funcionales de hidrocarburos dentro del estacionamiento para compararla con las de emisiones evaporativas y las de túnel. El perfil de emisiones de encendido en frío es muy diferente al de emisiones evaporativas en caliente, principalmente en el contenido de pentanos, butanos y hexanos. En el primer caso es de alrededor de 50% del total de COV y en el segundo caso es de un 25% aproximadamente. Los compuestos aromáticos son 1.6 veces mayores en las emisiones en frío que en la evaporativas en caliente con 8.5% y 14% respectivamente.

En la tabla 3.3 se presenta la composición de las emisiones de encendido en frío de las muestras obtenidas en el estacionamiento y se comparan con los perfiles obtenidos en un estudio realizado en dinamómetro¹¹⁷. La flota vehicular presente en el estacionamiento durante el muestreo fue: Volkswagen 35.6%, Chrysler 24.4%, General Motors 17.7%, Nissan 11.1%, Ford 8.9%, y Renault 2.2%. Todos los vehículos eran ligeros a gasolina y el 60% con convertidor catalítico.

Se desarrollaron dos perfiles para las emisiones de encendido en frío. El primero substrayendo las concentraciones ambiente y el segundo sin substraerlas. La abundancia de las especies fue muy similar en ambos casos; sin embargo las concentraciones de *n*butano e *isobutano* fue un poco menor al restar la concentración

ambiente al contrario de la de acetileno y etileno que fueron ligeramente más altas. En la tabla 3.3 se presenta el perfil de emisiones de encendido en frío, sin substrar las concentraciones de medio ambiente, ya que aunque son ligeramente distintas, en todos los demás casos se utilizaron los perfiles sin restar la concentración ambiente. Los compuestos más abundantes son los productos de combustión, pentanos, tolueno e isómeros de xileno relacionados con la composición de los combustibles.

Este estudio se comparó con pruebas realizadas en dinamómetros^{117,118}. En la tabla 3.3 se puede observar que en los estudios en dinamómetro hay una variación importante entre prueba y prueba, lo cual se debe a que la abundancia de los distintos hidrocarburos varía considerablemente en cada vehículo por lo que las desviaciones estándares son muy altas y en algunos casos se excede el 100%. Cabe destacar que en las pruebas de dinamómetro se puede apreciar el efecto que tiene el convertidor catalítico en los vehículos, principalmente para los compuestos insaturados si el vehículo no tiene convertidor. Estos resultados son consistentes con otros estudios en donde se reportan bajos niveles de olefinas en vehículos con convertidor catalítico⁷⁰, asimismo se encontró que el contenido de olefinas es menor en las pruebas de dinamómetro que en las de estacionamiento, lo cual puede deberse a las condiciones reales de operación de los equipos de control de los vehículos en circulación.

Tabla 3.3 Perfiles de emisiones en el encendido en frío (%)

Especie	Dinamómetro			Estacionamiento	Estudio Chicago ⁵⁶
	Nova	Magna sin	Promedio Total		
Etano	1.27 ± 0.51	1.35 ± 0.27	1.32 ± 0.36	0.47 ± 0.039	0.74
Etileno	7.74 ± 2.17	5.49 ± 0.69	6.39 ± 1.78	3.97 ± 0.260	5.4
Acetileno	7.19 ± 2.27	5.19 ± 2.82	5.99 ± 2.68	8.09 ± 0.906	10.03
Propeno	2.95 ± 0.80	2.93 ± 0.40	2.94 ± 0.55	1.57 ± 0.093	2.19
Propano	0.33 ± 0.10	0.64 ± 0.34	0.51 ± 0.31	0.53 ± 0.029	0.28
isoButano	0.27 ± 0.06	0.63 ± 0.17	0.49 ± 0.23	0.51 ± 0.032	N.R
nButano	0.64 ± 0.11	1.80 ± 0.54	1.34 ± 0.73	2.07 ± 0.128	12.23
1Buteno	0.69 ± 0.17	0.56 ± 0.18	0.61 ± 0.18	0.53 ± 0.020	N.R
isoPentano	3.13 ± 1.50	4.41 ± 1.13	3.90 ± 1.38	7.21 ± 0.235	N.R
nPentano	2.46 ± 0.87	2.38 ± 0.58	2.41 ± 0.67	5.23 ± 0.135	4.27
3Metilpentano	1.04 ± 0.26	1.17 ± 0.21	1.12 ± 0.23	2.07 ± 0.038	2.33
2Metilpentano	1.51 ± 0.43	1.73 ± 0.32	1.64 ± 0.36	3.51 ± 0.049	N.R
nHexano	1.71 ± 0.42	1.39 ± 0.21	1.52 ± 0.33	3.32 ± 0.008	2.71
Metilciclopentano	0.67 ± 0.15	0.66 ± 0.15	0.66 ± 0.14	1.14 ± 0.016	1.65
Ciclohexano	0.24 ± 0.04	0.03 ± 0.04	0.11 ± 0.12	0.41 ± 0.002	N.R
3Metilhexano	1.04 ± 0.26	1.09 ± 0.19	1.07 ± 0.21	1.24 ± 0.002	1.71
2MHex+ 23DMP	1.24 ± 0.32	1.53 ± 0.44	1.42 ± 0.41	1.71 ± 0.003	3.07
224TMetilpentano	0.00 ± 0.00	6.54 ± 3.35	3.93 ± 4.20	2.74 ± 0.048	3.28
Benceno	2.89 ± 0.28	3.00 ± 0.29	2.96 ± 0.27	2.45 ± 0.003	3.3
Tolueno	6.19 ± 0.27	8.25 ± 0.98	7.43 ± 1.30	5.31 ± 0.072	8 17
Etilbenceno	1.75 ± 0.19	1.63 ± 0.52	1.67 ± 0.41	1.14 ± 0.073	1.34
m/pXileno	6.25 ± 0.46	6.52 ± 1.48	6.41 ± 1.15	4.29 ± 0.280	3.93
oXileno	2.57 ± 0.23	2.68 ± 0.58	2.64 ± 0.46	1.50 ± 0.095	1.5
Parafinas	35.12 ± 3.62	45.98 ± 5.52	41.64 ± 7.27	46.01 ± 0.16	53.26
Insaturados	26.51 ± 3.77	20.74 ± 3.16	23.05 ± 4.38	13.70 ± 0.54	17.62
Aromáticos	33.77 ± 2.15	31.63 ± 4.91	32.48 ± 4.02	18.73 ± 0.60	22.37

N.R: No reportado

Se destacan las especies más abundantes

El contenido de tolueno y benceno es mayor en vehículos que utilizan gasolina Magna sin. El contenido de alcanos es similar en dinamómetro y en estacionamiento. Existen diferencias significativas en el contenido de olefinas en los dos estudios, siendo más altos en las pruebas de dinamómetro, principalmente en vehículos que utilizan gasolina Nova. En lo que se refiere al benceno y tolueno, el contenido es más elevado en los vehículos probados en dinamómetro, especialmente en vehículos que utilizan gasolina Magna sin.

Al comparar en la tabla 3.3 los resultados del estudio de estacionamiento en la ZMCM con otro realizado en un estacionamiento de Chicago, se puede apreciar que los resultados son similares en varios compuestos, excepto, como en el caso de Atlanta, por el contenido de nbutano que es mayor en Chicago y el contenido de npentano es mayor en México, lo cual se debe a la composición de las gasolinas.

3.1.4 Perfil de emisiones en estudios de túnel

3.1.4.1 Estudio realizado en 1996 en el túnel de Avenida Chapultepec

En la tabla 3.4 se observa que las características de la flota vehicular en los cinco muestreos fue muy similar. De los 9128 vehículos, el 87% fueron vehículos ligeros a gasolina, 9.1% camionetas a gasolina, el 2.4% motocicletas a gasolina y el 1.1% vehículos pesados a diesel. El 58.3% de los vehículos ligeros a gasolina contaba con convertidor catalítico, ya que los vehículos posteriores a 1991 los tienen.

Tabla 3.4 Características generales de la flota vehicular en los muestreos 1996

Tipo de vehículo	29/May/96		30/May/96		31/May/96
	8-9 hr.	12-13 hr.	8-9 hr.	12-13 hr.	10-11 hr.
	Número de vehículos por muestra				
Autobuses foráneos a diesel	8	4	14	5	6
Transporte público a diesel	9	6	11	6	5
Trailers *	3	0	0	3	2
Camiones de carga pesada*	0	0	7	2	8
Motocicletas	34	38	47	51	51
Camionetas Pickup	110	151	103	175	157
Camionetas pequeñas	18	32	14	26	46
Microbus	4	0	1	0	3
Camionetas blindadas	11	4	8	2	3
Vehículos ligeros a gasolina	1912	1465	1762	1389	1412
Total ppbC	2109	1700	1967	1659	1693

*A diesel

En la tabla 3.2 se presentan las emisiones por grupo funcional de COV en la que se aprecia que los compuestos más abundantes son los alcanos seguidos de los compuestos aromáticos. La abundancia de las olefinas, acetileno y compuestos oxigenados es mayor dentro del túnel que fuera del mismo, en tanto que la abundancia de los hidrocarburos saturados es mayor fuera del túnel. Al comparar con la

abundancia de compuestos en el encendido en frío, se observa que el contenido de compuestos oxigenados y de acetileno es más alto en el primer caso, mientras que la contribución de compuestos halogenados y aromáticos es un poco mayor en el túnel.

En la figura 3.1 se observa que las concentraciones variaron de muestreo a muestreo, lo cual de alguna forma se relaciona con el número de vehículos que pasaron por el túnel (tabla 3.4). El tercer muestreo presenta las concentraciones más altas de COV, a pesar de que el número de vehículos fue muy similar al del primer muestreo. El incremento se atribuye a que en el tercer muestreo hubo una mayor cantidad de autobuses y camiones foráneos los cuales en muchos casos no cuentan con convertidores catalíticos. En general, las concentraciones absolutas de los grupos funcionales medidos al interior del túnel son diez veces más altas que al exterior del túnel.

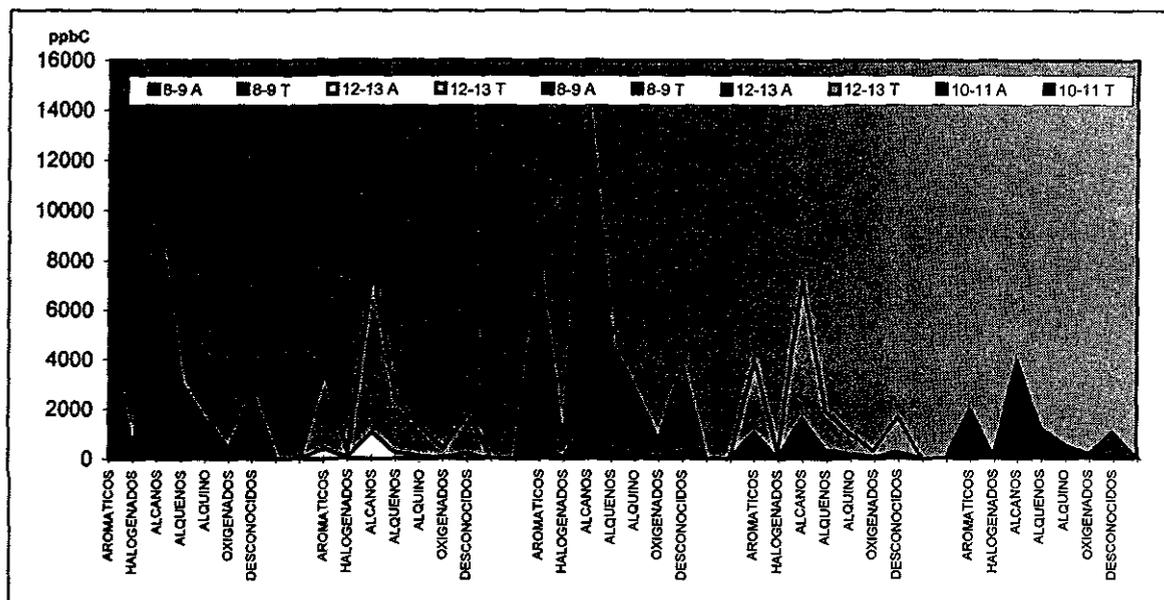


Figura 3.1 Concentraciones de grupos funcionales dentro y fuera del túnel

Las concentraciones de los compuestos orgánicos individuales medidas tanto al interior como al exterior del túnel varían significativamente de canister a canister, sin embargo cuando las concentraciones se normalizan con el total de COV, la abundancia de las especies fue muy similar para todas las muestras como lo indican las pequeñas desviaciones estándar de la tabla 3.5. El porcentaje de propano, *isobutano*, 3metilbuteno y *nbutano* al exterior del túnel, fue respectivamente, de 8.65, 6.22, 5.06 y 4.34 veces más altos que los valores encontrados al interior del túnel. Estos son los principales componentes del gas LP que es el combustible doméstico más utilizado en la ZMCM²⁰, por lo que la alta abundancia de dichos compuestos puede deberse a la presencia de este gas en el aire ambiente.

Tabla 3.5 Emisiones vehiculares %

Especie	Túnel Insurgentes 1992	Túnel Insurgentes 1996	Túnel Insurgentes 1998	Túnel Naucalpan al 1998	Promedio túneles 1998	Crucero Insurgentes 1998	Crucero Naucalpan 1998	Crucero Xalostoc 1998	Promedio Cruceros	Lincoln	Atlanta
Etano	NR	0.64 ± 0.05	1.18 ± 0.71	0.62 ± 0.05	1.06 ± 0.66	0.56 ± 0.15	0.71 ± 0.00	0.66 ± 0.04	0.62 ± 0.12	N.R.	1.55 ± 0.19
Etileno	NR	4.06 ± 0.33	3.55 ± 1.88	3.01 ± 0.35	3.43 ± 1.65	2.92 ± 0.79	4.21 ± 0.23	2.53 ± 0.47	3.05 ± 0.85	9.14	4.34 ± 0.47
Acetileno	NR	7.22 ± 0.89	8.01 ± 1.39	5.78 ± 1.96	7.51 ± 1.70	4.43 ± 0.98	8.64 ± 1.22	4.11 ± 1.00	5.11 ± 1.98	2.34	3.80 ± 0.64
Suma de C2	14.35 ± 5.90	11.92 ± 0.46	12.74 ± 2.34	9.42 ± 2.26	12.00 ± 2.62	7.91 ± 1.86	13.56 ± 1.44	7.29 ± 1.49	8.77 ± 2.84	11.48	9.69
Propeno	1.99 ± 0.17	1.67 ± 0.15	1.96 ± 0.17	1.58 ± 0.33	1.86 ± 0.25	1.86 ± 0.21	1.67 ± 0.04	1.52 ± 0.12	1.73 ± 0.22	2.85	1.96 ± 0.18
Propano	2.78 ± 2.52	1.97 ± 0.49	3.47 ± 1.11	5.94 ± 0.49	4.02 ± 1.46	4.36 ± 1.18	5.17 ± 1.62	13.24 ± 3.82	6.93 ± 4.52	N.R.	1.05 ± 0.18
isoButano	1.06 ± 0.63	0.88 ± 0.14	0.98 ± 0.16	1.51 ± 0.19	1.10 ± 0.28	1.27 ± 0.22	1.28 ± 0.22	2.14 ± 0.22	1.51 ± 0.45	1.78	1.12 ± 0.25
1Buteno	1.50 ± 0.13	0.58 ± 0.09	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.08 ± 0.20	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	N.R.	1.18 ± 0.09
nButano	2.74 ± 1.32	2.40 ± 0.25	3.11 ± 0.47	4.32 ± 0.44	3.38 ± 0.69	3.75 ± 0.66	3.78 ± 0.50	6.37 ± 0.77	4.47 ± 1.36	4.61	4.11 ± 0.71
trans2Buteno	0.46 ± 0.22	0.30 ± 0.03	0.27 ± 0.03	0.18 ± 0.05	0.25 ± 0.05	0.25 ± 0.06	0.21 ± 0.03	0.24 ± 0.05	0.24 ± 0.05	N.R.	0.408 ± 0.03
cis2Buteno	0.38 ± 0.05	0.25 ± 0.03	0.23 ± 0.06	0.19 ± 0.03	0.22 ± 0.06	0.21 ± 0.03	0.19 ± 0.01	0.22 ± 0.02	0.21 ± 0.03	N.R.	0.334 ± 0.03
3Metil 1Buteno	0.12 ± 0.01	0.33 ± 0.14	0.43 ± 0.10	0.69 ± 0.53	0.49 ± 0.24	0.58 ± 0.15	0.64 ± 0.02	0.45 ± 0.02	0.56 ± 0.13	N.R.	0.158 ± 0.01
isoPentano	6.37 ± 0.52	5.69 ± 0.69	7.07 ± 1.10	7.27 ± 0.72	7.11 ± 0.99	7.98 ± 1.32	6.72 ± 0.48	8.38 ± 0.98	7.86 ± 1.20	7.11	8.64 ± 0.84
1Penteno	0.30 ± 0.03	0.28 ± 0.02	0.22 ± 0.03	0.20 ± 0.03	0.22 ± 0.03	0.23 ± 0.04	0.20 ± 0.00	0.22 ± 0.02	0.22 ± 0.03	N.R.	0.32 ± 0.16
2Metil 1Buteno	0.50 ± 0.05	0.34 ± 0.03	0.39 ± 0.05	0.34 ± 0.01	0.38 ± 0.05	0.46 ± 0.07	0.31 ± 0.01	0.36 ± 0.04	0.41 ± 0.08	N.R.	0.636 ± 0.05
nPentano	5.28 ± 0.30	4.53 ± 0.40	2.69 ± 0.37	2.90 ± 0.01	2.74 ± 0.34	3.00 ± 0.33	2.72 ± 0.11	2.81 ± 0.20	2.90 ± 0.28	3.42	2.66 ± 0.27
Isopreno	0.21 ± 0.08	0.17 ± 0.02	0.67 ± 0.30	0.84 ± 0.00	0.71 ± 0.27	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	N.R.	0.32 ± 0.17
trans2Penteno	0.56 ± 0.05	0.52 ± 0.05	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.44 ± 0.10	0.37 ± 0.01	0.40 ± 0.02	0.42 ± 0.08	N.R.	0.750 ± 0.04
cis2Penteno	0.31 ± 0.03	0.28 ± 0.03	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	N.R.	0.411 ± 0.03
2Metil 2Buteno	0.67 ± 0.24	0.45 ± 0.07	0.55 ± 0.11	0.49 ± 0.10	0.54 ± 0.10	0.55 ± 0.09	0.49 ± 0.02	0.50 ± 0.03	0.52 ± 0.07	N.R.	0.93 ± 0.29
MTBE	2.57 ± 0.17	1.87 ± 0.12	3.77 ± 0.53	4.35 ± 0.01	3.90 ± 0.53	4.27 ± 0.34	4.19 ± 0.09	4.01 ± 0.23	4.18 ± 0.28	N.R.	
2,2dimetilbutan	0.30 ± 0.03	0.29 ± 0.02	0.14 ± 0.36	0.00 ± 0.00	0.11 ± 0.32	0.95 ± 0.15	0.82 ± 0.02	0.81 ± 0.06	0.89 ± 0.13	N.R.	0.495 ± 0.08
CicloPenteno	0.15 ± 0.02	0.16 ± 0.01	0.21 ± 0.04	0.20 ± 0.01	0.21 ± 0.04	0.31 ± 0.09	0.21 ± 0.03	0.39 ± 0.14	0.31 ± 0.11	N.R.	0.172 ± 0.01
4Me1Penteno	NR	0.08 ± 0.01	0.03 ± 0.03	0.01 ± 0.02	0.03 ± 0.03	0.02 ± 0.04	0.05 ± 0.03	0.00 ± 0.00	0.02 ± 0.03	N.R.	0.179 ± 0.01
2Me1Penteno	0.15 ± 0.01	0.24 ± 0.02	0.14 ± 0.07	0.18 ± 0.01	0.15 ± 0.06	0.19 ± 0.02	0.18 ± 0.01	0.20 ± 0.00	0.19 ± 0.01	N.R.	
CicloPentano	0.33 ± 0.02	0.16 ± 0.01	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	N.R.	0.250 ± 0.01
2Metilpentano	2.85 ± 0.16	2.73 ± 0.14	2.69 ± 0.27	2.93 ± 0.07	2.75 ± 0.26	3.02 ± 0.23	2.82 ± 0.04	2.60 ± 0.10	2.87 ± 0.25	N.R.	2.434 ± 0.09
3Metilpentano	1.83 ± 0.10	1.70 ± 0.08	1.61 ± 0.15	1.75 ± 0.05	1.64 ± 0.15	1.84 ± 0.15	1.67 ± 0.03	1.56 ± 0.05	1.73 ± 0.17	1.72	1.418 ± 0.06
nHexano	2.44 ± 0.12	3.03 ± 0.11	2.10 ± 0.29	2.32 ± 0.22	2.15 ± 0.28	2.34 ± 0.18	2.11 ± 0.02	1.83 ± 0.21	2.16 ± 0.28	1.74	1.088 ± 0.05
trans2Hexeno	0.21 ± 0.02	0.19 ± 0.01	0.11 ± 0.04	0.12 ± 0.01	0.11 ± 0.04	0.13 ± 0.01	0.13 ± 0.01	0.12 ± 0.02	0.13 ± 0.01	N.R.	0.249 ± 0.02
cis2Hexeno	0.11 ± 0.01	0.02 ± 0.02	0.07 ± 0.03	0.07 ± 0.00	0.07 ± 0.03	0.05 ± 0.05	0.07 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.04 ± 0.05	N.R.	0.127 ± 0.01
Percloroetileno	NR	NR	0.00 ± 0.00	0.06 ± 0.01	0.01 ± 0.03	0.01 ± 0.03	0.04 ± 0.01	0.00 ± 0.00	0.01 ± 0.02	N.R.	N.R.
MCiclopentano	0.83 ± 0.05	0.90 ± 0.03	0.09 ± 0.03	0.10 ± 0.01	0.09 ± 0.03	0.11 ± 0.01	0.11 ± 0.01	0.06 ± 0.06	0.10 ± 0.03	N.R.	0.783 ± 0.03
2,4diMePentano	0.26 ± 0.02	0.34 ± 0.01	0.66 ± 0.07	0.73 ± 0.01	0.68 ± 0.06	0.71 ± 0.03	0.71 ± 0.01	0.58 ± 0.03	0.67 ± 0.07	1.60	0.704 ± 0.05
Benceno	2.36 ± 0.21	2.57 ± 0.14	2.43 ± 0.23	2.12 ± 0.17	2.36 ± 0.25	2.41 ± 0.14	2.22 ± 0.06	1.97 ± 0.05	2.26 ± 0.22	4.71	2.73 ± 0.19
Ciclohexano	0.33 ± 0.02	0.33 ± 0.01	0.77 ± 0.11	0.82 ± 0.01	0.78 ± 0.10	0.80 ± 0.03	0.77 ± 0.00	0.68 ± 0.02	0.76 ± 0.06	1.06	0.166 ± 0.01
2Metilhexano	1.11 ± 0.04	1.01 ± 0.02	0.89 ± 0.08	0.95 ± 0.04	0.90 ± 0.08	0.94 ± 0.02	0.92 ± 0.01	0.83 ± 0.06	0.91 ± 0.06	N.R.	0.874 ± 0.05
2,3diMePentano	0.38 ± 0.01	0.41 ± 0.01	0.78 ± 0.05	0.85 ± 0.00	0.80 ± 0.06	0.83 ± 0.06	0.85 ± 0.01	0.67 ± 0.01	0.79 ± 0.09	N.R.	N.R.
3Metilhexano	1.23 ± 0.05	1.11 ± 0.03	0.98 ± 0.07	1.08 ± 0.07	1.00 ± 0.08	1.08 ± 0.05	1.03 ± 0.01	0.95 ± 0.01	1.04 ± 0.07	1.16	0.888 ± 0.04
2,2,4TMPentano	0.73 ± 0.04	1.34 ± 0.08	3.90 ± 0.64	4.24 ± 0.08	3.98 ± 0.57	4.31 ± 0.22	4.17 ± 0.09	3.44 ± 0.11	4.05 ± 0.43	1.32	2.51 ± 0.23
nHeptano	1.51 ± 0.04	1.25 ± 0.03	0.89 ± 0.06	0.88 ± 0.02	0.89 ± 0.05	0.91 ± 0.07	0.96 ± 0.12	0.76 ± 0.02	0.88 ± 0.10	N.R.	0.540 ± 0.03
MCiclohexano	0.70 ± 0.03	0.46 ± 0.02	0.41 ± 0.11	0.38 ± 0.12	0.40 ± 0.11	0.38 ± 0.09	0.36 ± 0.09	0.21 ± 0.02	0.33 ± 0.11	N.R.	0.301 ± 0.17

234TMPentano	0.24±0.01	0.64 ± 0.05	1.55±0.29	1.68±0.03	1.58±0.26	1.72±0.09	1.68±0.05	1.31±0.05	1.60±0.20	N.R.	0.95±0.11
Tolueno	4.06±0.33	5.42 ± 0.11	6.75±0.57	7.16±0.46	6.84±0.55	7.67±1.07	6.99±0.35	6.90±0.32	7.33±0.87	7.06	6.59±0.36
2Metilheptano	0.71±0.03	0.62 ± 0.12	0.43±0.14	0.37±0.00	0.42±0.12	0.40±0.02	0.37±0.01	0.31±0.01	0.37±0.04	N.R.	0.324±0.24
3Metilheptano	0.72±0.03	0.59 ± 0.03	0.45±0.05	0.43±0.00	0.45±0.04	0.45±0.03	0.44±0.01	0.34±0.01	0.42±0.05	N.R.	0.361±0.44
225TMHexano	0.07±0.01	0.04 ± 0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	N.R.	N.R.
nOctano	1.22±0.06	0.87 ± 0.04	0.59±0.24	0.45±0.01	0.56±0.22	0.49±0.04	0.47±0.02	0.38±0.01	0.46±0.06	N.R.	0.286±0.01
Etilbenceno	1.00±0.07	1.41 ± 0.32	1.41±0.21	1.33±0.11	1.39±0.19	1.58±0.34	1.29±0.01	1.55±0.52	1.52±0.35	N.R.	1.20±0.03
m/pXileno	3.14±0.21	5.04 ± 1.03	4.87±1.02	4.35±0.31	4.76±0.92	5.51±1.30	4.19±0.10	5.33±1.68	5.22±1.30	3.78	4.35±0.14
3Metiloctano	0.40±0.18	0.42 ± 0.02	0.30±0.18	0.21±0.02	0.28±0.16	0.27±0.04	0.22±0.03	0.17±0.01	0.23±0.05	N.R.	0.186±0.01
Estireno	0.26±0.03	0.32 ± 0.02	0.27±0.03	0.23±0.01	0.26±0.03	0.29±0.03	0.24±0.03	0.24±0.03	0.27±0.03	N.R.	0.437±0.05
oXileno	1.24±0.08	1.80 ± 0.31	1.88±0.40	1.65±0.14	1.83±0.36	2.11±0.50	1.64±0.06	1.88±0.43	1.96±0.44	1.73	1.662±0.08
nNonano	1.05±0.07	0.78 ± 0.05	0.57±0.50	0.33±0.03	0.52±0.45	0.40±0.09	0.33±0.01	0.26±0.00	0.35±0.09	N.R.	0.214±0.02
isoPropilbencen	0.18±0.01	0.18 ± 0.01	0.18±0.05	0.15±0.00	0.18±0.05	0.17±0.02	0.16±0.00	0.12±0.01	0.15±0.03	N.R.	0.153±0.01
□Pineno	0.02±0.01	0.12 ± 0.01	1.84±0.12	1.86±0.05	1.85±0.11	1.84±0.17	1.82±0.01	1.54±0.11	1.75±0.19	N.R.	N.R.
nPropilbenceno	0.35±0.05	0.45 ± 0.02	0.37±0.03	0.36±0.01	0.37±0.03	0.36±0.04	0.36±0.01	0.29±0.01	0.34±0.04	N.R.	0.353±0.03
135TMBenceno	0.74±0.08	0.97 ± 0.08	0.73±0.11	0.67±0.02	0.72±0.10	0.68±0.08	0.65±0.01	0.52±0.05	0.63±0.10	0.62	0.749±0.06
metaEtiltolueno	1.23±0.12	1.49 ± 0.10	1.25±0.07	1.25±0.02	1.25±0.06	1.22±0.11	1.24±0.01	0.98±0.05	1.16±0.14	N.R.	1.381±0.09
124TMBenceno	1.95±0.05	2.35 ± 0.18	0.30±0.21	0.28±0.05	0.30±0.18	0.32±0.08	0.24±0.01	0.21±0.01	0.27±0.08	N.R.	2.16±0.22
nDecano	0.75±0.04	0.60 ± 0.04	0.21±0.02	0.21±0.00	0.21±0.02	0.19±0.04	0.21±0.01	0.14±0.01	0.18±0.04	N.R.	0.255±0.04
nUndecano	0.45±0.01	0.42 ± 0.07	0.06±0.02	0.07±0.01	0.06±0.02	0.04±0.04	0.06±0.00	0.00±0.00	0.03±0.04	N.R.	0.242±0.24
Total COV ppbC	19662±7302	16834±8770	8978±8017	10915±5060	9409±7220	4693±847	10460±533	3224±285	5341±2691	N.R.	

N.R.: No reportado

Se destacan las especies más abundantes

Las especies más abundantes en el túnel fueron: acetileno, xilenos, *isopentano*, tolueno, *mpentano*, etileno, *nhexano*, 2metilpentano y benceno. Los porcentajes de dichas especies fueron similares dentro y fuera del túnel, lo cual se debe a que también al exterior del túnel la principal fuente de COV es la vehicular.

En las figuras 3.2 y 3.3 se presentan las correlaciones de las principales especies, dentro y fuera del túnel, con el acetileno, ya que este compuesto es utilizado usualmente como trazador de la fuente vehicular. Dentro del túnel (figura 3.2), la mayor parte de los coeficientes de correlación son superiores a 0.9, aunque para el propano fue menor a 0.8, lo cual significa que además de la vehicular, hay otra fuente que lo emite, y ésta es muy probablemente el gas LP, como se sugirió anteriormente. Cuando se restaron las concentraciones de aire ambiente a las del túnel los porcentajes fueron muy similares excepto para el caso del propano y butano cuyas abundancias disminuyeron un poco.

3.1.4.2 Estudio realizado en 1998 en el túnel de Avenida Chapultepec

En el estudio realizado en el túnel de Avenida Chapultepec, los compuestos más abundantes fueron el acetileno, *isopentano*, xilenos, tolueno, MTBE, etileno, 224trimetilpentano, propano, *mpentano*, *nbutano* y *nhexano*. En comparación con los resultados obtenidos en 1996, destaca el incremento en la proporción de MTBE que fue de 3.77 en comparación del 1.87 en 1996, el aumento en la proporción de *isopentano* de 5.7 a 7.7, el aumento de los pentanos sustituidos 224 *trimetilpentano* y 234 *trimetilpentano*, que se incrementaron de 1.34 a 3.90 y de 0.64 a 1.55 respectivamente y la disminución de COV lineales como el *mpentano* y el *nhexano*.

La tabla 3.5 muestra el promedio de 12 muestras colectadas por Ruiz y Seila¹²² en el mismo túnel en el mes de marzo del año 1992. Aunque estas mediciones no se hicieron con la finalidad de desarrollar perfiles vehiculares, los resultados son adecuados para la comparación¹²².

En general, desde 1992 a 1996 se aprecia una mayor proporción de tolueno y xilenos en las emisiones de túnel que han aumentado en promedio de 4.06% a 6.75% y de 4.3% a 6.7% respectivamente ya que se incrementó el contenido de estos compuestos en los combustibles para mejorar el octanaje de las gasolinas, sin embargo, para 1998 el contenido en las emisiones de túnel de dichos compuestos disminuyó por la introducción de compuestos *isoparafínicos* como el 224 *trimetilpentano* y 234 *trimetilpentano*. En el caso del *trimetilbenceno* hubo una disminución de 1.95% a 0.3%. Finalmente, puede mencionarse que la proporción de compuestos de dos carbonos era un poco más alta en 1992 lo cual sugiere que la eficiencia de los motores de combustión, el incremento en el mantenimiento de los vehículos debido a la verificación obligatoria y el uso de convertidores catalíticos ha disminuido en parte la emisión de compuestos de dos carbonos. Estos cambios en las emisiones determinadas en túnel se relacionan con la composición de los combustibles que se presentan en la figura 3.4.

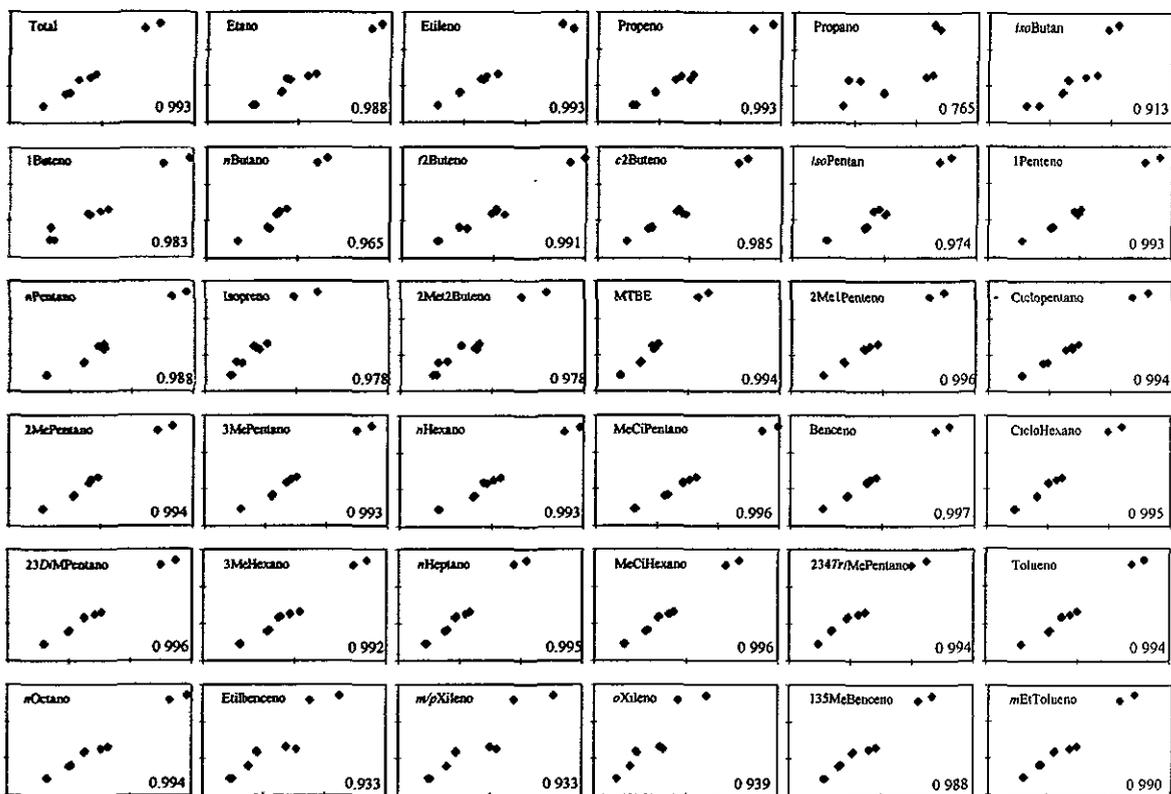


Figura 3.2 Correlación del acetileno con las especies más abundantes dentro del túnel

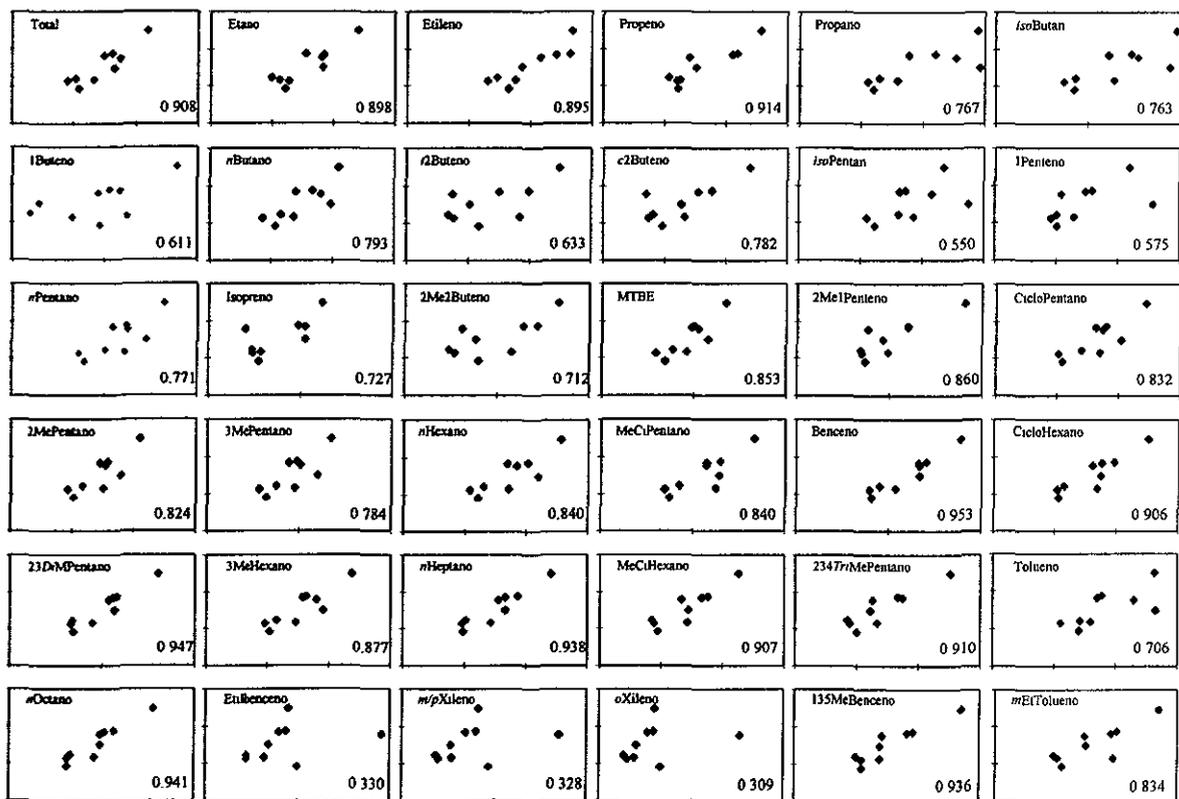


Figura 3.3 Correlación del acetileno con las especies más abundantes fuera del túnel

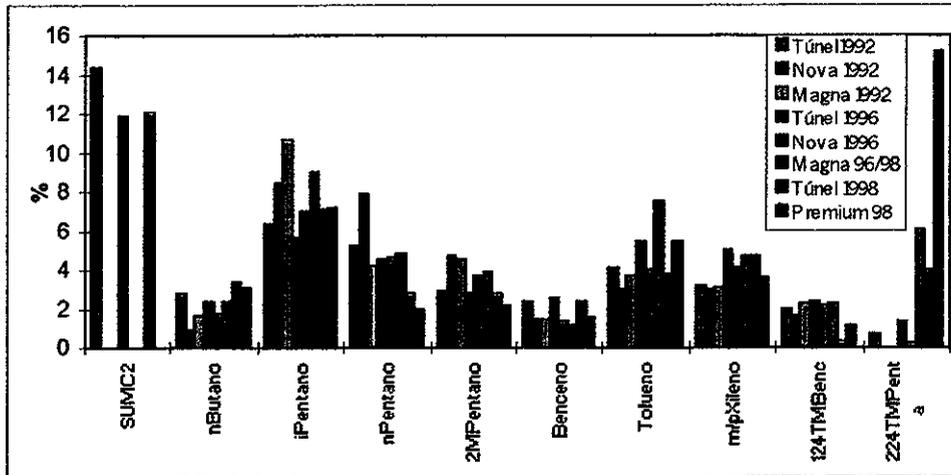


Figura 3.4 Relación de la composición de los combustibles con las emisiones en túnel

En la tabla 3.5 se destaca también el aumento de los porcentajes en propano y *n*butano, que pasaron de 1.97% a 3.47% y de 2.40% a 3.11% respectivamente. No es muy claro si el aumento se debe a un mayor porcentaje en la atmósfera de la ZMCM o debido a la combustión de las gasolinas, ya que las abundancias en 1996 habían sido un poco menores que en 1992.

3.1.4.3 Estudio realizado en 1998 en el túnel de Naucalpan

Los resultados obtenidos en el túnel de Naucalpan en 1998 se presentan en la tabla 3.5. Son similares a los obtenidos en el túnel de Avenida Chapultepec en ese año en la mayoría de los compuestos, y en especial los más abundantes como son: *isopentano*, xilenos, tolueno, *mpentano*, MTBE, metilpentanos, *n*hexano y benceno. Las diferencias más importantes se presentan en el contenido de compuestos de 2 carbonos, en particular el acetileno cuya proporción es menor en el túnel de Naucalpan que en el de Chapultepec. Hay una mayor proporción de propano y butano en el túnel de Naucalpan que en el de Chapultepec con 3.47% contra 5.94% y 3.11% contra 4.32% respectivamente. Cabe mencionar que cerca del túnel de Naucalpan hay una gran cantidad de industrias que utilizan gas LP como combustible, por lo que muy probablemente el aire tenga mayor contenido de los compuestos asociados a dicha fuente, además de que este túnel es de dos a tres metros más alto que el de Chapultepec, lo que favorece una mezcla mayor con el aire ambiente. En lo que se refiere a las concentraciones totales de COV en ambos lugares fueron semejantes.

En general, puede decirse que en los perfiles de los compuestos ligeros muestreados y analizados no se aprecia la diferencia de que en el túnel de Naucalpan transitaba un gran número de camiones de carga y de pasajeros a Diesel, con aproximadamente un 35% del total de vehículos, es decir, que las especies menores a 12 carbonos no diferencian el perfil de vehículos a gasolina y a diesel en los túneles.

3.1.5 Perfiles de emisión en cruceros

Al revisar en la tabla 3.5 los perfiles desarrollados para los cruceros, se aprecia que la proporción de las especies tiene una alta desviación estándar con un porcentaje de error del 32%, debido a que en el crucero de Naucalpan la proporción es el doble que en los otros dos cruceros. Cabe mencionar que en este crucero el flujo vehicular fue mucho más alto que en los otros dos. También existe una alta desviación estándar con un error del 65% para el propano y con un error del 30% para el nbutano ya que en el crucero de Xalostoc las proporciones de estos dos compuestos rebasaron el 13% y 6% respectivamente en comparación de las de 5% y 3.8% proveniente de los otros dos cruceros. Se cree que el motivo de estas altas proporciones de los compuestos mencionados se debe a la cercanía de varias gaseras cercanas al crucero en Xalostoc.

Tampoco en el caso de los cruceros se pudo encontrar diferencias importantes entre las tres avenidas con diferentes proporciones de tráfico a gasolina y a diesel. En Xalostoc, el porcentaje de vehículos a diesel alcanzó el 45% y en Naucalpan el 35%, mientras que en el de Insurgentes los vehículos a diesel fueron muy pocos y sin embargo en los perfiles de los dos primeros cruceros no hay más similitudes entre sí que con el de Insurgentes. La diferencia más grande entre los tres fue la concentración total de COV que fue más del doble en el crucero de Naucalpan, lo cual es comprensible ya que el número de vehículos que transitaron por el lugar fue mucho mayor, por otra parte, los porcentajes de acetileno fueron menores en Xalostoc y Naucalpan.

Si se comparan los perfiles obtenidos en túnel con los obtenidos en los cruceros se encuentra una menor proporción de compuestos de 2 carbonos en los cruceros que son espacios abiertos y que tienen más influencia del aire ambiente. Esto se comprueba también con el hecho de que las proporciones de propano y nbutano son más altas en los cruceros que en los túneles. Con excepción de los casos mencionados, los perfiles vehiculares obtenidos en los dos tipos de vías son muy similares.

3.1.6 Comparación con otros perfiles vehiculares en los EUA

Los perfiles de los túneles mexicanos son similares a los reportados para el túnel de Chicago⁷⁰ y para el paso a desnivel en Atlanta⁶⁶, como se muestra en la tabla 3.5. De especial mención es el caso de las proporciones de etileno y acetileno ya que en los perfiles mexicanos siempre es más alta la proporción de acetileno que de etileno, mientras que en los perfiles norteamericanos es lo contrario. En general los estudios norteamericanos reportan un mayor porcentaje de etano, etileno, propeno, isopentano y tolueno que los obtenidos en este estudio, mientras que el contenido de npentano es mayor en los túneles mexicanos. Lo anterior es congruente con la diferencia de las composiciones de la gasolina líquida de ambos países.

Fujita⁴⁰ reportó 6 perfiles vehiculares obtenidos en California tanto en el túnel de Caldecott como en dinamómetro, en los que los contenidos de etileno son más altos que los de acetileno; asimismo, menciona que el total de compuestos de 2 carbonos disminuye como consecuencia de la introducción de sistemas de control y que se espera una mayor disminución del acetileno cuando hay un correcto funcionamiento del convertidor catalítico, por lo que los vehículos con equipos adecuados y buen mantenimiento tienen relaciones etileno/acetileno de 3 o más, en tanto que los vehículos con mal funcionamiento del equipo de control tienen relaciones de etileno/acetileno cercanos o menores a 1, esta misma conducta aparece cuando los vehículos trabajan con mezclas ricas de combustible. Lo anterior implicaría que la flota vehicular mexicana tiene una menor eficiencia de combustión y un mal funcionamiento y/o mantenimiento de los convertidores catalíticos, ya que en todos los casos la proporción de acetileno fue superior a la de etileno.

3.1.7 Perfil de emisión de vehículos a diesel

Las emisiones caracterizadas en los tres sitios de muestreo tienen grandes variaciones, a diferencia de los perfiles obtenidos en los vehículos ligeros en los que al normalizar los resultados, las diferencias disminuyeron considerablemente. Estas grandes variaciones se deben probablemente a la gran diferencia de motores que hay entre los distintos transportes, ya que son de distinta magnitud y de distinta tecnología, con excepción del perfil de la Central del Norte en la que los autobuses son similares.

En todos los casos, los isómeros de xileno fueron las especies más abundantes con un promedio del 15%, seguidos por el tolueno con un 9%, propano con 6.6%, *n*butano con 4.35%, MTBE con 3.9% y otros pentanos. En comparación con los perfiles de túneles y cruceros la proporción de xilenos es más alta ya que en ellos no pasaron del 11% ni del 7% en el de tolueno (tabla 3.6).

En la mayoría de los muestreos fue notoria la baja proporción de especies de 2 carbonos que en promedio llegaron solamente al 5% lo cual es bastante menor que en los perfiles de autos ligeros a gasolina obtenidos en cruceros y túneles en los que la proporción de estos compuestos fluctuó entre 9% y 13%.

Tabla 3.6. Emisiones de vehículos a diesel(%)

Especie	Promedio Transportes Ochoa	Promedio Central de Carga Vallejo	Promedio Central Norte	Promedio diesel
Etano	0.58±0.25	0.66±0.35	0.57±0.20	0.60±0.25
Etileno	1.73±1.04	2.04±1.02	2.59±1.27	2.01±1.18
Acetileno	1.65±1.25	2.81±1.58	2.53±1.02	2.23±1.36
Suma de C2	3.96±2.46	5.52±2.93	5.69±2.36	4.84±2.72
Propeno	1.82±1.97	1.16±0.36	1.13±0.41	1.42±1.30
Propano	6.66±3.23	5.48±2.59	7.16±3.08	6.56±3.15
isoButano	3.05±1.34	1.07±0.47	1.58±0.62	2.07±1.28
1Buteno	0.05±0.14	0.05±0.11	0.23±0.37	0.11±0.24
nButano	4.79±1.62	3.19±1.33	4.61±1.62	4.35±1.77
trans2Buteno	0.21±0.08	0.18±0.07	0.06±0.09	0.15±0.11
cis2Buteno	0.19±0.07	0.21±0.05	0.08±0.12	0.15±0.10
3Metil 1Buteno	0.61±0.19	0.25±0.49	0.64±0.49	0.53±0.39
isoPentano	9.24±2.08	7.25±0.69	7.74±1.98	8.24±2.71
1Penteno	0.23±0.06	0.12±0.10	0.00±0.00	0.12±0.12
2Metil 1Buteno	0.33±0.06	0.37±0.11	0.44±0.14	0.38±0.11
nPentano	2.05±0.57	1.72±0.61	2.07±0.63	1.93±0.68
trans2Penteno	0.26±0.08	0.30±0.10	0.30±0.09	0.28±0.08
cis2Penteno	0.12±0.05	0.10±0.11	0.05±0.08	0.03±0.09
2Metil 2Buteno	0.26±0.08	0.35±0.11	0.56±0.86	0.39±0.50
MTBE	5.59±3.35	2.66±0.54	2.74±0.71	3.89±2.68
2,2dimetilbutano	1.15±0.36	0.71±0.26	0.85±0.96	0.94±0.63
CicloPenteno	0.25±0.06	0.18±0.05	0.51±0.14	0.32±0.16
2Me1Penteno	0.21±0.05	0.65±0.56	0.10±0.25	0.28±0.31
CicloPentano	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00
2Metilpentano	2.82±0.81	2.10±0.58	2.11±0.52	2.40±0.86
3Metilpentano	4.47±2.97	1.41±0.39	1.62±0.26	2.74±2.40
nHexano	3.83±2.30	2.06±0.84	1.74±0.43	2.68±1.83
trans2Hexeno	0.08±0.06	0.10±0.03	0.00±0.00	0.06±0.08
cis2Hexeno	0.03±0.04	0.05±0.04	0.00±0.00	0.03±0.07
Percloroetileno	0.30±0.76	1.11±2.20	0.00±0.00	0.40±1.14
MCiclopentano	0.33±0.15	0.32±0.35	0.00±0.00	0.21±0.23
2,4diMePentano	0.31±0.10	0.47±0.11	0.39±0.22	0.38±0.16
Benceno	0.94±0.15	2.91±2.71	1.81±0.60	1.71±1.49
Ciclohexano	0.05±0.12	0.20±0.23	0.33±0.38	0.18±0.27
2Metilhexano	0.44±0.14	0.63±0.12	0.75±0.17	0.59±0.21
2,3diMePentano	0.16±0.08	0.39±0.09	0.58±0.14	0.35±0.22
3Metilhexano	0.56±0.16	0.83±0.20	0.90±0.23	0.75±0.27
2,2,4TMPentano	0.37±0.69	0.54±1.08	0.00±0.00	0.28±0.16
nHeptano	0.55±0.37	0.64±0.19	0.70±0.20	0.62±0.28
MCiclohexano	0.22±0.27	0.31±0.07	0.00±0.00	0.17±0.21
2,3,4TMPentano	0.04±0.10	0.41±0.48	0.53±0.60	0.30±0.44
Tolueno	8.63±2.20	10.24±4.02	7.57±2.09	8.64±3.25
2Metilheptano	0.23±0.23	0.27±0.05	0.10±0.16	0.19±0.18
3Metilheptano	0.21±0.18	0.30±0.06	0.10±0.16	0.19±0.16
nOctano	0.41±0.53	0.36±0.05	0.12±0.19	0.30±0.37
Etilbenceno	2.40±0.77	2.54±2.33	2.90±2.24	2.61±1.54
m,pXileno	9.85±3.01	11.79±12.72	10.90±7.77	10.68±5.65
3Metiloctano	0.15±0.15	0.25±0.10	0.22±0.24	0.20±0.16
Estireno	0.61±0.49	0.32±0.12	0.15±0.13	0.38±0.38
oXileno	3.72±1.22	4.44±4.61	3.60±2.12	3.85±1.76
nNonano	0.44±0.38	0.46±0.17	0.75±0.59	0.55±0.44
isoPropilbencen	0.12±0.10	0.15±0.03	0.15±0.15	0.14±0.11
nPropilbenceno	0.21±0.06	0.25±0.05	0.26±0.22	0.24±0.13
1,3,5TMBenceno	0.29±0.20	0.25±0.25	0.76±0.36	0.45±0.35
metaEtiltolueno	0.30±0.30	0.49±0.39	0.93±0.54	0.56±0.49
1,2,4TMBenceno	0.47±0.21	0.36±0.12	1.14±0.93	0.68±0.64
nDecano	0.08±0.09	0.09±0.03	0.05±0.13	0.07±0.10
nUndecano	0.01±0.02	0.00±0.00	0.26±0.40	0.09±0.26
Total COV ppbC	3800±775	3135±2263	1658±5361	2783±1430

Se destacan las especies más abundantes

3.2 EMISIONES PROVENIENTES DE ESTABLECIMIENTOS DE ARTES GRÁFICAS

En la tabla 3.7 se muestra la composición de las emisiones provenientes de los establecimientos de artes gráficas. En el proceso de serigrafía, el tolueno y los xilenos fueron los compuestos más abundantes con un 18.46% y 11.87% respectivamente, seguidas por *isopentano* con 7.27%, 2etilpentano con 6.67%, *n*hexano con 6.4% y varios pentanos sustituidos. Las concentraciones totales obtenidas en los muestreos fueron del orden de 2.3 ppmC.

En cuanto a las tres imprentas, la composición de las emisiones fue distinta entre los tres establecimientos y se relaciona con los disolventes y tintas utilizadas en los procesos durante los muestreos. En la imprenta más pequeña, la composición promedio fue tolueno con 9.79%, *isopentano* con 9.26%, MTBE con 7.58%, 224*trimetilpentano* con 7%, *n*pentano con 5.55%, *n*hexano con 5.2% y una concentración promedio total de alrededor de 75 ppmC. En la segunda imprenta, las composiciones promedio fueron similares a las de la primera con 7.4% de tolueno, mientras que las composiciones del *isopentano*, xilenos, MTBE, 224 *trimetilpentano* y *n*pentano fueron del 9.7%, 7.5%, 6.3%, 6.1%, y 4.6% respectivamente, con una concentración total promedio de alrededor de 300 ppmC.

Finalmente, para la imprenta de tamaño mediano, la composición de tolueno fue mayor en un factor diez veces que para las otras dos imprentas con un valor de 32.51% seguida por el 1buteno con 6.98%, 2metilpentano con 3.97%, *n*hexano con 3.82%, 3metilpentano con 3.26%, 224*trimetilbenceno* con 2.9% y xilenos con 3.73%, con una concentración total de alrededor de 170 ppmC. El incremento en la composición del tolueno puede deberse al uso de la máquina de seis tintas que estaba operando y que no se tiene en los otros establecimientos, así como a la limpieza que se hizo de los rodillos antes tomar las muestras.

En el muestreo realizado en el cuarto de revelado, la concentración de COV medida fue mayor que en todos los casos anteriores alcanzando los 600 ppmC y composiciones muy distintas a las de las salas de impresión con 10.46% de xilenos, 9.25% de *n*hexano, 7.86% de 2metilpentano, 4.12% de *isopentano* y 3.92% de tolueno.

Aunque hubo variaciones en los distintos lugares, hay similitud entre los compuestos más abundantes, lo que indica que a pesar de las variaciones entre los diferentes disolventes hay especies que se repiten en todos los casos.

Tabla3.7. Composición de las emisiones en establecimientos de artes gráficas (%)

Especie	Serigrafía*	Imprenta I La Presa	Imprenta II Col. Hidalgo*	Imprenta III Anahuac	Cuarto de revelado*
Suma C2	0.00	0.00±0.00	0.00	0.00±0.00	0.00
Propeno	0.10	0.05±0.02	0.07	0.00±0.00	0.18
Propano	0.19	0.23±0.02	0.16	0.09±0.01	0.27
isoButano	0.35	0.56±0.07	0.50	0.29±0.04	0.27
1Buteno	1.63	0.00±0.00	0.10	6.98±0.29	0.00
nButano	2.11	3.59±0.44	3.19	2.16±0.65	1.61
trans2Buteno	0.10	0.13±0.01	0.20	0.09±0.02	0.00
cis2Buteno	0.13	0.12±0.01	0.18	0.10±0.01	0.07
3Metil 1Buteno	0.07	0.07±0.01	0.12	0.05±0.01	0.00
isoPentano	7.27	9.25±0.71	9.69	1.85±0.25	4.12
1Penteno	0.20	0.22±0.02	0.25	0.11±0.01	0.08
2Metil 1Buteno	0.00	0.20±0.02	0.35	0.00±0.00	0.21
nPentano	3.60	5.54±0.46	4.62	2.51±0.23	2.70
trans2Penteno	0.48	0.54±0.04	0.63	0.30±0.02	0.20
cis2Penteno	0.25	0.29±0.02	0.33	0.15±0.01	0.10
2Metil 2Buteno	0.53	0.55±0.04	0.72	0.34±0.02	0.15
MTBE	2.32	7.57±0.12	6.32	2.58±0.04	2.70
2,2-DiMeButano	0.93	0.96±0.08	0.89	0.41±0.01	0.71
Ciclopenteno	0.10	0.14±0.01	0.16	0.06±0.00	0.25
4Metil 1Penteno	0.08	0.00±0.00	0.00	0.01±0.00	0.00
Ciclopentano	0.43	0.06±0.00	0.09	0.29±0.00	0.00
2Metilpentano	6.67	5.22±0.44	4.23	3.93±0.60	7.86
3Metilpentano	5.50	0.00±0.00	0.00	3.26±0.63	0.00
nHexano	6.44	4.24±0.29	2.66	3.82±0.75	9.25
trans2Hexeno	0.23	0.24±0.01	0.23	0.16±0.02	0.21
cis2Hexeno	0.14	0.22±0.00	0.00	0.10±0.01	0.52
Percloroetileno	0.00	0.00±0.01	0.00	0.61±0.24	0.00
Metilciclopentano	0.93	1.84±0.12	1.09	0.62±0.05	0.61
2,4diMePentano	0.63	1.07±0.06	0.90	0.45±0.03	0.22
Benceno	0.94	1.66±0.02	1.49	0.80±0.08	0.54
Ciclohexano	0.31	1.05±0.05	0.43	0.22±0.01	0.14
2Metilhexano	1.04	1.81±0.06	1.35	0.76±0.06	0.49
2,3diMePentano	1.10	1.50±0.06	1.42	0.53±0.04	0.33
3Metilhexano	1.10	1.94±0.05	1.43	0.76±0.07	0.52
2,2,4TMPentano	4.54	7.00±0.16	6.14	2.97±0.24	1.30
nHeptano	0.99	2.10±0.00	1.36	0.73±0.05	0.79
Metilciclohexano	0.41	1.68±0.01	0.72	0.52±0.04	0.16
2,3,4Trimetilpentano	1.88	2.79±0.04	2.76	1.41±0.06	0.58
Tolueno	18.46	9.79±0.56	7.44	32.58±1.12	3.92
2Metilheptano	0.42	0.77±0.02	0.61	0.33±0.01	0.23
3Metiheptano	0.46	0.79±0.02	0.73	0.36±0.00	0.20
2,2,5Trimetilhexano	0.00	0.09±0.00	0.00	0.00±0.00	0.00
nOctano	0.54	0.81±0.04	0.81	0.38±0.00	0.43
2,5dimetilheptano	0.00	0.09±0.00	0.08	0.00±0.00	0.00
Etilbenceno	2.39	0.92±0.25	2.18	0.73±0.02	2.24
m/pXileno	8.47	3.21±0.83	7.47	2.73±0.16	7.99
3metiloctano	0.22	0.02±0.00	0.05	0.19±0.00	0.00
Estireno	0.06	0.10±0.01	0.15	0.26±0.13	0.00
oXileno	3.01	1.17±0.28	2.60	1.00±0.04	2.47
nNonano	0.43	0.42±0.06	0.53	0.30±0.02	2.00
isoPropilbencen	0.02	0.06±0.02	0.23	0.11±0.00	0.34
nPropilbenceno	0.00	0.14±0.05	0.37	0.25±0.00	0.54
1,3,5TMBenceno	0.03	0.20±0.09	0.18	0.49±0.00	0.87
metaEtiltolueno	0.05	0.24±0.14	1.03	0.88±0.02	1.23
1,2,4Trimetilbenceno	0.00	0.34±0.24	1.26	0.00±0.00	2.12
nDecano	0.17	0.19±0.04	0.38	0.00±0.00	4.43
nUndecano	0.00	0.09±0.00	0.13	0.01±0.00	1.86
COV TOTALES ppbC	229833	75000	307000	170000	600000

*No hubo réplica

Se destacan las especies más abundantes

3.3 EMISIONES PROVENIENTES DE TINTORERÍAS

Existe un gran número de tintorerías en la ZMCM, de las cuales solamente una pequeña parte utilizan percloroetileno y las restantes gas nafta. Algunas de las más modernas cuentan con equipos de recirculación de disolventes, pero ninguna cuenta con equipo de control de emisiones por lo que las concentraciones medidas en estos sitios fueron muy altas, lo cual puede representar un riesgo para la salud.

En los resultados obtenidos para este tipo de fuente de emisión, se aprecia claramente la diferencia entre las dos clases de procesos (tabla 3.8). En los establecimientos en que se utiliza el percloroetileno para el lavado de la ropa, se encontraron en promedio, emisiones de más del 96% de dicho compuesto y pequeñas cantidades de otros hidrocarburos como tolueno (1.9%), benceno (0.2%) y xilenos (0.1%).

Por otra parte, en las emisiones de las tintorerías que utilizan naftas como materia prima para el lavado, los principales compuestos encontrados fueron *n*hexano con un 23.7%, 2metilpentano con un 19.7%, *n*decano con 3.8%, MTBE con 3.4% y *n*nonano con 3.1%. Las concentraciones totales de COV variaron entre 7200 y 10300 ppmC en las tintorerías que utilizan percloroetileno y un promedio de 552 ppmC en las que utilizan nafta.

Para el caso de las tintorerías ambos perfiles son totalmente diferentes y característicos del tipo de proceso utilizado.

Cabe mencionar que en los Estados Unidos, el perfil de emisiones de tintorerías se conforma solamente con percloroetileno y 1,1,1 tricloroetano⁴⁰, ya que el otro tipo de tintorerías ha dejado de operar. Sin embargo, en el inventario de emisiones de fuentes de área de la ZMCM se utiliza el mismo factor de emisión de los EUA para calcular las emisiones de esta fuente, lo cual representa una gran incertidumbre en las estimaciones del inventario de emisiones de la ZMCM.

3.4 EMISIONES PROVENIENTES DE LA APLICACIÓN DE PINTURAS

En la Tabla 3.9 se muestran los resultados obtenidos para cada tipo de proceso. En ella es posible apreciar las diferencias en cada caso ya que en nuestro país se utiliza una gran variedad de formulaciones, por lo que es improbable que 3 o 4 perfiles representen por completo las emisiones provenientes de estas operaciones.

Tabla 3.8. Perfiles de emisión de tintorerías, (%)

Especie	Percloroetileno	Destilados de petróleo (naftas)
Propeno	0.00±0.00	0.03±0.02
Propano	0.02±0.00	0.08±0.06
isoButano	0.00±0.00	0.02±0.01
1Buteno	0.00±0.00	0.07±0.05
nButano	0.00±0.00	0.09±0.00
isoPentano	0.08±0.01	0.09±0.04
nPentano	0.00±0.00	0.30±0.05
MTBE	0.00±0.00	3.44±0.70
2,2dimetilbutano	0.00±0.00	1.52±0.29
Ciclopenteno	0.00±0.00	0.04±0.017
4Metil 1Penteno	0.00±0.00	0.01±0.02
Ciclopentano	0.00±0.00	0.05±0.01
2Metilpentano	0.05±0.01	19.65±4.12
3Metilpentano	0.04±0.01	0.00±0.00
nHexano	0.08±0.02	23.72±5.16
trans2Hexeno	0.00±0.00	0.39±0.08
cis2Hexeno	0.00±0.00	0.26±0.02
Percloroetileno	96.24±0.11	0.00±0.00
Metilciclopentano	0.02±0.00	0.59±0.13
2,4dimetiletilpentano	0.00±0.00	0.02±0.01
Benceno	0.23±0.12	0.03±0.00
2Metilhexano	0.01±0.00	0.00±0.00
3Metilhexano	0.02±0.01	0.00±0.00
2,2,4trimetilpentano	0.00±0.00	0.01±0.00
nHeptano	0.02±0.00	0.01±0.00
Metilciclohexano	0.02±0.01	0.00±0.00
Tolueno	1.91±0.48	0.06±0.03
2Meyilheptano	0.00±0.00	0.00±0.00
3Metilheptano	0.00±0.00	0.00±0.00
nOctano	0.00±0.00	0.07±0.01
2,5dimetilheptano	0.00±0.00	0.03±0.00
Etilbenceno	0.01±0.00	0.08±0.01
m/pXileno	0.10±0.14	0.19±0.06
3Metiloctano	0.03±0.01	0.04±0.01
Estireno	0.10±0.13	0.08±0.01
oXileno	0.02±0.00	0.35±0.05
1Noneno	0.06±0.08	0.00±0.00
nNonano	0.09±0.12	3.17±0.84
isoPropilbenceno	0.00±0.00	0.05±0.01
nPropilbenceno	0.00±0.00	0.14±0.04
1,3,5trimetilbenceno	0.01±0.01	0.85±0.54
metaEtiltolueno	0.00±0.00	0.86±0.60
1,2trimetilbenceno	0.00±0.00	1.15±0.77
nDecano	0.00±0.00	3.86±2.77
nUndecano	0.00±0.00	0.67±0.63
TOTAL COV ppbC	8838623	552457

Se destacan las especies más abundantes

Tabla 3.9 Perfiles de emisión por la aplicación de pinturas y barnices ppbC%

Especie	Aplicación Pintura vinílica	Aplicación Pintura acrílica	Aplicación de laca y barniz en interior	Aplicación de laca y barniz en exterior*	Aplicación de pintura automotriz
Suma de C2	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00	0.00±0.00
Propano	0.07±0.02	0.39±0.04	0.02±0.00	0.00	0.22±0.05
isoButano	0.04±0.02	0.28±0.02	0.01±0.00	0.05	0.10±0.03
1Buteno	9.07±6.41	4.64±0.46	0.00±0.00	0.25	4.13±2.17
nButano	0.51±0.17	2.18±0.21	0.00±0.00	0.25	0.68±0.26
trans2Buteno	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00	0.00±0.00
cis2Buteno	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00	0.00±0.00
3Metil 1Buteno	0.68±0.34	10.15±1.01	0.47±0.28	1.80	0.46±0.34
isoPentano	2.92±0.33	2.84±0.13	2.36±0.54	1.89	6.24±3.20
1Penteno	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00	0.00±0.00
2Metil 1Buteno	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00	0.00±0.00
nPentano	0.17±0.02	2.09±0.21	0.09±0.00	0.35	0.39±0.13
Isopreno	0.02±0.00	0.00±0.00	0.01±0.00	0.00	0.00±0.00
trans2Penteno	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.04	0.02±0.02
2Metil 2Buteno	0.08±0.00	0.00±0.00	0.04±0.00	0.03	0.06±0.01
MTBE	0.00±0.00	0.94±0.09	0.00±0.00	0.21	0.30±0.11
2,2-dimetilbutano	0.47±0.10	0.65±0.06	0.29±0.00	0.06	0.22±0.08
Ciclopenteno	0.10±0.05	0.00±0.00	0.19±0.02	0.00	0.00±0.00
4Me1Penteno	0.03±0.00	0.00±0.00	0.01±0.00	0.00	0.00±0.00
2Me1Penteno	0.15±0.02	0.00±0.00	0.10±0.00	0.00	0.07±0.05
Ciclopentano	0.04±0.02	1.71±0.15	0.04±0.00	0.03	0.05±0.01
2Metilpentano	7.03±1.19	5.02±0.63	4.59±0.29	0.52	3.14±1.32
3Metilpentano	7.30±1.18	2.93±0.36	4.84±0.31	0.41	3.31±1.47
nHexano	8.02±1.16	3.05±0.36	5.44±0.37	0.51	4.03±1.90
trans2Hexeno	0.15±0.00	0.00±0.00	0.10±0.00	0.00	0.07±0.04
cis2Hexeno	0.08±0.00	0.00±0.00	0.05±0.00	0.00	0.02±0.03
Percloroetileno	0.43±0.16	2.73±0.27	0.08±0.02	0.04	0.17±0.21
MCiclopentano	0.21±0.02	0.00±0.00	0.14±0.00	0.07	0.15±0.05
2,4DiMePentano	0.02±0.00	0.00±0.00	0.01±0.00	0.03	0.02±0.03
Benceno	0.72±0.32	8.47±0.84	3.00±0.30	0.16	0.95±0.23
Ciclohexano	0.03±0.00	0.00±0.00	0.02±0.00	0.00	0.00±0.00
2Metilhexano	0.23±0.02	0.00±0.00	0.17±0.01	0.06	0.07±0.03
2,3diMePentano	0.09±0.00	0.00±0.00	0.06±0.00	0.04	0.03±0.04
3Metilhexano	0.42±0.02	0.00±0.00	0.31±0.01	0.07	0.10±0.03
2,2,4TMPentano	0.05±0.00	0.60±0.06	0.03±0.00	0.19	0.24±0.12
nHeptano	0.37±0.02	0.00±0.00	0.30±0.02	0.05	0.05±0.04
MCiclohexano	0.09±0.00	0.00±0.00	0.07±0.01	0.04	0.44±0.24
2,3,4triMPentano	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.08	0.13±0.06
Tolueno	40.50±1.63	25.15±2.51	44.68±2.32	77.66	45.75±8.73
2Metilheptano	0.03±0.00	0.00±0.00	0.024±0.01	0.000	0.012±0.02
3Metilheptano	0.02±0.00	0.00±0.00	0.024±0.00	0.000	0.012±0.02
nOctano	0.08±0.00	0.00±0.00	0.075±0.00	0.047	0.014±0.01
Etilbenceno	1.65±0.37	0.83±0.08	2.977±0.07	1.967	2.678±0.77
m,pXileno	5.58±1.15	4.26±0.426	10.55±0.40	6.911	9.691±2.93
3Metiloctano	0.01±0.00	0.00±0.00	0.017±0.00	0.050	0.013±0.02
Estireno	0.20±0.04	2.22±0.222	0.059±0.01	0.058	0.329±0.33
oXileno	1.86±0.39	1.25±0.125	3.737±0.22	1.820	3.261±0.85
nNonano	0.06±0.00	1.47±0.147	0.050±0.00	0.169	0.055±0.05
iPropilbenceno	0.02±0.00	0.00±0.00	0.019±0.00	0.000	0.018±0.02
nPropilbenceno	0.00±0.00	0.00±0.00	0.034±0.00	0.000	0.022±0.04
1,3,5TMBenceno	0.09±0.00	0.00±0.00	0.066±0.02	0.072	0.043±0.08
metaEtiltolueno	0.14±0.00	0.00±0.00	0.121±0.03	0.057	0.030±0.02
1,2,4TMBenceno	0.00±0.00	0.00±0.00	0.000±0.00	0.000	0.000±0.00
nDecano	0.00±0.00	0.00±0.00	0.000±0.00	0.000	0.000±0.00
nUndecano	0.00±0.00	0.00±0.00	0.004±0.00	0.000	0.000±0.00
Total COV ppbC	131930	22073	344752	194115	29327

*No hubo réplica

Se destacan las especies más abundantes

Los materiales utilizados en las pinturas contienen un gran número de compuestos oxigenados que no se consideran en los perfiles, así como de compuestos orgánicos más pesados que no se han caracterizado en este trabajo.

Para la pintura arquitectónica, las emisiones son diferentes si se aplica pintura vinílica o pintura acrílica, principalmente en la composición del tolueno que fue del 40% en la pintura vinílica, mientras que para la aplicación de pintura acrílica fue del 25%; asimismo, las composiciones del 1buteno, 3metilpentano y *n*hexano fueron mayores en el caso de la aplicación de pintura vinílica con 9%, 7.3% y 8% respectivamente que para la aplicación de pintura acrílica en la que las composiciones correspondientes fueron del 4.6%, 2.9% y 3%. En la aplicación de pintura acrílica el 3metil1buteno y el benceno se encontraron en una mucho mayor composición con 10.1% y 8.5% en comparación de la aplicación de pintura vinílica que solamente presentó 0.6% y 0.7% respectivamente, la concentración total de COV es menor que para el caso de la vinílica ya que la aplicación fue al aire libre. Las diferencias en composición pueden atribuirse a la composición del tipo de disolventes utilizados, ya que Reza¹²² y colaboradores publicaron en 1997 las variaciones que hay en los thinners utilizados en México y por ejemplo, en el caso del tolueno, hay disolventes que alcanzan una composición de hasta el 87.5% en peso.

La composición de las emisiones debidas al uso de lacas y barnices en superficies de madera, presenta grandes variaciones para el tolueno. En las muestras tomadas al interior de un edificio en el que se barnizaban muebles de madera, el porcentaje de tolueno fue del 45%, mientras que en las muestras tomadas en el taller de carpintería al aire libre, la composición de este compuesto alcanzó el 77%. El incremento en la composición de tolueno puede deberse a que en el taller había una gran cantidad de recipientes abiertos con diversos disolventes, además de que al mismo tiempo se realizaba la limpieza de brochas y otras herramientas de trabajo.

En cuanto a las concentraciones de hidrocarburos medidas en el interior del edificio, cabe mencionar que una muestra se tomó dentro del cuarto de trabajo y la segunda muestra a 3 metros del lugar y aunque los perfiles de emisión fueron casi los mismos, las concentraciones medidas fueron de 486 ppmC y de 203 ppmC respectivamente, que a su vez son mayores que las encontradas en el sitio al aire libre.

La composición de las emisiones en la aplicación de pintura automotriz fue similar en todos los casos. Las concentraciones promedio en estos sitios fueron de 29 ppmC ya que las muestras se tomaron al aire libre. Los compuestos más abundantes fueron el tolueno con una concentración promedio del 45%, casi un 13% por *m,p* y *o* xileno seguidos por el *isopentano* con un 6.2%, 1buteno con 4.1% y *n*hexano con 4%. Algunas de las desviaciones estándar entre los diferentes sitios son altas, pero esta situación se presenta principalmente en el caso de los compuestos con composiciones muy pequeñas.

En general, los perfiles obtenidos en las distintas formas de aplicación de pintura variaron para muchos compuestos debido a las diferencias en los procesos y en la composición de los materiales utilizados. Sin embargo, el alto porcentaje de tolueno y xilenos fue común en todos los casos, así como la presencia de *n*hexano y algunos

pentanos. En la tabla 3.10 se presenta la composición promedio del thinner utilizado en México, publicada por Reza²², 1997. Cabe mencionar que en dicho estudio se analizaron 34 muestras de thinner y sus resultados fueron distintos entre sí, ya que aunque el tolueno se encontró en todas las muestras, las demás especies no estuvieron presentes en varios casos. Por ejemplo, la acetona solamente estuvo presente el 76% y los xilenos el 59%. En la misma tabla también se presentan algunos de los perfiles publicados en la biblioteca del Speciate⁵⁴ para el recubrimiento arquitectónico, la aplicación de lacas y de pintura automotriz, en los que las composiciones de tolueno y xileno son de alrededor el 45% y 4.5% respectivamente, lo cual no está muy alejado de las obtenidas en este estudio.

Tabla 3.10. Otros estudios de caracterización de especies en % en peso

Especie	Composición promedio de thinners mexicanos ²²	Composición reportada en el SPECIATE ⁵⁴
Acetona	5.2	5.77
Acetato de propilo	2.8	3.33
Aromáticos > C8	3.0	
Benceno	0.3	0.13
Acetato de butilo	1.1	5.05
Butilcelosolve	1.6	0.55
Celosolve	2.0	3.33
Etanol		3.33
Hexano	8.2	0.12
Metanol	4.8	3.33
Metilbutilcetona	1.6	
Metilisobutilcetona	1.8	5.50
Tolueno	59.9	45.37
Xilenos	4.1	4.5
No identificados	1.9	
Alcohol butílico		4.0

3.5 EMISIONES PROVENIENTES DE LAS OPERACIONES DE ASFALTADO

En la tabla 3.11 se muestra el perfil obtenido durante el proceso de asfaltado en avenidas. Se observa que hay emisiones de compuestos de carbono provenientes de la combustión, debido a que la aplanadora que pasaba sobre el asfalto caliente utilizaba diesel como combustible. Las altas proporciones de propano y butano se deben en parte a las emisiones del asfalto, sin embargo una parte proviene del aire ambiente. Los xilenos son las especies más abundantes con casi un 19%, seguidas por un 10.6% de propano y 6.76% de tolueno. Los compuestos pesados como el etilbenceno, el *n*decano y el *n*undecano tienen un porcentaje de 3.7, 2.6 y 3.4% respectivamente.

El perfil de emisiones reportado en el Speciate⁵⁴ es: 25.7% de *isobutano*, 23.15% de *n*butano, 15.7% de metano, 8.10% de isómeros de *n*hexano, 5.9% de buteno, 5.7 de isómeros de pentano y 3.7% de cicloparafinas de 7 carbonos, entre los compuestos más abundantes. Como es posible apreciar, no hay similitud con el perfil reportado en este trabajo.

Tabla 3.11 Perfil de Aplicación de asfalto. %

Especie	Asfalto
Etano	0.50±0.02
Etileno	2.30±0.21
Acetileno	3.24±0.33
Propeno	0.99±0.10
Propano	10.57±0.21
isoButano	2.61±0.06
1Buteno	0.86±0.05
nButano	5.77±0.11
trans2Buteno	0.00±0.00
cis2Buteno	0.00±0.00
3Metil 1Buteno	0.69±0.07
isoPentano	1.74±0.17
1Penteno	0.00±0.01
2Metil 1Buteno	0.28±0.03
nPentano	1.48±0.15
Isopreno	0.00±0.00
trans2Penteno	0.00±0.00
cis2Penteno	0.00±0.00
2Metil 2Buteno	0.00±0.00
MTBE	1.29±0.01
22dimetilbutano	0.22±0.02
CicloPenteno	0.00±0.00
4Me1Penteno	0.00±0.00
2Me1Penteno	0.00±0.00
CicloPentano	0.00±0.00
2Metilpentano	1.40±0.07
3Metilpentano	0.00±0.00
nHexano	2.13±0.21
trans2Hexeno	0.00±0.00
cis2Hexeno	0.00±0.00
Percloroetileno	0.00±0.00
Metilciclopentano	0.32±0.02
24dimetilpentano	0.21±0.03
Benceno	0.69±0.07
Ciclohexano	0.00±0.00
2Metilhexano	0.49±0.05
23diMetilpentano	0.28±0.01
3Metilhexano	0.68±0.07
224TMPentano	1.10±0.06
nHeptano	0.46±0.04
MCiclohexano	0.23±0.01
234TrMPentano	0.50±0.04
Tolueno	6.76±0.02
2Metilheptano	0.20±0.02
3Metilheptano	0.22±0.01
nOctano	0.46±0.04
25DiMHeptano	0.00±0.00
Etilbenceno	3.68±0.39
m/pXileno	14.15±0.53
Estireno	0.26±0.03
oXileno	4.38±0.44
nNonano	1.07±0.11
isoPropilbenceno	0.23±0.01
□Pineno	0.48±0.01
nPropilbenceno	0.46±0.05
135TMBenceno	1.05±0.08
metaEtiltolueno	0.86±0.05
124TMBenceno	1.57±0.02
nDecano	2.58±0.26
nUndecano	3.44±0.34
Total COV ppbC	4802

Tabla 3.12 Perfil de Relleno Sanitario %

Especie	Relleno sanitario
Etano	0.00±0.00
Etileno	0.46±0.05
Acetileno	0.90±0.09
Propeno	0.90±0.04
Propano	4.77±0.48
isoButano	1.31±0.02
1Buteno	0.00±0.00
nButano	3.46±0.35
trans2Buteno	0.00±0.00
cis2Buteno	0.00±0.00
3Metil 1Buteno	0.00±0.00
isoPentano	2.92±0.02
1Penteno	0.00±0.00
2Metil 1Buteno	0.00±0.00
nPentano	1.55±0.16
Isopreno	0.00±0.00
trans2Penteno	0.00±0.00
cis2Penteno	0.00±0.00
2Metil 2Buteno	0.00±0.00
MTBE	0.95±0.09
22dimetilbutano	0.00±0.00
CicloPenteno	0.00±0.00
4Me1Penteno	0.00±0.00
2Me1Penteno	0.00±0.00
CicloPentano	0.00±0.00
2Metilpentano	1.15±0.12
3Metilpentano	0.00±0.00
nHexano	0.95±0.09
trans2Hexeno	0.00±0.00
cis2Hexeno	0.00±0.00
Percloroetileno	0.00±0.00
Metilciclopentano	0.35±0.02
24dimetilpentano	0.00±0.01
Benceno	0.68±0.07
Ciclohexano	0.00±0.00
2Metilhexano	0.48±0.02
23diMetilpentano	0.00±0.00
3Metilhexano	0.67±0.07
224TMPentano	1.00±0.10
nHeptano	0.50±0.02
MCiclohexano	0.00±0.00
234TrMPentano	0.3±0.02
Tolueno	4.28±0.43
2Metilheptano	0.00±0.00
3Metilheptano	0.00±0.00
nOctano	0.38±0.02
25DiMHeptano	0.00±0.00
Etilbenceno	6.92±0.36
m/pXileno	26.48±0.35
Estireno	0.28±0.01
oXileno	9.74±0.97
nNonano	0.57±0.06
isoPropilbenceno	0.00±0.01
□Pineno	0.59±0.06
nPropilbenceno	0.00±0.00
135TMBenceno	0.00±0.00
metaEtiltolueno	0.61±0.01
124TMBenceno	1.07±0.11
nDecano	0.83±0.08
nUndecano	0.40±0.04
Total COV ppbC	1491

Tabla 3.13 Perfil de Desengrase automotriz. %

Especie	Desengrase
Etano	2.90±0.29
Etileno	0.00±0.01
Acetileno	0.00±0.01
Propeno	2.98±0.30
Propano	2.94±0.29
isoButano	0.97±0.10
1Buteno	0.00±0.01
nButano	4.72±0.47
trans2Buteno	0.00±0.01
cis2Buteno	0.00±0.01
3Metil 1Buteno	0.00±0.01
isoPentano	4.62±0.46
1Penteno	0.00±0.00
2Metil 1Buteno	0.00±0.00
nPentano	2.46±0.25
Isopreno	0.00±0.00
trans2Penteno	0.33±0.03
cis2Penteno	0.00±0.00
2Metil 2Buteno	0.39±0.04
MTBE	1.49±0.16
22dimetilbutano	0.56±0.06
CicloPenteno	2.79±0.28
4Me1Penteno	0.00±0.00
2Me1Penteno	0.00±0.00
CicloPentano	0.00±0.00
2Metilpentano	2.66±0.27
3Metilpentano	0.00±0.00
nHexano	2.58±0.26
trans2Hexeno	0.00±0.00
cis2Hexeno	1.54±0.15
Percloroetileno	0.00±0.00
Metilciclopentano	0.88±0.09
24dimetilpentano	0.59±0.06
Benceno	1.49±0.15
Ciclohexano	0.45±0.05
2Metilhexano	1.05±0.10
23diMetilpentano	0.95±0.10
3Metilhexano	1.31±0.13
224TMPentano	4.97±0.50
nHeptano	1.31±0.13
MCiclohexano	0.79±0.08
234TrMPentano	1.93±0.19
Tolueno	6.10±0.61
2Metilheptano	0.47±0.05
3Metilheptano	0.58±0.06
nOctano	0.79±0.08
25DiMHeptano	0.00±0.00
Etilbenceno	2.99±0.30
m/pXileno	5.53±0.55
Estireno	0.00±0.01
oXileno	1.80±0.18
nNonano	1.96±0.20
isoPropilbenceno	0.34±0.03
□Pineno	0.00±0.00
nPropilbenceno	0.00±0.00
135TMBenceno	0.54±0.05
metaEtiltolueno	0.96±0.10
124TMBenceno	1.00±0.10
nDecano	1.94±0.19
nUndecano	0.71±0.07
Total COV ppbC	2797

Se destacan las especies más abundantes

Kitto⁹⁰ y colaboradores, reportan en un estudio de compuestos de emisiones de asfalto realizado en 1997, solamente los siguientes COV: benceno con un porcentaje en

peso de 3.7, tolueno con 1.3, etilbenceno con 1.3, *n*decano 0.6 y *n*undecano 0.7%, que también está bastante alejado de los resultados obtenidos en este estudio. Lo anterior implica que hay diferencias en la mezcla de asfalto aplicada en México y USA.

Cabe mencionar que debido a la alta variedad de asfaltos y ligas que se utilizan en la ZMCM, así como los cambios que se están haciendo, es importante desarrollar un perfil más completo que incluya mediciones en varios sitios, así como la caracterización de compuestos orgánicos más pesados.

3.6 EMISIONES PROVENIENTES DE RELLENOS SANITARIOS

En el capítulo anterior se mencionó que se había realizado el muestreo en dos rellenos sanitarios, el de Bordo Poniente situado al oriente de la ZMCM y el de Prados de la Montaña situado en el oeste. Los resultados de la caracterización de especies en el primer relleno fueron muy variable, debido a que durante el muestreo el viento que tenía una velocidad alta, cambiaba continuamente de dirección y traía en ocasiones los olores de la planta de lixiviados y de la planta de tratamiento de basura y en otras ocasiones los olores del cárcamo de aguas negras de la Ciudad. Como los sitios mencionados también son fuentes de emisión de COV, se decidió no utilizar estas mediciones como perfil representativo. Por el contrario el relleno sanitario de Prados de la Montaña no tiene fuentes de emisión cercanas con excepción de la zona residencial y sus características emisiones fugitivas de gas LP, por lo que se consideró que el perfil formado con dichas mediciones sería más adecuado.

En la tabla 3.12 se presentan las emisiones de esta fuente y se observa que las emisiones de isómeros de xileno son las más abundantes con un 36%, seguidas por las de etilbenceno con un 6.9%, propano con 4.8%, tolueno con 4.28% y *n*butano con 3.5%. La tabla 3.14 presenta las emisiones por grupos funcionales en la que se aprecia que los mayores porcentajes de emisión corresponden a los aromáticos y a los alcanos.

Tabla 3.14 Emisiones en rellenos sanitarios (%)

Grupo	Sitio 1	Sitio 2	Sitio 3	Sitio 4	Sitio 5	Promedio
Aromáticos	45	64	33	71	36	50±17
Halogenados	2	2	2	1	1	2±1
Alcanos	34	23	48	18	42	33±12
Alquenos	7	5	5	4	14	7±4
Acetileno	1	1	3	1	1	1±1
Oxigenados	2	1	2	1	3	2±1
Desconocidos	9	4	7	4	3	6±2
Total	100	100	100	100	100	100

No es fácil comparar estas emisiones con las reportadas por el Speciate⁵⁴, ya que se hace énfasis en el porcentaje del 98.7% de metano y muy poca importancia a los demás compuestos en trazas. Lo anterior limita el uso de dicho perfil ya que el metano no es una especie que pueda ser determinada adecuadamente por el método de

cromatografía de gases con ionización de flama, por lo que los datos ambientales no la reportan. Por otra parte Brosseau y Heitz⁹² hicieron un análisis crítico de los reportes de las especies en traza provenientes de los rellenos sanitarios en el que se reportan altos valores relativos de isómeros de xileno, tolueno, etilbenceno y diclorometano, lo cual es consistente con el presente estudio.

3.7 EMISIONES PROVENIENTES DEL DESENGRASE AUTOMOTRIZ

La composición promedio de las emisiones provenientes de desengrasadoras automotrices varió entre los diferentes locales como se muestra en la tabla 3.13. Los compuestos más abundantes fueron el tolueno, de 6% al 12%, *m* y *p* xilenos, de 1.6% a 7.5%, *n*butano, de 3.7% a 6.5%, *isopentano*, de 4.6 a 9%, *mpentano*, de 2.4% a 3.8% y *n*hexano con composiciones entre 2.2% y 2.9%. Estas emisiones se relacionan con la composición de los destilados de petróleo y las gasolinas utilizadas para el desengrase de los motores y chasis de los vehículos.

La composición de estas emisiones es muy distinta a la reportada por otros autores como Fujita⁴⁰, en la que se destaca el uso de disolventes halogenados que tienen una mayor estabilidad y no son inflamables, reportándose porcentajes del orden del 50%⁴⁰. En México, aunque en el inventario de emisiones de la ZMCM los factores de emisión utilizados consideran ese tipo de disolventes, los resultados muestran que al menos en los cuatro sitios muestreados esto no sucede así. En la tabla 3.15 puede apreciarse que el porcentaje de los compuestos halogenados es muy bajo. Cabe mencionar que entre las emisiones se encuentran algunas relacionadas con productos de la combustión de gasolinas debidas al movimiento de los vehículos al interior de los locales. Las concentraciones promedio en los cuatro establecimientos fueron de 2.3%, 2.8%, 1.75% y 2.78% ppmC respectivamente.

Tabla 3.15. Emisiones por grupo del desengrase automotriz

Grupo	Sitio 1 %	Sitio 2 %	Sitio 3 %	Sitio 4 %
Aromáticos	8.8	6.2	23.5	14.0
Halogenados	0.9	0.8	1.1	1.7
Alcanos	47.4	61.3	42	53.2
Alquenos	10.7	17.4	18.2	15.6
Oxigenados	1.3	1.5	1.4	1.7
Desconocidos	28.1	10.7	10.2	11.5
Total	100	100	100	100

3.8 EMISIONES PROVENIENTES DE LA COCCIÓN DE ALIMENTOS

En la tabla 3.16 se presenta un resumen de los resultados de los 15 muestreos que se llevaron a cabo en la ZMCM en diferentes establecimientos en los que se preparan y expendien alimentos. En forma general se destacan los altos porcentajes de emisión de

compuestos relacionados con el uso del gas LP, propano y butano, los cuales pueden compararse con el perfil de gas LP que se presenta en la misma tabla. Como no se encontraron reportes de la medición de este tipo de fuentes no se hizo comparación alguna.

En las tortillerías las emisiones tuvieron un contenido de propano del 53%, de *n*butano del 24.4% y de *isobutano* del 9.15%. Aunque los compuestos se pueden asociar con el gas LP que era la fuente de cocción, la proporción entre ambos compuestos es distinta a la del gas LP. En este mismo perfil se aprecian emisiones de compuestos de 2 carbonos con un 4% del total, ya que como se mencionó en el capítulo una de las tortillerías estaba frente a una calle transitada, por lo que el perfil utilizado para el CMB será el de la tortillería que estaba en un lugar poco transitado y las emisiones asociadas a fuente vehicular fueron menores al 1%.

En las muestras de los dos restaurantes se tuvo una alta presencia de especies de 2 carbonos, alcanzando hasta un 17% y aunque ambos restaurantes estaban muy cerca de avenidas, el tráfico era muy bajo y las muestras se tomaron muy cerca de la boca de salida de las chimeneas para evitar interferencias. Por ello se piensa que parte de la presencia de etano, etileno y acetileno proviene de la combustión incompleta o del carbón o de la grasa utilizada en la cocina. La proporción de propano fue del 21%, de *n*butano el 14.4% y de *isobutano* del 5%, que se relaciona con el consumo de gas LP que también se utiliza en los restaurantes. También se encontraron, en tres de las muestras, contenidos de proporciones relativamente altas de tolueno, xilenos y benceno y aunque podría ser atribuido a una contaminación por fuente vehicular, también puede deberse a que en la combustión del carbono vegetal haya emisiones de estos compuestos.

En la rosticería se encontró la más alta presencia de compuestos de 2 carbonos con un 28% el cual no puede atribuirse al tráfico ya que fue mínimo por ser domingo. Como aquí no hay presencia de carbón se puede deber a la combustión incompleta de la grasa utilizada en el cocimiento de los pollos. Los contenidos de propano, *n*butano e *isobutano* fueron del 23%, 10% y 3.5% respectivamente, los cuales se relacionan con el perfil de gas LP.

Finalmente en la fritura de carnitas y antojitos las emisiones de propano, *n*butano e *isobutano* tuvieron porcentajes del 30%, 17% y 6%, que al igual que en los demás casos se relaciona con el perfil de gas LP, aunque también con una proporción mayor de *n*butano e *isobutano*, lo cual sugiere que la combustión del propano es más eficiente y queda sin quemar una proporción mayor de butanos. En este caso también se presentó un alto porcentaje de compuestos de 2 carbonos (17%) que difícilmente se pueden atribuir en forma total a la influencia de fuentes vehiculares, aunque sí se detectaron emisiones de *mpentano*, *isopentano*, tolueno y xilenos relacionadas con emisiones vehiculares.

Tabla 3.16. Emisión de COV por cocción de alimentos (%)

Especie	Promedio Tortillerías	Promedio Restaurante	Promedio Rosticería	Promedio Carnitas	Promedio Alimentos	Perfil de gas LP
Etano	0.34±0.47	4.11±2.69	0.77±0.16	1.24±0.25	1.76±1.96	0.98±1.12
Etileno	2.00±2.70	8.04±3.36	5.61±1.82	9.20±3.16	6.97±3.56	0.00±0.00
Acetileno	1.66±2.12	5.21±2.41	21.85±13.14	6.37±3.46	9.56±10.15	0.00±0.00
Suma de C2	3.99±5.29	17.3±5.80	28.23±14.65	16.80±5.86	18.29±11.11	0.98±1.12
Propeno	3.81±3.38	2.77±0.98	2.55±0.29	2.92±0.82	2.90±1.18	0.43±0.29
Propano	52.84±0.28	21.45±10.63	22.89±8.26	30.00±4.27	28.87±12.35	67.66±7.70
isoButano	9.15±3.23	5.0±2.79	3.52±1.19	6.23±0.83	5.59±2.48	12.07±3.75
nButano	24.42±9.14	14.4±7.60	10.25±3.46	16.62±1.86	15.37±6.48	16.30±4.04
trans2Buteno	0.17±0.00	0.20±0.08	0.23±0.07	0.11±0.07	0.17±0.08	0.81±0.44
cis2Buteno	0.10±0.00	0.13±0.06	0.15±0.03	0.10±0.06	0.12±0.05	0.48±0.25
3Metil 1Buteno	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00
isoPentano	1.06±0.00	2.38±0.89	2.45±0.25	2.85±0.24	2.38±0.73	0.14±0.11
1Penteno	0.01±0.01	0.17±0.20	0.07±0.02	0.07±0.05	0.09±0.11	0.00±0.00
2Metil 1Buteno	0.03±0.03	0.14±0.10	0.13±0.11	0.14±0.16	0.13±0.12	0.00±0.00
nPentano	0.23±0.00	0.97±0.56	1.02±0.42	2.93±1.17	1.54±1.26	0.02±0.03
Isopreno	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00
2Metil 2Buteno	0.01±0.01	0.13±0.09	0.13±0.02	0.14±0.05	0.12±0.07	0.00±0.00
MTBE	0.10±0.11	0.56±0.36	0.89±0.28	0.94±0.30	0.71±0.40	0.00±0.00
2,2dimetilbutan	0.03±0.02	0.20±0.12	0.21±0.05	0.21±0.05	0.18±0.09	0.00±0.00
CicloPenteno	0.02±0.02	0.30±0.23	0.21±0.15	0.17±0.10	0.20±0.16	0.00±0.00
4Me1Penteno	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00
2Me1Penteno	0.01±0.00	0.41±0.34	0.08±0.10	0.05±0.04	0.15±0.24	0.00±0.00
CicloPentano	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00
2Metilpentano	0.08±0.08	0.47±0.31	0.62±0.15	0.67±0.26	0.52±0.29	0.00±0.00
3Metilpentano	0.05±0.05	0.40±0.30	0.41±0.08	0.38±0.14	0.35±0.21	0.00±0.00
nHexano	0.09±0.09	0.94±0.69	0.80±0.08	0.85±0.16	0.76±0.43	0.00±0.00
trans2Hexeno	0.00±0.00	0.01±0.02	0.00±0.00	0.01±0.01	0.01±0.01	0.00±0.00
cis2Hexeno	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00
Percloroetileno	0.01±0.01	0.02±0.03	0.00±0.00	0.00±0.00	0.01±0.01	0.00±0.00
MCiclopentano	0.02±0.02	0.01±0.02	0.05±0.06	0.01±0.02	0.02±0.04	0.00±0.00
2,4diMePentano	0.01±0.01	0.06±0.06	0.15±0.05	0.14±0.06	0.10±0.07	0.00±0.00
Benceno	0.26±0.34	3.19±2.22	1.01±0.19	0.70±0.29	1.39±1.55	0.00±0.00
Ciclohexano	0.01±0.02	0.21±0.16	0.26±0.04	0.18±0.06	0.19±0.11	0.00±0.00
2Metilhexano	0.03±0.03	0.14±0.07	0.27±0.02	0.21±0.09	0.18±0.10	0.00±0.00
2,3diMePentano	0.02±0.02	0.09±0.04	0.19±0.06	0.17±0.07	0.13±0.08	0.00±0.00
3Metilhexano	0.04±0.04	0.25±0.11	0.68±0.68	0.44±0.25	0.40±0.41	0.00±0.00
2,2,4TMPentano	0.08±0.09	0.44±0.28	0.76±0.29	0.81±0.41	0.60±0.39	0.00±0.00
nHeptano	0.03±0.03	0.33±0.23	0.53±0.22	1.40±0.69	0.70±0.67	0.00±0.00
MCiclohexano	0.01±0.01	0.01±0.02	0.22±0.22	0.06±0.05	0.08±0.14	0.00±0.00
2,3,4TrMPentano	0.03±0.03	0.1±0.09	0.32±0.13	0±0.15	0.23±0.15	0.00±0.00
Tolueno	0.31±0.35	3.88±2.91	1.69±0.24	1.76±0.53	2.11±1.83	0.00±0.00
3Metilheptano	0.01±0.01	0.02±0.02	0.19±0.16	0.01±0.03	0.06±0.11	0.00±0.00
nOctano	0.01±0.01	0.24±0.16	0.58±0.33	1.34±0.75	0.67±0.68	0.00±0.00
2,5diMHeptano	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00
Etilbenceno	0.05±0.05	0.73±0.61	0.57±0.09	0.51±0.29	0.52±0.39	0.00±0.00
m/pXileno	0.20±0.18	2.74±2.13	2.22±0.53	1.85±1.15	1.97±1.43	0.00±0.00
3Metiloctano	0.01±0.01	0.00±0.01	0.16±0.15	0.01±0.02	0.05±0.10	0.00±0.00
Estireno	0.01±0.01	0.23±0.17	0.20±0.12	0.08±0.10	0.15±0.14	0.00±0.00
oXileno	0.07±0.06	1.09±0.77	0.81±0.17	0.66±0.36	0.74±0.52	0.00±0.00
nNonano	0.01±0.01	0.12±0.06	0.39±0.30	0.10±0.07	0.17±0.20	0.00±0.00
isoPropilbenceno	0.00±0.00	0.00±0.00	0.07±0.08	0.01±0.02	0.02±0.05	0.00±0.00
nPineno	0.04±0.04	0.37±0.27	0.58±0.09	0.28±0.09	0.35±0.22	0.00±0.00
nPropilbenceno	0.01±0.01	0.06±0.06	0.12±0.03	0.06±0.05	0.07±0.06	0.00±0.00
1,3,5TMBenceno	0.01±0.02	0.07±0.07	0.26±0.11	0.06±0.06	0.11±0.12	0.00±0.00
metaEtiltolueno	0.03±0.03	0.18±0.12	0.35±0.10	0.15±0.05	0.20±0.13	0.00±0.00
1,2,4TMBenceno	0.01±0.01	0.12±0.06	0.22±0.12	0.06±0.05	0.11±0.11	0.00±0.00
nDecano	0.00±0.01	0.00±0.01	0.01±0.03	0.01±0.02	0.01±0.02	0.00±0.00
nUndecano	0.01±0.01	0.06±0.06	0.14±0.04	0.05±0.05	0.07±0.06	0.00±0.00
Total COV ppbC	164602±133809	16421±14877	10776±6669	7543±3240	31714±65286	

3.9 DISCUSIÓN DE LOS PERFILES DE EMISIÓN OBTENIDOS

En general, los perfiles obtenidos para cada fuente tienen diferencias que los hacen factibles de ser aplicados como huellas digitales en el modelo CMB. En la figura 3.5 se presenta una comparación de algunos de los compuestos más abundantes en todos los perfiles obtenidos. La fracción nombrada como otros, corresponde a los compuestos identificados que no están representados en la figura y la fracción denominada como desconocidos corresponde a aquellos compuestos no identificados en los cromatogramas. En la figura 3.6 se normalizan al 100% los compuestos más abundantes, de forma que resulta más sencillo realizar la comparación aunque hay una pequeña variación en las proporciones. Los perfiles obtenidos nos permiten reconocer cuáles son las especies de COV que emite cada fuente, relacionarlas con su reactividad en cuanto a la producción de ozono y establecer medidas de control.

En las figuras 3.5 y 3.6 se observan claramente las diferencias y similitudes en los perfiles. Por ejemplo, los perfiles obtenidos para los estudios en túneles, cruceros y diesel son muy parecidos. La diferencia más apreciable entre las emisiones de túnel 1992 y 1996/1998 es la cantidad de aromáticos y de parafinas ramificadas como el 224-trimetilpentano, lo cual concuerda con el aumento de dichos compuestos en las gasolinas. El aumento del 224-trimetilpentano en el túnel de 1998 es significativo al igual que el aumento de dicho compuesto en la gasolina Premium. Lo anterior concuerda con las diferencias en abundancia de los compuestos mencionados en las gasolinas, ya que en 1992 se utilizaba casi totalmente gasolina Nova, en 1996 había crecido en forma considerable el consumo de gasolina Magna sin y para 1998 se consumía solamente gasolina Magna sin y un poco de Premium. El perfil de emisiones evaporativas tiene una mayor proporción de isopentano y de MTBE más alta que el de las emisiones de escape e incluso que las de las gasolinas. El perfil de desengrase se parece a los vehiculares, aunque no hay presencia de acetileno y en compuestos menos abundantes las proporciones son distintas.

Los perfiles de asfalto y relleno sanitario son similares en el sentido de que en ambos casos los xilenos son los compuestos más abundantes, aunque sus proporciones son muy diferentes, independientemente de las variaciones en los compuestos menos abundantes.

Los perfiles obtenidos en establecimientos que utilizan disolventes, también tienen diferencias dependiendo del tipo de disolventes utilizados como materia prima. Los perfiles de los dos tipos de procesos en tintorerías son completamente diferentes. Los perfiles de aplicación de pinturas y barnices, presentan algunas diferencias en compuestos con baja proporción, pero son similares entre sí en lo que respecta a los compuestos más abundantes. Los perfiles de offset y serigrafía tienen los mismos compuestos, pero son diferentes entre sí en cuanto a las proporciones. Ambos son similares a los perfiles de pinturas y barnices, pero se diferencian en la presencia de MTBE.

En cuanto a los perfiles obtenidos en la preparación de alimentos, en las figuras 3.5 y 3.6 se aprecia claramente la relación con el perfil de gas LP aunque es notorio que la proporción entre propano y butano es diferente a la de la fuente original, es decir, la combustión de propano parece ser más eficiente, ya que la abundancia de dicho compuesto disminuye. El perfil de tortillería es el único que tiene una proporción muy baja de etileno y acetileno, lo cual parece indicar que durante la cocción en restaurantes, pollos y carnitas hay emisión de compuestos de dos carbonos que son producto de la combustión de grasas.

En general puede concluirse que a pesar de similitudes entre algunos de los perfiles, las composiciones características de ciertos compuestos son lo suficientemente distintas como para relacionar cada uno de los perfiles con su fuente, por lo que darán una mejor aproximación en la estimación de las contribuciones de cada fuente a la presencia de COV atmosféricos que si se utilizaran perfiles de emisión obtenidos en otros países.

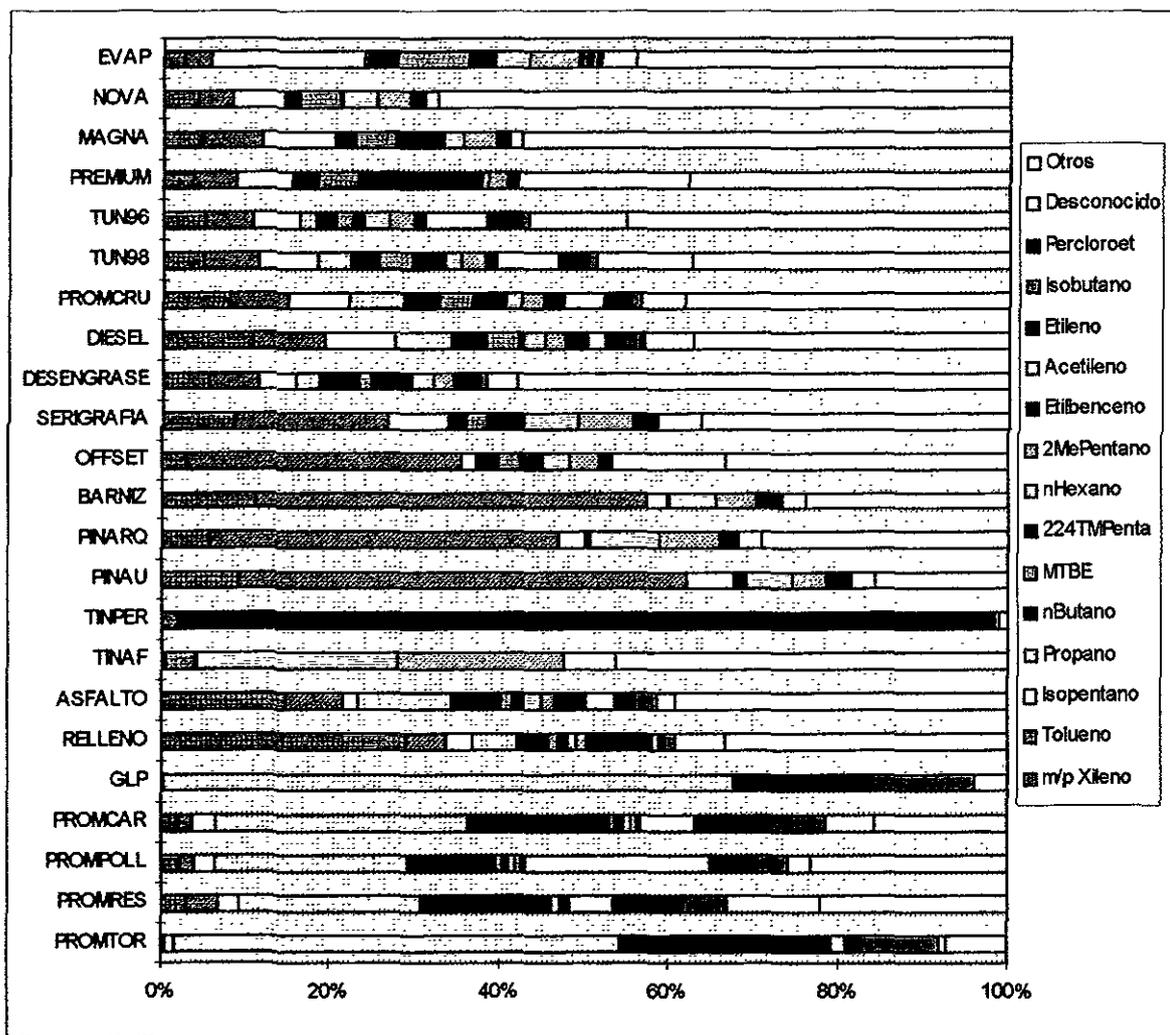


Figura 3.5 Comparación de todos los perfiles de emisión obtenidos

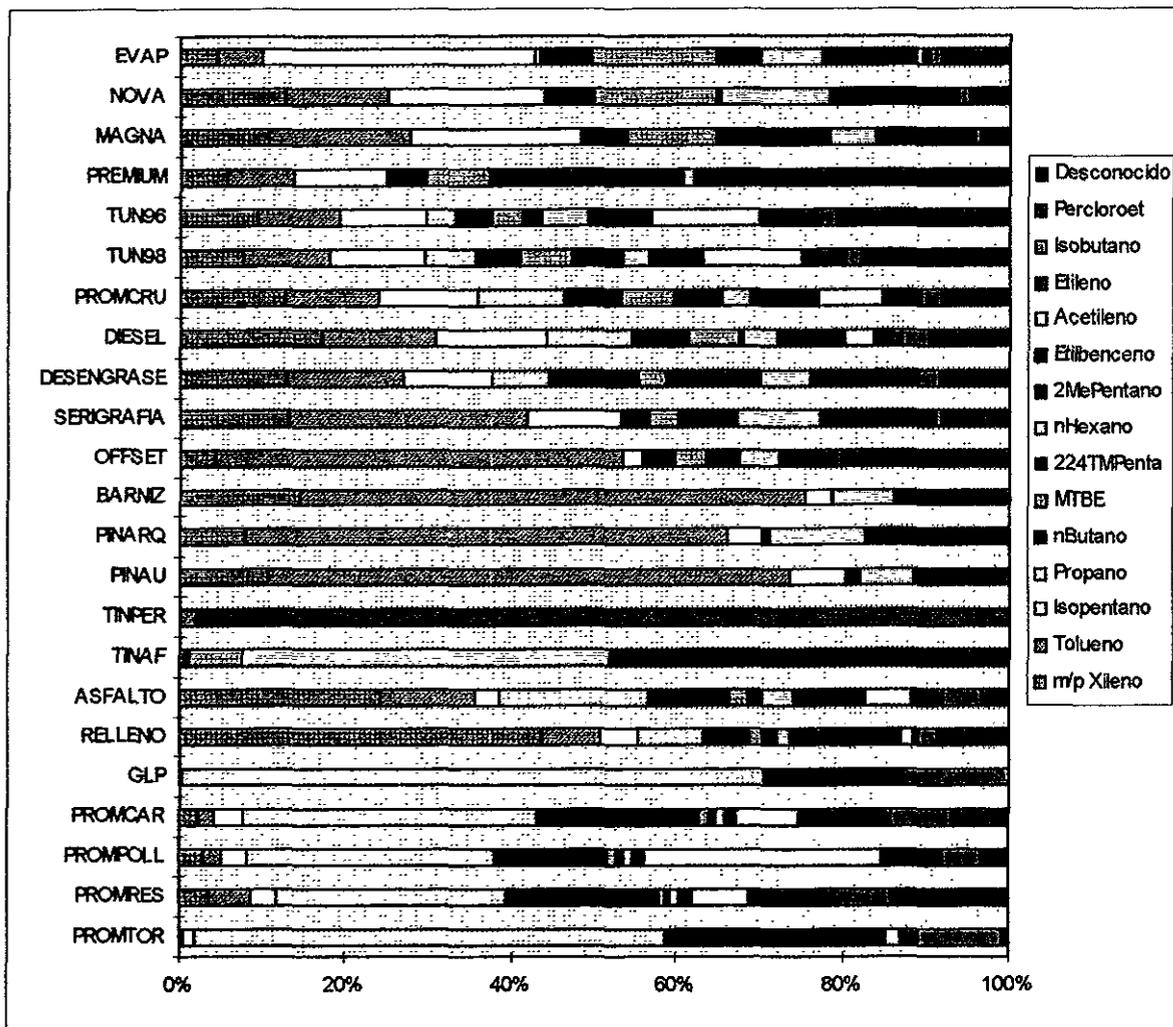


Figura 3.6 Comparación de los perfiles de emisión normalizando a 100% los compuestos más abundantes

4. APLICACIÓN DEL MODELO CMB EN LA ZMCM

En este capítulo se hace un resumen de las bases técnicas del modelo CMB, los requerimientos de entrada del modelo, sus limitaciones, ventajas y desventajas. Se describe la estructura de los archivos de entrada y de salida que se prepararon e incluyeron para correr el modelo, y se presenta el protocolo de aplicación y validación del CMB, incluyendo la selección de perfiles representativos y especies de ajuste.

Como se mencionó en el primer capítulo, el modelo CMB, más que reemplazar otros análisis de datos y métodos de modelación, es un complemento. El modelo explica las observaciones, pero no predice lo que pueda ocurrir en el futuro en el caso de que se instalen nuevas fuentes, ni tampoco calcula el incremento o decremento de especies químicas en la calidad del aire, asociados a los parámetros de dispersión de los contaminantes (patrón de viento, temperatura, volumen de emisiones, etc.). El CMB puede utilizarse para estimar impactos futuros o analizar estrategias de control si no hay cambios en la meteorología y si se suponen constantes las características espaciales y temporales de las emisiones.

El CMB necesita especies con abundancias distintas en los diferentes tipos de fuentes y que las abundancias sean semejantes dentro de una categoría de fuente. La semejanza de las abundancias de especies es más importante que la singularidad para la cuantificación de las fuentes. Las especies que son únicas para un tipo de fuente son útiles para identificar cuales fuentes incluir en el CMB.

4.1 SOLUCIÓN A LAS ECUACIONES DEL MODELO CMB

Como se mencionó anteriormente, el protocolo de aplicación del modelo CMB implica la solución de la ecuación 4.1:

$$C_i = \sum_{j=1}^J F_{ij} \cdot S_j \quad \text{Ecuación 4.1}$$

En donde:

i = especie; j = fuente de emisión

C_i = vector que contiene las concentraciones atmosféricas

F_{ij} = es una matriz $i \times j$ que contiene los perfiles de las especies de cada posible fuente

S_j = es la contribución estimada de cada una de las j fuentes

La solución de esta ecuación por varianza efectiva se deriva minimizando las sumas de los cuadrados de las diferencias entre los valores medidos y los calculados de C_i y F_{ij} ,¹²⁴. La solución del algoritmo es por un procedimiento iterativo que calcula

una nueva serie de valores de S_j , basadas en una serie de S_j previamente estimada. Esto se lleva a cabo, siguiendo las etapas de una notación matricial.

Las etapas que se siguen al desarrollar la matriz son las siguientes:

1.- La estimación inicial de las contribuciones de las fuentes es igual a cero.

$$S_j^{k=0} = 0 \quad j = 1, \dots, J \quad \text{Ecuación 4.2}$$

En donde: $S_j = (S_1, \dots, S_j)^T$, un vector columna con S_j como la j -ésima fuente

El superíndice k se utiliza para designar el valor de una variable a la k -ésima iteración.

2.- Se calculan los componentes de la diagonal de la matriz de varianza efectiva, V_e . Todos los componentes fuera de la diagonal de esta matriz son iguales a cero.

$$V_e^k = \sigma_{C_i}^2 - \sigma(S_j^k)^2 \cdot \sigma_{F_{ij}} \quad \text{Ecuación 4.3}$$

En donde: V_e = Matriz diagonal de varianza efectiva

σ_{C_i} = Precisión de una desviación estándar de las mediciones de C_i

$\sigma_{F_{ij}}$ = Precisión de una desviación estándar de las mediciones de F_{ij}

3.- Se calculan los valores de $k+1$ de S_j .

$$S_j^{k+1} = (F^T (V_e^k)^{-1} F^T) (V_e^k)^{-1} C_i \quad \text{Ecuación 4.4}$$

En donde: F = Es una matriz $i \times j$ de F_{ij} , la matriz de composición de fuente

$C_i = (C_1, \dots, C_i)^T$, un vector columna con C_i como el i -ésimo componente

4.- Se prueba la iteración $(k+1)$ -ésima del valor de S_j contra la k -ésima iteración. Si hay una diferencia mayor de 1%, se continua con la siguiente iteración. Si todas las diferencias son menores de 1%, entonces termina el algoritmo.

$$\text{Si } \frac{|S_j^{k+1} - S_j^k|}{S_j^{k+1}} > 0.01 \quad \text{vaya al paso 2}$$

$$\text{Si } \frac{|S_j^{k+1} - S_j^k|}{S_j^{k+1}} \leq 0.01 \quad \text{vaya al paso 5}$$

5.- Se asigna la $(k + 1)$ -ésima iteración de la j -ésima fuente S_j y σ_{S_j} . Todos los demás cálculos se realizan con estos valores.

$$\sigma_{s_j} = [(F^T (V_e^{k+1})^{-1} F)_{jj}]^{-1/2} \quad j = 1, \dots, J \quad \text{Ecuación 4.5}$$

La solución del algoritmo por varianza efectiva es muy general, y la reduce a otras soluciones, con las siguientes modificaciones:

1. Cuando se establece σ_{Fij} igual a cero la solución de las ecuaciones se reduce a una solución ordinaria por mínimos cuadrados ponderados.
2. Cuando se establece σ_{Fij} igual a un valor constante, la solución se reduce a una solución de mínimos cuadrados no ponderados.
3. Cuando el número del perfil de fuentes es igual al número de especies ($I=J$) y si las especies seleccionadas están presentes una sola vez en un perfil de fuente exclusivo, la solución se reduce a una solución de especies "trazadoras".

Watson³¹ encontró que fuentes individuales con perfiles similares producen valores irreales si se incluyen en el mismo balance de masa químico. Henry¹²⁵ propuso un método cuantitativo para identificar las interferencias entre las composiciones de las fuentes similares, que se conoce como un método de "colinearidad". Este método se basa en una descomposición única de valores, que se define como un espacio estimable dentro del cual las fuentes tienden a reducirse. Las fuentes que no caen dentro de este espacio son colineales o demasiado parecidas para ser resueltas.

El método de descomposición singular de valores, propone que las combinaciones de las contribuciones de las fuentes resultantes a partir de las composiciones de las fuentes colineales podrían ser más representativas que las sumas de las contribuciones de estas fuentes.

Las ecuaciones para realizar estos cálculos son:

$$1. \quad \chi^2 = \frac{1}{I-J} \sum_{i=1}^I [(C_i - \sum_{j=1}^J F_{ij} \cdot S_j)^2 / V_e] \quad \text{Ecuación 4.6}$$

χ^2 cuadrada reducida

$$2. \quad \text{Porcentaje de masa} = 100 (\sum_{j=1}^J S_j) / C_i \quad \text{Ecuación 4.7}$$

C_i = masa total medida

$$3. \quad R^2 = 1 - [(I - J) \chi^2] / [\sum_{i=1}^I C_i^2 / V_e] \quad \text{Ecuación 4.8}$$

R^2 cuadrada

R^2 , tiene un intervalo de 0 - 1. Un valor de 1 o menor se considera buen valor.

χ^2 tiene un intervalo de 0 - 4. Un valor de cero es un valor ideal.

4.2 SUPOSICIONES DEL MODELO CMB

- 1) Las composiciones de las emisiones de las fuentes son constantes durante el período de muestreo
- 2) Todas las fuentes con un potencial significativo para contribuir al receptor se han identificado y se han caracterizado sus emisiones
- 3) El número de fuentes o categorías de fuentes es menor o igual que el número de especies
- 4) Los perfiles de las fuentes son linealmente independientes unos de otros
- 5) Las especies químicas deben estar por encima de los mínimos detectables en ambientes urbanos
- 6) Las especies químicas no deben reaccionar unas con otras (pueden sumarse linealmente).
- 7) Las incertidumbres son aleatorias, sin correlación y tienen una distribución normal.

El grado con el cual se cumplen estas suposiciones en una aplicación, depende en gran medida de las propiedades de las partículas y gases que se miden en la fuente y el receptor. Afortunadamente, el modelo CMB puede tolerar desviaciones razonables de estas suposiciones, aunque estas desviaciones incrementan las incertidumbres en las estimaciones de las contribuciones de las fuentes.

Para utilizar el modelo CMB se requiere la preparación de una base de datos que contenga la información de las especies ambientales, una base de datos de perfiles que contenga las mismas especies, una base de datos que identifique los datos ambientales, una base de datos que identifique los perfiles y una base de datos que enlace las cuatro bases anteriores y que será la que el modelo podrá correr.

4.3 BASES DE DATOS DE ENTRADA AL MODELO

4.3.1 Bases de datos ambientales

Como se explicó anteriormente, para el uso de los modelos de receptor es indispensable contar con una base de datos ambientales lo más extensa y exacta posible. Para la realización de este trabajo se utilizaron los datos ambientales obtenidos en la campaña de IMADA 1997, como se mencionó en el primer capítulo. Se prepararon cuatro bases de datos: una para los datos de los muestreos en Pedregal, una para los datos de Xalostoc y dos para los datos de Merced, una con los datos de muestras matutinas y otra con los datos de las muestras vespertinas.

La preparación de las bases de datos mencionadas es una operación muy laboriosa y debe hacerse con un protocolo específico ya que cualquier error en las mismas impide que el modelo funcione correctamente. Las bases de datos ambientales se preparan en una hoja de cálculo que contiene: sitio de muestreo y fecha (Code), tamaño de las especies (Size), composición de cada una de las especies (C1 ... C62) y el parámetro de incertidumbre correspondiente a cada una de las concentraciones (D1 ... D62). Los datos requieren de un formato específico para poder aplicar el modelo, es decir, espacios de campo definidos.

4.3.1.1 Cálculo de incertidumbre en los datos ambientales

Cada especie proporciona información que ayuda al modelo a obtener el mejor ajuste y la mejor distribución de la contribución de las fuentes. Es importante que los valores para todas las especies estén presentes en los perfiles y en los datos del receptor, utilizados para el ajuste. Si no está presente una especie en la muestra, se debe asignar el valor de cero con una desviación estándar igual a los límites de detección analíticos.

El valor del diagnóstico proporcionado por el CMB no tendría mucho significado sin una definición adecuada y exacta de las incertidumbres en las mediciones de los datos, por lo que se deben revisar las incertidumbres asignadas a las mediciones que se van a utilizar en el modelo para asegurarse de que son estimados reales. Las incertidumbres también se deben proporcionar como parte del proceso de medición. Las mediciones típicas de incertidumbres están en el orden de ± 5 a 20%, siendo unas especies más inciertas que otras debido a las interferencias analíticas y su proximidad a los límites de detección. Si se subestima alguna incertidumbre o no se especifica, entonces estos valores imprecisos tendrán una influencia excesiva sobre la contribución de la fuente.

Fujita⁴⁰ y colaboradores han utilizado la siguiente expresión para el cálculo de las incertidumbres de cada especie:

$$\Delta C_i(\text{ppbC}) = [\text{LMD}^2 * (0.1 * C_i)^2]^{1/2}$$

Donde: C_i = concentración ambiental medida de la especie i .

LMD:=Límite mínimo de detección en el análisis cromatográfico, que se asumió de 0.2

Este método para calcular la incertidumbre se utiliza en lugar de la desviación estándar del promedio, porque de usarse este último, algunas especies en bajas concentraciones podrían tener una ponderación mayor que especies que se encuentran en altas concentraciones. En realidad el valor de 0.2 se está utilizando como un valor por omisión para el límite de detección en cromatografía de gases; de ese modo los valores cercanos a dicho valor tendrán una incertidumbre más alta y tendrán una ponderación menor en el cálculo de las contribuciones.

4.3.2 Bases de datos de los perfiles de fuentes

Las bases de datos de los perfiles de emisión son semejantes a la de datos ambientales, pero en lugar de el sitio de muestreo y la fecha se da la identificación de la fuente (Name). Se preparó una base de datos para todos los perfiles de las fuentes. En esta base se incluyeron todos los perfiles de emisión de las fuentes que se determinaron en la ZMCM, además del de gas LP, el de emisiones biogénicas y uno denominado como "otros", con el fin de representar fuentes no identificadas.

Para el perfil de emisiones biogénicas, se supuso que el compuesto denominado "isopreno" constituye el 100% del perfil de este tipo de emisiones. La razón principal es que no se ha determinado un perfil detallado que contenga todas las especies emitidas por plantas y árboles y esta suposición ha sido hecha por otros autores como Fujita⁴⁰. Es claro que esta suposición puede limitar el resultado de la contribución de esta fuente, por otra parte el isopreno es sumamente reactivo en la atmósfera y no cumple la suposición de residencia del modelo CMB, sin embargo se consideró importante incluirlo para tener una primera aproximación de la contribución de estas emisiones.

En lo que se refiere al perfil de "otros", se encuentra en forma de un sólo componente denominado "unid", la suma de todas las fracciones de compuestos no identificados en la corrida cromatográfica, incluyendo aquellas parcialmente identificados como es el caso de isómeros genéricos (Parafina C9, olefina C8, etc.). Es importante mencionar que hay la posibilidad de que el tipo de compuestos no identificados en los perfiles y en los datos ambientales no sea el mismo, lo cual agregaría una incertidumbre en la estimación de las contribuciones.

Cabe mencionar que aunque todos los perfiles se incluyeron en la base de datos, para cada corrida se seleccionaban diferentes perfiles. De este modo se hizo una comparación de las emisiones vehiculares cuando se utilizaba el perfil de túnel, el de cruceo o el de diesel.

4.3.2.1 Incertidumbre en los perfiles de las fuentes

Dado que el modelo utiliza la información que proporcionan todas las especies incluidas en el ajuste, la sub-estimación de una especie en particular, incluso de aquellas denominadas trazadoras, pueden no afectar apreciablemente el estimado de la contribución de la fuente. Esto es cierto, si a estas especies se les ha asignado una incertidumbre que refleje su variabilidad. Cuando estas incertidumbres son estimadas adecuadamente, otras especies menos variables influirán de manera notable sobre los estimados de las contribuciones de las fuentes.

La calidad de las mediciones químicas (elementos o especies), usadas en los perfiles de fuentes, además de ser exactas y precisas¹⁰⁸, deben representar el intervalo

de variabilidad esperada de un número de emisores individuales en la misma categoría de fuentes. Algunas fuentes tienen emisiones que son químicamente similares o consistentes con el tiempo, esto es, aunque la magnitud absoluta de las emisiones puede variar, la composición relativa de varias de esas especies medidas presentes en una fuente puede ser lo suficientemente estable. Por lo tanto, la química de algunas especies puede ser variable si cambian las condiciones de operación de la fuente, por ejemplo por el uso de diferentes combustibles. Esta variabilidad se refleja en las incertidumbres que se asignan a cada especie química en los perfiles, ya que en la mayoría de los casos se utilizaron las desviaciones estándar de los promedios obtenidos en los muestreos. En los casos en que no se tuvieron datos de desviación estándar, (cuando alguna muestra se eliminó y no se tenía valor de desviación estándar), se utilizó el criterio de Fujita⁴⁰ de asignar un valor por omisión, que en este caso fue del 15% para aquellos valores mayores al porcentaje mínimo detectable del 0.2%, mientras que para valores menores, se estimó la incertidumbre de la misma manera que en las concentraciones ambientales, solamente que utilizando porcentajes en lugar de concentraciones absolutas.

4.3.3 Datos meteorológicos

Los modelos de dispersión, usualmente requieren como datos de entrada parámetros meteorológicos tales como velocidad y dirección de viento, temperatura y humedad, ya que son capaces de calcular en forma horaria, diaria u otra unidad de tiempo, el impacto de una fuente por medio de la determinación de las trayectorias inferiores y superiores del viento. Los modelos de receptor, a diferencia de los modelos de dispersión, no requieren los parámetros meteorológicos como datos de entrada. Sin embargo, es importante en la medida de lo posible registrar los datos mencionados, ya que durante el análisis de resultados, la variación en la contribución de las fuentes o la concentración de alguna especie entre los diferentes días modelados, puede ser explicada por la variación de la velocidad y dirección del viento y las diferencias entre distintas épocas del año pueden explicarse por la variación de la humedad y la temperatura, de manera que si se tienen series de datos atípicos en la zona, es posible analizar detalladamente la situación meteorológica y decidir si deben ser eliminados del análisis en el CMB.

La dirección y velocidad del viento son los parámetros meteorológicos más importantes en un estudio de calidad del aire, ya que definen las condiciones del transporte de los contaminantes. Cuando se utilizan, es muy importante evaluar su representatividad en la escala espacial, ya que estos parámetros pueden cambiar drásticamente de lugar en lugar, especialmente en la vertical o en áreas con topografía variada. Los datos pueden no ser representativos en ciudades o zonas industriales en donde debido a la presencia de edificios, se induce una canalización y una disminución de la velocidad del viento. Los parámetros de temperatura, precipitación y humedad, pueden también afectar la realización de reacciones fotoquímicas.

Fast y Zhong¹²⁶ realizaron un trabajo sobre los factores meteorológicos presentes en los días de muestreo de la campaña IMADA 1997, ya que como parte de esta campaña se hizo una serie de mediciones meteorológicas en la ZMCM. Emplearon un modelo de mesoescala para explicar las características de la capa límite y la circulación local y regional de la ZMCM y sus alrededores.

En dicho estudio se concluye que la circulación de los contaminantes es sumamente compleja y que no hay evidencias de acumulación de contaminantes del día anterior y se presentan los patrones de viento en las estaciones circundantes de la ZMCM de algunos de los días de muestreo de la campaña IMADA. Este estudio es de gran relevancia para entender los patrones de transporte de los contaminantes, sin embargo para el caso específico de modelos de receptor no hay una información precisa que pueda relacionarse con los resultados del presente estudio.

El registro de los datos meteorológicos debe realizarse lo más cerca posible a las fuentes de emisión, así como al sitio de muestreo de datos ambientales, en el caso del presente estudio se recurrió a los datos meteorológicos reportados por la RAMA en las estaciones Merced, Pedregal y Xalostoc.

En las figuras 4.1 y 4.2 se presentan las rosas de viento durante las horas de muestreo tanto matutinos (5:00-12:00), como vespertinos (12:00-18:00) en la estación Merced. En ellas es posible observar que no hay un patrón constante de velocidad del viento ni durante la mañana ni durante la tarde; sin embargo, sí es posible apreciar que durante la tarde la velocidad promedio del viento fue mayor que en la mañana, lo cual favorece la dispersión de contaminantes. El mismo comportamiento se encontró en los sitios Pedregal y la Merced. Aunque el modelo CMB no utiliza estos datos, podrían ser de utilidad en el caso que una vez realizadas las corridas se encontraran algunos resultados que tuvieran correlaciones con la dirección del viento.

4.3.4 Selección de las especies de ajuste

Un prerrequisito para el uso del modelo CMB es que las proporciones relativas de las especies químicas cambien muy poco entre la fuente y el receptor. Para la mayoría de los compuestos orgánicos emitidos de fuentes biogénicas y antropogénicas la reacción con el radical hidroxilo es el único proceso de remoción de estas especies y los tiempos de residencia típicos, pueden estimarse de las constantes de velocidad reportadas por Atkinson⁸ para la reacción del radical hidroxilo con varios compuestos orgánicos. Los tiempos de vida en el verano para atmósferas altamente reactivas es de 5 días para el acetileno, 5 h a 4 días para los alcanos, 4 días para el benceno y 9 h para el tolueno. Estos tiempos de vida son comparables con los tiempos típicos de residencia de la masa de aire calculadas de 1 a 2 días calculados para la ZMCM¹²⁷, por lo que las especies mencionadas son apropiadas para el ajuste al aplicar el CMB. Asimismo, se seleccionaron otras especies con tiempos de residencia similares.

Figura 4.1 Rosas de viento durante los muestreos matutinos en la Merced

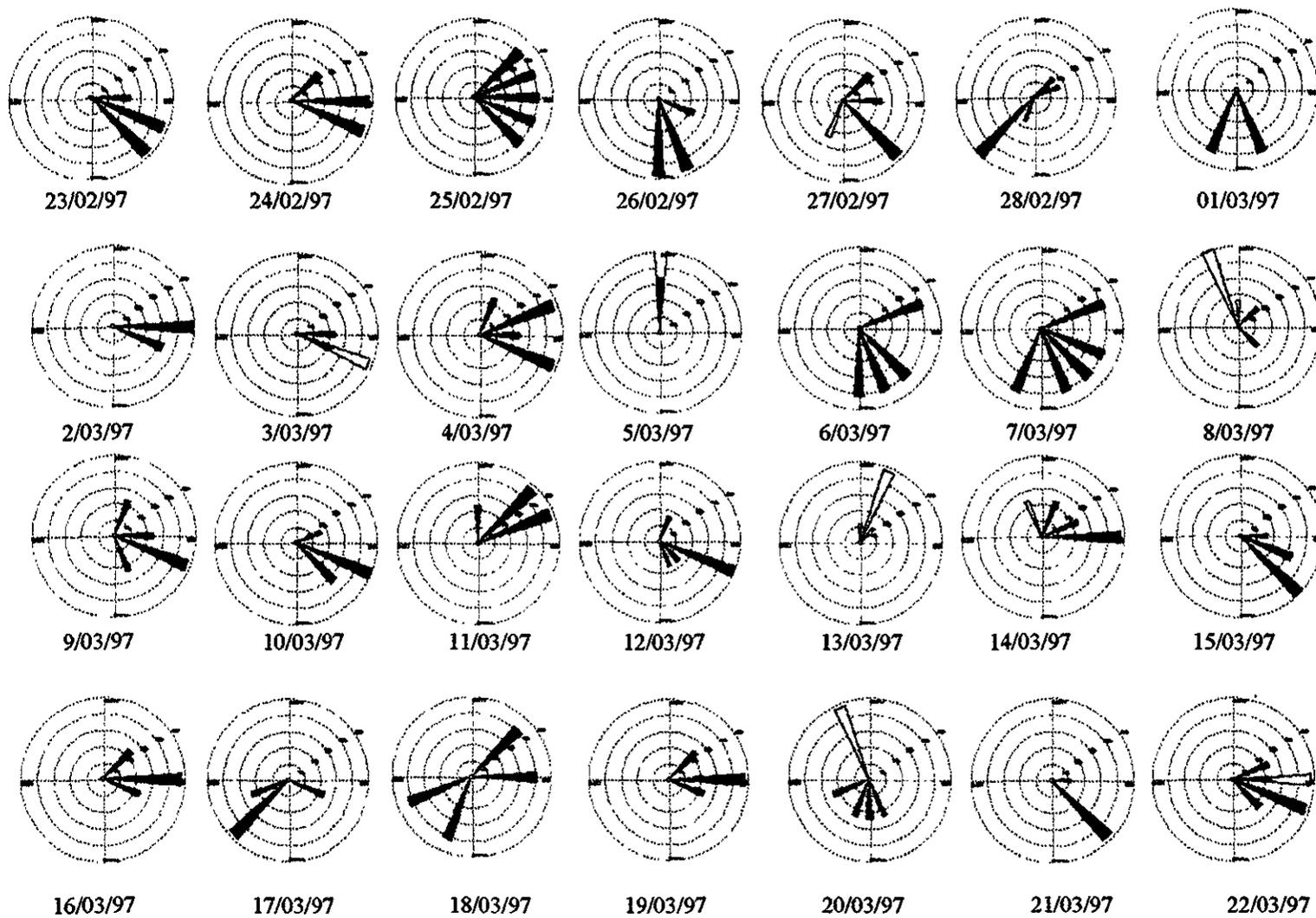
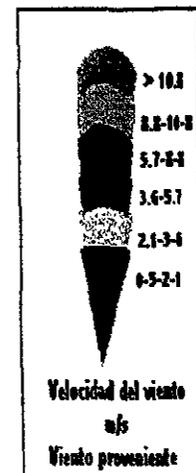
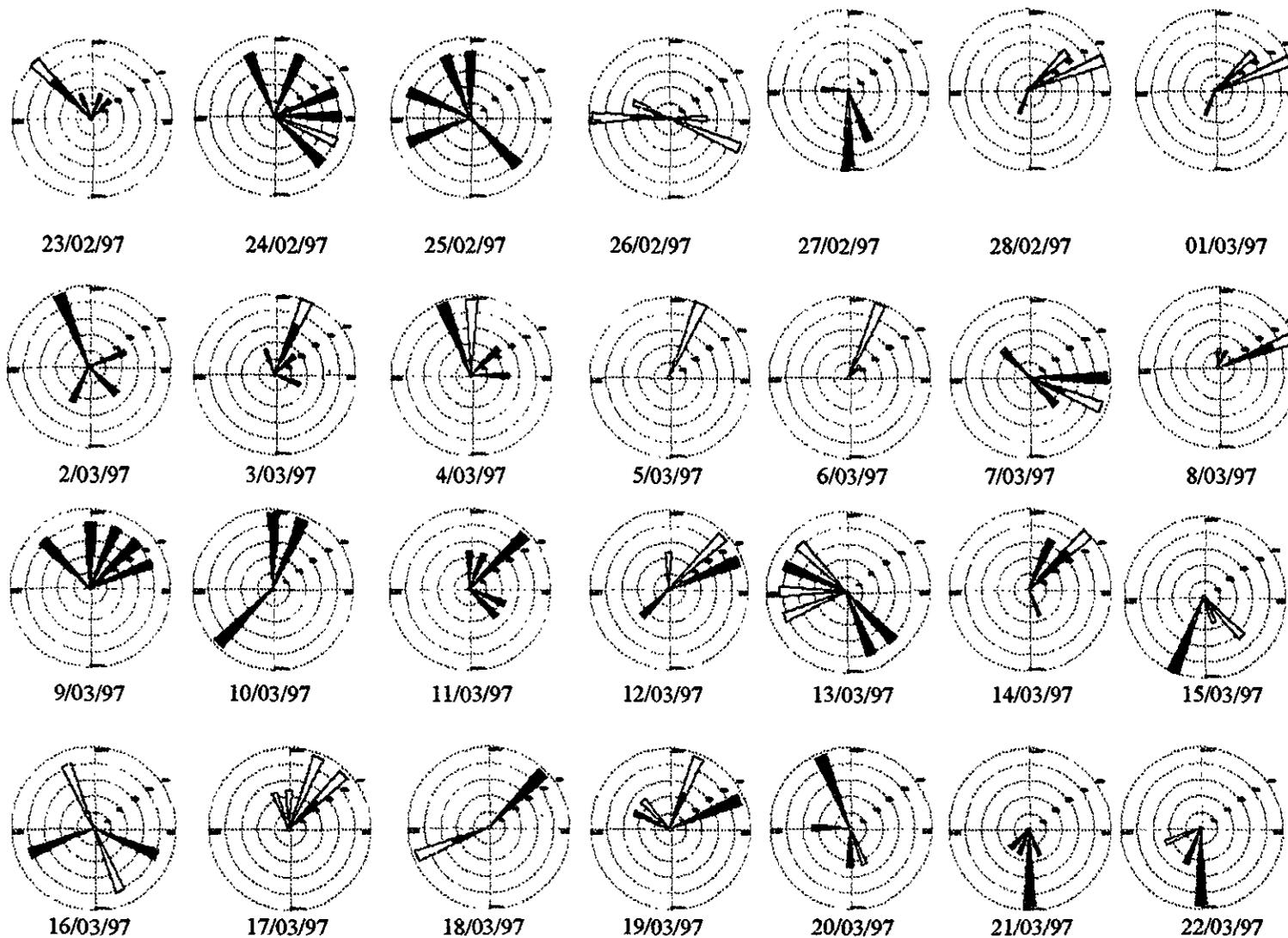


Figura 4.2 Rosas de viento durante los muestreos vespertinos en la Merced



Las especies que se usaron para el ajuste se designan con un asterisco en la tabla 4.2. Estas especies son los principales componentes en todas las muestras ambientales y tienen tiempos de vida iguales o mayores al tolueno (con excepción del isopreno). Las especies más reactivas, las cuales no están marcadas con asterisco, no se utilizaron para calcular la contribución de las fuentes, pero se dejaron en el modelo como "especies flotantes" ya que la comparación de los valores calculados y medidos para estas especies es parte del proceso de validación del modelo.

Tabla 4.2 Especies de ajuste utilizadas en el modelo CMB

*Etano	*MTBE	*2Metilheptano
Etileno	*2 <i>D</i> metilbutano	*3Metilheptano
*Acetileno	CicloPenteno	225TMetilhexano
Propeno	4Metil1Penteno	* <i>n</i> Octano
*Propano	2Metil1Penteno	Etilbenceno
* <i>iso</i> Butano	*CicloPentano	<i>m/p</i> Xileno
1Buteno	Percloroetileno	3Metiloctano
* <i>n</i> Butano	*Metiliclopentano	Estireno
<i>trans</i> 2Buteno	*24 <i>D</i> metilpentano	<i>o</i> Xileno
<i>cis</i> 2Buteno	*Benceno	<i>n</i> Nonano
3Metil 1Buteno	*Ciclohexano	<i>iso</i> Propilbenceno
* <i>iso</i> Pentano	*2Metilhexano	<i>n</i> Propilbenceno
1Penteno	*23 <i>D</i> MePentano	135TMBenceno
2Metil 1Buteno	*3Metilhexano	<i>meta</i> Etiltolueno
* <i>n</i> Pentano	224 <i>Tri</i> metilpentano	124 <i>Tri</i> MBenceno
*Isopreno	* <i>n</i> Heptano	* <i>n</i> Decano
<i>trans</i> 2Penteno	*Metilciclohexano	* <i>n</i> Undecano
<i>cis</i> 2Penteno	234 <i>Tri</i> metilpentano	otros
2Metil 2Buteno	*Tolueno	

*Especies de ajuste

4.4 SALIDAS DEL MODELO

Como resultado de la aplicación del CMB, el modelo proporciona tres salidas primarias, que son:

1. La estimación de la contribución de las fuentes o categorías de fuentes, SCE, por sus siglas en inglés
2. Los errores estándar de las contribuciones (STDERR) asociados a cada categoría de fuente, los cuales deben ser menores a las estimaciones de contribución de las fuentes
3. Las concentraciones calculadas de las especies utilizadas en el ajuste (CALC)

El modelo obtiene los estimados haciendo un ajuste de varianza efectiva y mínimos cuadrados ponderados entre las composiciones químicas de las muestras ambientales y la composición de las fuentes.

4.4.1 Parámetros estadísticos

Los parámetros estadísticos se utilizan para evaluar el cálculo de las concentraciones de las especies de "ajuste". Estos parámetros son:

1. porcentaje de masa total explicada por el ajuste
2. R^2
3. (X^2)
4. estadística T

4.4.1.1 Porcentaje de masa total explicada

La suma de las contribuciones estimadas de las fuentes, debe explicar esencialmente toda la masa medida, considerando la incertidumbre de dicha suma /ecuación 4.7). El total de masa es muy útil como un indicador de qué tan bueno es el ajuste. Para considerar que el modelo realizó un buen ajuste, el valor calculado de la masa debe estar dentro del intervalo de 100 ± 20 %. Los porcentajes fuera del intervalo pueden deberse a que existen perfiles de fuentes incorrectos, datos de especies o masa ambiental incorrectos, muchos o muy pocos tipos de fuentes, falta de mediciones de especies con concentraciones altas. Un valor bajo en el porcentaje puede ser causado por especies no medidas.

Las fuentes que contienen especies cuya diferencia entre lo calculado y lo medido en el receptor es muy grande se pueden eliminar.

4.4.1.2 R^2

La R^2 es una medida de la varianza de los datos de las especies ambientales que son explicados por los valores utilizados en el ajuste (ecuación 4.8). Esto se hace comparando las concentraciones de las especies originales con aquellas calculadas de los estimados del modelo. Una R^2 baja (generalmente menor a 0.8) sugiere que el modelo no ha realizado un buen ajuste para explicar las concentraciones del receptor. Se recomienda que el valor de este estadístico se encuentre dentro del intervalo de 0.8 a 1.0.

4.4.1.3 X^2

El valor de X^2 es inversamente proporcional al cuadrado de las incertidumbres en los perfiles de las fuentes y los datos del receptor (ecuación 4.6). Los valores mayores a

4 indican que el modelo no ha explicado correctamente los valores de las especies en el ajuste. Esto también puede suceder si las incertidumbres de las fuentes o de las especies ambientales se han subestimado. El valor que se sugiere de este parámetro estadístico para considerarlo dentro de un buen ajuste es de 0.0 a 4.0.

4.4.1.4 Estadística T

El error estándar es un indicador de la estimación de la contribución de la fuente, nos revela la precisión o incertidumbre de los datos proporcionados por el modelo. La estadística T se utiliza como intérprete del error estándar del estimado de la contribución. Ambos estadísticos se encuentran en el despliegue de contribución de la fuente. Los estimados de las fuentes con valores de T pequeños indican que la fuente no está contribuyendo con una cantidad que exceda los límites de detección del sistema modelado, por lo cual se puede quitar como fuente de ajuste. La estadística T debe ser mayor a 2.0 para considerar que el modelo realizó un buen ajuste.

4.4.2 Parámetros de diagnóstico

Existen cuatro diagnósticos que nos ayudan a identificar aquellos datos que generan un mal ajuste o aquellos que pueden mejorarlo. De esta manera podemos quitarlos o incluirlos. Estos parámetros de diagnóstico son:

1. Agrupación de incertidumbre/similitud (U/S CLUSTERS)
2. La razón de las concentraciones de las especies calculadas y medidas (RATIO C/M)
 1. La razón del residuo (calculado-medido) con la incertidumbre de esta diferencia (RATIO R/U)
 2. La proporción de concentración calculada para cada especie que atribuye el modelo a cada fuente (SSCONT).

4.4.2.1 Agrupación Incertidumbre/Similitud

El despliegue de incertidumbre/similitud ayuda a identificar las agrupaciones, constituidas de otras posibles fuentes cuyos perfiles pueden estar interactuando y causar errores estándar altos en una o más de las agrupaciones, o aquellas en donde la incertidumbre de los perfiles de las fuentes puede ser grande, haciendo difícil para el modelo diferenciar entre aquellas fuentes particulares. Estas fuentes difíciles de identificar, son agrupadas e identificadas con un número y sólo agrupaciones que contienen una fuente cuyo SCE's es incierto (es decir, una t-estadística menor que 2.0) son desplegadas; otras agrupaciones pueden estar presentes pero esas no están desplegadas debido a que los SCE's de sus fuentes son aceptables.

Como se mencionó anteriormente, Watson³¹ encontró que las fuentes que tienen perfiles de emisión similares podrían dar valores inexactos si se incluían en el mismo balance. Henry¹²⁵ propuso un método para cuantificar la interferencia debida a la

similitud en la composición de las emisiones de las fuentes denominada *colinealidad*. Este método modificado se utiliza en el modelo CMB, el cual determina cuántos perfiles de fuente y cuántas especies de ajuste pueden usarse en el software .

El objetivo final una vez que las fuentes correctas se han incluido en la corrida del modelo es reducir los valores de los errores estándar de los SCE's. Los SCE's de las fuentes entre grupos que se encuentran en la parte superior de la lista tendrán los errores estándar o incertidumbres más altos. Por lo tanto, los estimados de la suma de los SCE's de todas las fuentes dentro de un grupo se conoce con más certidumbre relativa que la de los SCE's individuales.

4.4.2.2 Razones y residuos de especies de ajuste

La razón (C/M) de la masa calculada de las especies (CALC) a la masa medida de las especies (MEAS) es un indicador conveniente de la magnitud residual. Idealmente, la razón (C/M) es igual a 1. Una razón mucho mayor a 1 significa que hay más masa de lo que se midió de una especie dada. Este estadístico se encuentra en el despliegue de contribución de especies y se establece que su valor se encuentre dentro del intervalo 0.5 a 2.0, para considerar un buen ajuste.

La razón estadística residual/incertidumbre (R/U), también encontrada en este despliegue, es útil para interpretar la importancia de la razón entre lo calculado y lo medido en la concentración de especies en el receptor. El residual (R) es la diferencia con su respectivo signo de los valores calculados y medidos para cada especie en el lugar receptor. La incertidumbre (U) se obtiene con el estimado del residual. Si el valor absoluto del residual estadístico de una especie excede de 2.0, el residual es muy alto para que se considere como especie ajustadora. Las causas de que esto suceda pueden deberse a: que las mediciones ambientales sean incorrectas, que los perfiles no sean adecuados o que haya ausencia de una fuente que contribuye al ajuste.

Ambas razones C/M y R/U proporcionan una idea de la magnitud de la diferencia (el residuo) entre la masa medida y la calculada para cada especie. La razón R/U es generalmente un indicador más conveniente dado que éste combina ambos. La magnitud del residuo y la incertidumbre en el estimado del residuo de una medida individual.

4.5 PROTOCOLO DE APLICACIÓN Y VALIDACION DEL MODELO

Una vez que el modelo se corre, debe aplicarse un proceso de validación de los datos obtenidos para el modelo. Se desarrolló un protocolo de validación para el CMB²⁹ debido a que no hay un parámetro único o indicador que permita evaluar la validez del modelo. El protocolo consiste de siete pasos:

- 1) Determinar la aplicabilidad del modelo
- 2) Seleccionar una variedad de perfiles representativos con estimaciones iniciales
- 3) Evaluar los resultados de las salidas y el cumplimiento de las mediciones
- 4) Identificar y evaluar las desviaciones de las suposiciones del modelo
- 5) Identificar y corregir las deficiencias en los datos de entrada
- 6) Verificar la consistencia y estabilidad de las estimaciones de las contribuciones de las fuentes
- 7) Evaluar los resultados del CMB con respecto a otros análisis de datos y métodos de evaluación de fuentes.

4.5.1 Aplicabilidad del modelo

Como se explicó en el segundo capítulo, los datos de las muestras ambientales se caracterizaron de acuerdo al protocolo TO-14 de la EPA. Con ello se asegura que el tipo de especies sea el mismo en todos los casos. Las muestras para la obtención de los perfiles de las fuentes se analizaron con el mismo protocolo y los análisis se realizaron en el mismo cromatógrafo. En ambos casos se realizó un proceso de validación de datos y se eliminaron aquéllos que se alejaban demasiado de la mayoría. Para los datos ambientales se utilizaron concentraciones en ppbC que es la unidad aceptada por el modelo y para los perfiles se utilizaron ppbC% para ser consistentes.

Se asignaron incertidumbres a los datos del receptor considerando la variación del método analítico. En el caso de las fuentes la incertidumbre se relacionó principalmente con la variación entre los distintos lugares de muestreo y solamente en los casos en que las concentraciones fueron cercanas al límite de detección, la incertidumbre se asignó en forma similar a las de los datos ambientales. Como se mencionó anteriormente, para la selección de las especies de ajuste se revisaron los tiempos de vida media de los distintos compuestos para seleccionar cuáles retienen sus abundancias relativas entre el sitio de emisión y el receptor.

4.5.2 Selección de los perfiles

Con la finalidad de evaluar los efectos al utilizar perfiles alternativos, las limitaciones de los perfiles de las fuentes y en general el comportamiento del modelo, se hicieron algunas corridas iniciales intercambiando perfiles y especies. Asimismo se hicieron diversas pruebas, denominadas de sensibilidad, con los resultados de las muestras de diferentes sitios para evaluar la consistencia de los ajustes. Se realizaron pruebas para comparar el comportamiento de distintos perfiles de un mismo tipo de fuente para seleccionar el de mejor ajuste. Ejemplo de lo anterior fueron las pruebas

realizadas para evaluar los perfiles de pinturas y de artes gráficas, las cuales se resumen en la Tabla 4.3 y las pruebas realizadas con los distintos perfiles de alimentos.

De especial importancia fueron las pruebas realizadas para comparar el comportamiento del modelo intercambiando el perfil de la fuente vehicular más importante: la vehicular. Para ello se realizaron corridas en la estación Merced utilizando el perfil obtenido en los estudios de túneles y el perfil obtenido en los estudios en cruceros.

En la Figura 4.1 se presenta la comparación de los resultados obtenidos al correr el modelo con ambos perfiles, además de los de gas LP y asfalto; se aprecia que las contribuciones a las emisiones de escape son ligeramente mayores cuando se utiliza el perfil de cruceros, mientras que la contribución de gas LP es ligeramente menor y la de asfalto es prácticamente la misma. Lo anterior puede deberse a que al haberse determinado el perfil de crucero en un espacio abierto, una parte de las emisiones presentes de gas LP quedaron dentro del perfil vehicular, incrementando la contribución de esta fuente. Por lo anterior y debido a que se considera que el perfil en túnel tiene una incertidumbre menor al estar aislado de otras fuentes, se utilizó en la aplicación del modelo.

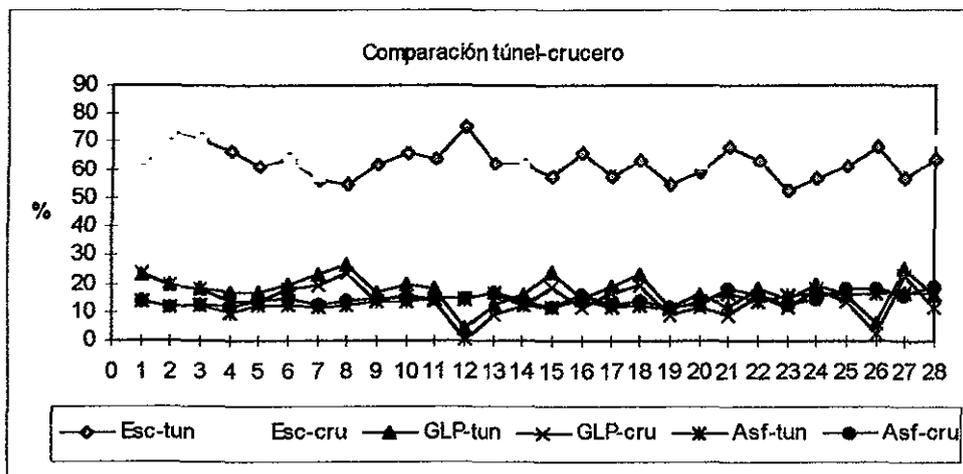


Figura 4.1 Comparación de los porcentajes de las contribuciones de las fuentes obtenidas todos los días durante la mañana para la estación Merced, utilizando el perfil de escape de túnel y de crucero

Con las pruebas de sensibilidad mencionadas se concluyó que el modelo es aplicable y contiene perfiles de fuentes con especies identificadas. De acuerdo a las pruebas realizadas, se seleccionaron como perfiles por omisión, el vehicular medido en túneles, el de gas LP, el de asfalto, el de pinturas en especial el de pintura acrílica y el perfil denominado "otros" que representa otras fuentes no especificadas. Con dichos perfiles no se presenta colinearidad entre las fuentes y se obtienen buenos ajustes. Ejemplos de la hoja de salida del modelo se presentan en las figuras 4.2 y 4.3. Cabe mencionar que también se utilizó el perfil de emisiones biogénicas, el cual no presenta colinearidad con otras fuentes; sin embargo, en la mayoría de los casos se obtuvo una contribución tan pequeña que el valor de la estadística T, es decir, el error estándar,

también era pequeño implicando que se trataba de valores muy cercanos a los límites de detección, por lo que no se incluyó como fuente por omisión.

La fuente de relleno sanitario en general presenta fuerte colinearidad con el perfil vehicular y con el de asfalto, por lo que no se utilizó como perfil por omisión; sin embargo, la Merced ajustaba en la mañana sin colinearidad en algunas ocasiones, por lo que para dicho caso se incluyó. Se realizaron pruebas de sensibilidad incorporando otros perfiles y se encontró que el perfil de escape puede combinarse con el de diesel y el de emisiones evaporativas; también se incorporó el perfil de alimentos, un ejemplo se prese. Cuando se hace lo anterior, se obtiene colinearidad, en el caso de la fuente vehicular entre el perfil de escape, el de diesel y el de evaporativas, mientras que el perfil de gas LP presenta colinearidad con el perfil de alimentos. Pese a lo anterior, se observó que los datos obtenidos son consistentes en todos los sitios, por lo que se realizó otra serie de corridas utilizando como perfiles por omisión los perfiles de: escape en túnel, gas LP, asfalto, pintura, otros, diesel, evaporativas hot soak y el perfil compuesto de alimentos.

Los puntos 3 al 7 del protocolo de aplicación y validación se aplicaron después de correrse el modelo y se tratarán en el capítulo 5.

SOURCE CONTRIBUTION ESTIMATES - SITE: M4 DATE: 26-feb CMB7 33889
 SAMPLE DURATION 3 START HOUR 6 SIZE: COV
 R SQUARE .95 PERCENT MASS 97.3
 CHI SQUARE 2.27 DF 16
 SOURCE * TYPE SCE(UG/M3) STD ERR TSTAT

MEASURED CONCENTRATION FOR SIZE: COV
 2427.6+- 36.4

SPECIES	I	MEAS	CALC	RATIO C/M	RATIO R/U
CO	DO	T *****+-	36.41400 *****+-	90.93970 .97+-	.04 -.7
1	ETANO *	17.55700+-	1.75600 22.49577+-	2.67579 1.28+-	.20 1.5
2	ETENO	62.44500+-	6.24500 61.32875+-	8.31659 .98+-	.17 -.1
3	ETINO *	100.99800+-	10.10000 129.98990+-	18.36643 1.29+-	.22 1.4
4	PRPENO	25.67200+-	2.56700 34.56531+-	4.56300 1.35+-	.22 1.7
5	PRPANO *	304.28100+-	30.42800 372.37800+-	43.39493 1.22+-	.19 1.3
6	iBTANO *	80.02200+-	8.00200 74.59737+-	8.05694 .93+-	.14 -.5
7	lBTENO	15.78500+-	1.57900 9.09781+-	.71077 .58+-	.07 -3.9
8	nBTANO *	196.13400+-	19.61300 138.42830+-	13.28246 .71+-	.10 -2.4
9	c2BTEN	6.41800+-	.96300 7.41463+-	.81811 1.16+-	.22 .8
10	c2BTEN	6.15500+-	.92300 5.55914+-	.56720 .90+-	.16 -.6
11	3M1BTE	62.01700+-	6.20200 17.53562+-	1.40626 .28+-	.04 -7.0
12	iPTANO *	184.80400+-	18.48000 122.41300+-	17.36560 .66+-	.11 -2.5
13	lPTENO	4.93100+-	.74000 3.56793+-	.48899 .72+-	.15 -1.5
14	2M1BTE	9.86000+-	.98600 6.85688+-	.97902 .70+-	.12 -2.2
15	nPTANO	86.50600+-	8.65100 49.81710+-	6.68885 .58+-	.10 -3.4
16	iPRENO	2.57900+-	.51600 11.51467+-	1.78463 4.46+-	1.13 4.8
17	t2PTEN	7.60900+-	1.14100 .00000+-	.16940 .00+-	.02 -6.6
18	c2PTEN	4.15900+-	.83200 .00000+-	.16940 .00+-	.04 -4.9
19	2M2BTE	9.93900+-	.99400 8.75764+-	1.29835 .88+-	.16 -.7
20	MTBE *	64.43300+-	6.44300 67.17634+-	9.41849 1.04+-	.18 .2
21	22DMB	8.67800+-	.86800 2.83336+-	.33971 .33+-	.05 -6.3
22	cPTENO	4.54300+-	.90900 3.40575+-	.48899 .75+-	.18 -1.1
23	4M1PTE	.00000<	.00100 .48654<	1.62252 .00<	.00 .3
24	2M1PTE	.00000<	.00100 2.43268<	.32803 .00<	.00 7.4
25	cPTANO *	1.61900+-	.32400 1.32599+-	.20983 .82+-	.21 -.8
26	2MPTAN *	53.75100+-	5.37500 51.96226+-	6.68105 .97+-	.16 -.2
27	3MPTAN	.00000<	.00100 28.86930<	4.06098 .00<	.00 7.1
28	nHXANO	66.61600+-	6.66200 42.51357+-	5.25565 .64+-	.10 -2.8
29	t2HXEN	2.51000+-	.50200 1.78396+-	.32803 .71+-	.19 -1.2
30	c2HXEN	2.13600+-	.42700 1.13525+-	1.62252 .53+-	.77 -.6
31	PERCLO	1.82100+-	.36400 2.27911+-	1.65336 1.25+-	.94 .3
32	MCyPTA	14.20700+-	1.42100 2.25286+-	.20844 .16+-	.02 -8.3
33	24DMPT	6.88400+-	1.03300 11.54871+-	1.62404 1.68+-	.35 2.4
34	BENC *	40.34700+-	4.03500 46.55251+-	5.76652 1.15+-	.18 .9
35	CyHXAN	4.16100+-	.62400 12.64992+-	1.94676 3.04+-	.65 4.2
36	2MHXAN *	18.66100+-	1.86600 15.81074+-	2.27751 .85+-	.15 -1.0
37	23DMPT *	9.77600+-	.97800 13.66838+-	1.94912 1.40+-	.24 1.8
38	3MHXAN *	22.45400+-	2.24500 17.90352+-	2.44564 .80+-	.13 -1.4
39	224TMP	35.07700+-	3.50800 67.74687+-	9.74003 1.93+-	.34 3.2
40	nHPTAN *	22.28300+-	2.22800 15.57419+-	2.11587 .70+-	.12 -2.2
41	MeCyHX *	8.85200+-	.88500 7.05729+-	.97682 .80+-	.14 -1.4
42	234TMP	.00000<	.00100 26.86366<	3.89756 .00<	.00 6.9
43	TOLUEN *	123.23100+-	12.32300 147.18980+-	17.14214 1.19+-	.18 1.1
44	2MeHPT	8.80500+-	.88100 7.30728+-	.97682 .83+-	.14 -1.1
45	3MeHPT	8.64900+-	.86500 7.84340+-	1.13847 .91+-	.16 -.6
46	225TMH	4.02400+-	.80500 .00000+-	.16940 .00+-	.04 -4.9
47	nOCTAN *	11.74100+-	1.17400 10.22230+-	1.30966 .87+-	.14 -.9
48	25DMeH	1.09600+-	.21900 .00000+-	.16940 .00+-	.15 -4.0
49	EtBENC	20.02100+-	2.00200 32.30886+-	3.67013 1.61+-	.24 2.9
50	mpKLEN	72.92900+-	7.29300 115.57710+-	12.66705 1.58+-	.24 2.9
51	3MeOCT	.00000<	.00100 4.54100<	.65056 .00<	.00 7.0
52	ESTIR	7.05500+-	1.05800 6.58263+-	.70559 .93+-	.17 -.4
53	oXILEN	28.47500+-	2.84800 41.50565+-	4.67700 1.46+-	.22 2.4
54	nNONAN *	11.56600+-	1.15700 12.22562+-	1.36231 1.06+-	.16 .4
55	iPBENC	3.30400+-	.66100 3.48937+-	.49399 1.06+-	.26 .2
56	nPBENC	8.16800+-	.81700 7.14091+-	.98932 .87+-	.15 -.8
57	135TMB	15.47400+-	1.54700 14.27972+-	1.82801 .92+-	.15 -.5
58	mEtTOL	24.18300+-	2.41800 22.40419+-	3.09848 .93+-	.16 -.5
59	124TMB	42.19100+-	4.21900 8.75727+-	.88123 .21+-	.03 -7.8
60	nDECAN	12.23400+-	1.22300 9.80138+-	1.08313 .80+-	.12 -1.5
61	nUNDE *	9.05100+-	.90500 9.50057+-	2.07210 1.05+-	.25 .2
62	DESCN *	98.56000+-	9.85600 124.09970+-	16.17159 1.26+-	.21 1.3

Figura 4.2 Hoja de salida del modelo utilizando los perfiles por omisión

SOURCE CONTRIBUTION ESTIMATES - SITE: M10 DATE: 4-mar CMB7 33889
 SAMPLE DURATION 3 START HOUR 6 SIZE: COV
 R SQUARE .95 PERCENT MASS 106.6
 CHI SQUARE 2.46 DF 19

SOURCE * TYPE	SCE(UG/M3)	STD ERR	TSTAT	MEASURED CONCENTRATION FOR SIZE: COV	
				4792.6+-	71.9
SPECIES-----I-----MEAS-----CALC-----RATIO C/M-----RATIO R/U	CO	DO	T	*****+-----	*****+-----
1	ASFALTO	648.6310	101.3285	6.4013	1.07+- .04 1.5
3	PINACRI	120.2302	33.4608	3.5932	.77+- .12 -1.7
15	GLPM	878.1273	120.1414	7.3091	1.20+- .18 1.2
21	TUN97	2630.7160	270.1363	9.7385	1.67+- .27 2.9
23	DIESEL	847.9211	383.4845	2.2111	1.59+- .24 2.9
MEASURED CONCENTRATION FOR SIZE: COV 4792.6+- 71.9					
1	ETANO *	47.01200+-	4.70100	36.21627+-	4.31003 1.03+- .15 .2
2	ETENO	102.20000+-	10.22000	123.04320+-	13.87553 1.03+- .15 .2
3	ETINO *	142.78800+-	14.27900	237.75410+-	30.03532 1.03+- .15 .2
4	PRPENO	43.70800+-	4.37100	69.58819+-	7.64492 1.03+- .15 .2
5	PRPANO *	720.24100+-	72.02400	739.28240+-	79.04216 1.03+- .15 .2
6	iBTANO *	174.75800+-	17.47600	161.22790+-	15.75959 .92+- .13 -.6
7	1BTENO	22.44600+-	2.24500	12.45290+-	1.05952 .55+- .07 -4.0
8	nBTANO *	399.08100+-	39.90800	419.10170+-	41.08682 1.05+- .15 .3
9	t2BTEN	11.40500+-	1.14100	14.17119+-	1.43995 1.24+- .18 1.5
10	c2BTEN	9.52900+-	.95300	11.18665+-	1.01677 1.17+- .16 1.2
11	3M1BTE	120.42600+-	12.04300	34.07543+-	2.40492 .28+- .03 -7.0
12	iPTANO	20.92400+-	2.09200	271.62530+-	30.09611 12.98+- 19.96 5.7
13	1PTENO	8.05900+-	.80600	6.80508+-	.81467 .84+- .13 -1.1
14	2M1BTE	13.50900+-	1.35100	15.03499+-	1.68091 1.11+- .17 .7
15	nPTANO	170.60400+-	17.06000	100.99500+-	11.17989 .59+- .09 -3.4
16	iPRENO *	4.01800+-	.80400	4.01801+-	2.89715 1.00+- .75 .0
17	t2PTEN	13.05600+-	1.30600	2.37418+-	.44307 .18+- .04 -7.7
18	c2PTEN	7.08100+-	1.06200	.76313+-	.89456 .11+- .13 -4.5
19	2M2BTE	17.21300+-	1.72100	17.51276+-	2.16798 1.02+- .16 .1
20	MTBE *	111.49600+-	11.15000	145.07950+-	16.07904 1.30+- .19 1.7
21	22DMB	17.79600+-	1.78000	13.07273+-	1.31859 .73+- .10 -2.1
22	cPTENO	5.48300+-	.82200	8.23785+-	.90259 1.50+- .28 2.3
23	4M1PTE	.00000+-	.00100	.78921+-	2.63437 .00+- .00 .3
24	2M1PTE	.00000+-	.00100	6.32025+-	.63555 .00+- .00 9.9
25	cPTANO *	2.53200+-	.50600	2.05594+-	.35401 .81+- .21 -.8
26	2MPTAN *	109.74800+-	10.97500	107.81120+-	11.30835 .98+- .14 -1.1
27	3MPTAN	.00000+-	.00100	69.89952+-	7.44806 .00+- .00 9.4
28	nHXANO *	132.64000+-	13.26400	96.76754+-	9.31804 .73+- .10 -2.2
29	t2HXEN	4.84000+-	.72600	3.40254+-	1.00392 .70+- .23 -1.2
30	c2HXEN	3.81700+-	.76300	2.09588+-	2.76617 .55+- .73 -.6
31	PERCLO *	5.25600+-	.78800	6.76746+-	2.72661 1.29+- .55 .5
32	MCyPTA	29.17000+-	2.91700	6.22390+-	.49694 .21+- .03 -7.8
33	24DMPT	11.84900+-	1.18500	22.47309+-	2.68798 1.90+- .30 3.6
34	BENC *	70.81600+-	7.08200	91.24339+-	9.61240 1.29+- .19 1.7
35	CyHXAN	8.51200+-	.85100	22.04584+-	3.16900 2.59+- .45 4.1
36	2MHXAN *	37.05200+-	3.70500	31.85747+-	3.78958 .86+- .13 -1.0
37	23DMPT *	17.64000+-	1.76400	25.91441+-	3.19698 1.47+- .23 2.3
38	3MHXAN *	46.78400+-	4.67800	37.07726+-	4.10731 .79+- .12 -1.6
39	224TMP	72.50600+-	7.25100	114.94500+-	15.82681 1.59+- .27 2.4
40	nHPTAN *	45.79900+-	4.58000	31.65418+-	3.53445 .69+- .10 -2.4
41	MeCyHX *	17.78900+-	1.77900	13.37139+-	1.60185 .75+- .12 -1.8
42	234TMP	32.59800+-	3.26000	47.35222+-	6.34470 1.45+- .24 2.1
43	TOLUEN *	298.91100+-	29.89100	327.28670+-	30.31815 1.09+- .15 .7
44	2MeHPT *	17.16500+-	1.71700	13.95732+-	1.61303 .81+- .12 -1.4
45	3MeHPT *	15.52500+-	1.55300	14.87626+-	1.87124 .96+- .15 -.3
46	225TMH	8.43800+-	.84400	.16958+-	.89456 .02+- .11 -6.7
47	nOCTAN *	21.68200+-	2.16800	20.25947+-	2.18135 .93+- .14 -.5
48	25DMeH	2.41600+-	.48300	.00000+-	.29743 .00+- .12 -4.3
49	EtBENC	39.75300+-	3.97500	83.56522+-	7.36306 2.10+- .28 5.2
50	mpXLEN	137.20600+-	13.72100	312.68310+-	26.88152 2.28+- .30 5.8
51	3MeOCT	1.13700+-	.22700	9.06185+-	1.08815 7.97+- 1.86 7.1
52	ESTIR	11.56700+-	1.15700	14.41751+-	1.26435 1.25+- .17 1.7
53	oXILEN	50.79900+-	5.08000	110.70000+-	9.64491 2.18+- .29 5.5
54	nNONAN *	24.18400+-	2.41800	27.05102+-	2.45085 1.12+- .15 .8
55	iPBENC	6.30500+-	.94600	7.41423+-	.83507 1.18+- .22 .9
56	nPBENC	15.09400+-	1.50900	14.75236+-	1.67943 .98+- .15 -.2
57	135TMB	29.39700+-	2.94000	29.56742+-	3.13228 1.01+- .15 .0
58	mEtTOL	44.50400+-	4.45000	43.21053+-	5.11494 .97+- .15 -.2
59	124TMB	71.71300+-	7.17100	23.84152+-	2.06337 .33+- .04 -6.4
60	nDECAN *	26.75600+-	2.67600	22.85273+-	2.78368 .85+- .13 -1.0
61	nUNDE *	19.10400+-	1.91000	24.65446+-	4.36163 1.29+- .26 1.2
62	DESCN *	215.58600+-	21.55900	205.93710+-	26.27650 .96+- .15 -.3

Figura 4.3 Hoja de salida del modelo CMB con perfiles adicionales

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos al aplicar el modelo CMB utilizando los perfiles obtenidos en este trabajo y los datos ambientales de la campaña IMADA 1997. En total se realizaron alrededor de 150 corridas, variando perfiles y especies de ajuste. Se discuten los resultados y se hacen comparaciones entre los sitios evaluados. La aplicación del modelo CMB por primera vez en México para calcular la contribución de las emisiones de COV por distintas fuentes, muestra la importancia de utilizar esta herramienta en el diseño de estrategias para el control de la contaminación, ya que es posible detectar en cada zona, los problemas de contaminación específica que produce cada fuente, así como la proporción en que contribuyen las distintas especies. Los resultados obtenidos se comparan con el Inventario de Emisiones de la Ciudad de México.

5.1 ESTIMACIÓN DE LA CONTRIBUCIÓN DE LAS FUENTES

Los resultados obtenidos utilizando los perfiles por omisión que no presentan colinearidad, así como los que si presentan colinearidad, se reportan por sitio evaluado para después realizar una comparación de los mismos. Finalmente se hace la comparación con el inventario de emisiones.

5.1.1 Sitio la Merced

Como se mencionó anteriormente, la Merced es un sitio situado en el centro de la ZMCM en el que existe gran actividad comercial. En esta zona se ubican varios mercados, una gran cantidad de establecimientos de servicios como desengrasadoras, aplicación de pintura automotriz, carpinterías, imprentas, etc. Debido a esta gran actividad comercial el tráfico vehicular es muy abundante tanto de automóviles a gasolina como en camiones de carga que llevan los alimentos y mercancías a los mercados y establecimientos. Esta gran actividad comercial implica la existencia de un gran número de puestos callejeros de comida, así como de restaurantes pequeños.

5.1.1.1 Merced - mañana

En la tabla 5.1 se presentan los resultados obtenidos utilizando 5 fuentes para el ajuste en la estación la Merced con muestreos en la mañana (6:00-12:00). En tres días la fuente de relleno presentó contribución sin haber colinearidad con otros perfiles. La fuente vehicular tuvo una contribución mínima de 53% y máxima del 75% con un promedio del 63%. Para el caso del gas LP los valores oscilaron entre el 12% y 27%. Sin embargo, hubieron dos días de muestreo totalmente atípicos (6 y 20 de marzo) que presentaron una contribución por gas LP del 4% y 6%, con lo que el promedio de contribución general fue del 18%; sin tomar en cuenta dichos muestreos el promedio fue del 19%. La mínima contribución por operaciones de asfaltado fue del 10% y la máxima del 17%. En el caso de pinturas y/o artes gráficas la contribución mínima fue

de 0.1 y máxima de 3% con un promedio del 2%. Finalmente para los muestreos del 8, 9 y 11 de marzo se tuvo una contribución por relleno sanitario del 4, 6 y 8% respectivamente, esta fuente puede ser que haya aparecido debido a que la Merced es una zona de mercados en la que existen basureros, los cuales pueden tener similitud con las emisiones de relleno sanitario.

Tabla 5.1 Contribuciones de las fuentes obtenidas con el Modelo CMB para la Estación Merced en la mañana utilizando los perfiles que no presentan colinearidad

Fecha	R ²	X ²	% masa calculada	Masa. Medida ppbC	Masa Calculada ppbC	% Escape	% gas LP	% Asfalto	% Pintura	% Relleno sanitario
23-feb	0.95	1.91	101.2	1574	1593	64	23	14	1	0
24-feb	0.95	1.77	105.0	3115	3271	73	20	12	0	0
25-feb	0.95	2.07	103.1	3395	3500	71	18	13	0.8	0
26-feb	0.95	2.27	97.3	2427	2361	67	17	10	3	0
27-feb	0.94	2.67	94.0	2915	2740	61	17	13	3	0
28-feb	0.93	2.52	98.9	3361	3324	64	20	13	2	0
1-mar	0.95	2.36	94.7	3335	3158	56	23	12	4	0
2-mar	0.96	1.86	97.6	2697	2632	55	27	13	3	0
3-mar	0.95	2.05	95.6	2148	2053	62	17	14	3	0
4-mar	0.97	2.14	102.3	4793	4903	66	20	14	3	0
5-mar	0.95	1.63	99.2	3897	3866	64	18	15	3	0
6-mar	0.95	1.67	94.2	698	658	75	4	15	0.2	0
7-mar	0.95	2.93	95.0	1646	1564	62	13	17	3	0
8-mar	0.96	1.66	95.0	1696	1611	62	16	13	0.1	4
9-mar	0.96	1.80	100.4	1309	1314	58	24	12	0	6
10-mar	0.95	2.12	96.3	1849	1781	66	15	15	0.2	0
11-mar	0.96	1.87	99.5	3713	3694	58	19	12	3	8
12-mar	0.96	1.81	101.0	3529	3565	63	23	13	3	0
13-mar	0.95	2.48	81.0	4037	3270	55	12	11	3	0
14-mar	0.95	2.17	91.4	2938	2685	59	16	14	2	0
15-mar	0.96	1.74	99.1	1803	1787	68	12	17	3	0
16-mar	0.94	2.30	97.0	1322	1282	63	18	14	2	0
17-mar	0.96	1.62	82.0	3727	3056	53	15	16	2	0
18-mar	0.94	2.67	96.0	4633	4448	57	20	17	3	0
19-mar	0.96	1.73	96.0	3719	3570	61	16	16	3	0
20-mar	0.96	1.73	92.2	1940	1789	68	6	17	1	0
21-mar	0.96	1.85	99.1	2282	2261	57	25	17	3	0
22-mar	0.96	1.38	97.2	1437	1397	64	16	17	0.1	0
Promedio	0.95	2.03	96.5±5.3	2711±1184	2486±1148	63±5.5	18±5	14±2	2±1.3	0.64±2

En la tabla 5.2 se presentan los resultados obtenidos añadiendo las fuentes de diesel, evaporativas y alimentos. Es importante recordar que en todos los casos se obtuvieron agrupaciones de incertidumbre por similitud, las cuales se presentan cuando la estimación de alguna de las fuentes involucra un error estándar muy alto debido a que existe una excesiva similitud entre los perfiles de las fuentes. Las agrupaciones que se presentaron frecuentemente fueron entre emisiones de escape-diesel- evaporativas hot soak y entre gas LP y alimentos. Sin embargo, los resultados son bastante consistentes y muestran en forma muy interesante la contribución por emisiones de diesel y evaporativas.

Las emisiones vehiculares representadas por el perfil completo son una mezcla de COV producidos durante la combustión, así como una cantidad importante de gasolina no quemada por la ineficiencia en el proceso de combustión. Algunos autores como Siegel¹²⁷ y colaboradores mostraron que la gasolina no quemada podría representar más del 50% de las emisiones de escape. Sin embargo, en el perfil también aparecen algunas emisiones evaporativas ya que los vehículos en movimiento evaporan parte del combustible. El perfil de emisiones evaporativas utilizado es el de hot soak (evaporativas en caliente), por lo que muy probablemente no están representadas algunas evaporaciones ocurridas por la distribución, fuga o derrame de gasolina.

Tabla 5.2 Contribuciones de las fuentes obtenidas con el Modelo CMB para la Estación Merced en la mañana utilizando perfiles que presentan colinearidad

Fecha	R ²	X ²	% Masa Calculada	Masa Medida ppbC	Masa Calculada ppbC	% Escap	% gas LP	% Asfalt	%Pin t.	% Relleno Sanitar.	% Diesel	% Evap	% Alim
23-feb	0.95	2.85	106.3	1574	1673.2	49	22	15	0	0	3	9	2
24-feb	0.96	2.06	105.6	3115	3289.4	56	18	13	0	0	5	10	4
25-feb	0.97	2.14	104.3	3395	3541	47	13	14	0	0	9	13	9
26-feb	0.97	1.01	101	2427	2451.3	39	8	10	0	0	21	10	13
27-feb	0.96	2.82	100.9	2915	2941.2	37	11	13	0	0	21	13	8
28-feb	0.96	2.49	105	3361	3529.1	48	19	13	1	0	14	6	4
1-mar	0.97	1.93	98.1	3335	3271.6	41	20	12	1	0	12	7	4
2-mar	0.97	2.11	102.1	2697	2753.6	35	21	14	0	0	14	7	12
3-mar	0.96	2.47	98.3	2147.8	2111.3	43	13	14	0	0	12	8	8
4-mar	0.96	2.58	107	4792.6	5128.1	48	17	14	3	0	15	7	5
5-mar	0.98	1.79	107	3897	4169.8	37	10	15	0	0	27	7	10
6-mar	0.96	2.03	95.8	698	668.68	55	2	13	0.1	0	13	7	4
7-mar	0.96	2.47	98	1646	1613.1	50	10	16	0	0	12	4	3
8-mar	0.97	2.26	98	1695.5	1661.6	46	12	13	0	4	15	2	6
9-mar	0.96	2.19	98	1309.2	1283	42	19	13	0	0	12	0.8	8
10-mar	0.95	2.83	99.7	1849	1843.5	46	10	16	0	0	16	5	7
11-mar	0.98	1.42	95	3713	3527.4	43	9	12	0	0	14	6	9
12-mar	0.97	1.69	103	3529.3	3635.2	52	12	13	1	0	9	6	11
13-mar	0.97	2.1	82	4037	3310.3	40	1	11	0	0	6	10	12
14-mar	0.97	2.13	97.4	2938	2861.6	41	9	11	1	0	11	5	9
15-mar	0.96	1.84	103	1803	1857.1	46	7	17	1	0	21	4	7
16-mar	0.95	2.49	102	1322	1348.4	54	11	16	2	0	17	2	0
17-mar	0.96	1.82	85	3726.6	3167.6	39	11	12	1	0	15	2	6
18-mar	0.95	2.57	104	4633	4818.3	33	11	15	0.6	0	27	5	13
19-mar	0.96	2.07	99.7	37.19	37.078	48	13	16	2	0	17	0	4
20-mar	0.96	1.94	96.3	1940.1	1868.3	58	1	16	0	0	18	0	9
21-mar	0.97	2.18	98.5	2282	2247.8	50	21	15	1	0	0	4	7
22-mar	0.97	1.62	101.7	1437	1461.4	48	9	16	0	0	22	0	10
Promedio	0.96	2.14	99.7±6	2580±1184	2574±1203	45±6	12±6	14±2	1±0.8	0.14±0.8	14±6.5	5.7±3.6	7.3±3.4

Los resultados de la tabla 5.2 muestran en general que las emisiones de escape disminuyen en forma consistente a un promedio de 45% y aparecen las emisiones por diesel con un promedio de 12% y las evaporativas con un promedio de 6.5%.

En un sencillo análisis sobre las relaciones entre los resultados promedio obtenidos con los perfiles que no presentan colinearidad y con una gama más completa de perfiles que presentan colinearidad se tiene lo siguiente:

Sin colinearidad	Con colinearidad			
Emisiones de escape %	Emisiones de escape %	Emisiones por diesel %	Emisiones evaporativas %	escape+diesel+ evaporativas
62.6±9	45.4±6	15±6	6.5±4	66.6±9

El análisis anterior sugiere que cuando solamente se utiliza el perfil de escape, éste incluye las emisiones evaporativas y las de diesel; cuando se incluyen todas, se tiene un aumento de aproximadamente un 6% en la contribución por emisiones vehiculares, lo cual está dentro de los valores de incertidumbre.

Haciendo lo mismo para el caso de gas LP y alimentos se tiene:

Sin colinearidad	Con colinearidad		
Emisiones de gas LP %	Emisiones de gas LP%	Emisiones por alimentos %	gas LP+alimentos %
18±5	12.2±6	7.6±3	20±7

Estos resultados también sugieren que cuando se utiliza solamente el perfil de gas LP, en él están representadas las emisiones por la distribución, mercadeo y fugas de este combustible y también aquellas utilizadas en la cocción de alimentos cuyo perfil es similar. Cuando se utilizan los dos perfiles es posible obtener en forma aproximada la parte de las emisiones de gas LP que se presentan por la preparación de alimentos. En el análisis anterior se observa que alrededor del 40% se podrían atribuir a esta última fuente.

En cuanto a las emisiones por operaciones de asfaltado, casi no hay diferencia cuando se utilizan 5 u 8 perfiles para el ajuste. Las emisiones por pintura que eran muy pequeñas disminuyeron un poco más.

5.1.1.2 Merced-tarde

En la tabla 5.3 se presentan los resultados obtenidos utilizando 5 fuentes para el ajuste en la estación Merced con muestreos en la tarde (12:00-16:00). En tres casos la fuente de relleno no presentó colinearidad por lo que se incluyó. En general se obtuvieron buenos ajustes con excepción del 15 y 17 de marzo en que las masas calculadas fueron muy bajas. La fuente vehicular tuvo una contribución mínima de

62% y máxima del 86% con un promedio del 74.7%. La contribución por gas LP disminuyó mucho en comparación de la mañana alcanzando un valor mínimo del 1% y un máximo de 20% con promedio de 8% (cabe mencionar que el día en que se tuvo este alto valor de gas LP corresponde con el máximo valor del 27% que en la mañana), estos resultados concuerdan con los de Blake y Rowland²⁰ quienes reportan la disminución de los componentes de gas LP a lo largo del día debido al aumento de la temperatura. Las contribuciones por operaciones de asfaltado fueron en promedio del 13% con un mínimo de 7% y un máximo de 19%. La contribución por pintura fue menor al 1% con un máximo de 4%.

Tabla 5.3 Contribuciones de las fuentes obtenidas con el Modelo CMB para la Estación Merced en la tarde utilizando perfiles que no presentan colinearidad

Fecha	R ²	X ²	% Masa Calculada	Masa Medida ppbC	Masa Calculada ppbC	% Escape	%gas LP	% Asfalto	% Pintura
23-feb	0.94	1.86	101.3	876	887	76	17	9	0.3
24-feb	0.92	2.71	100.2	759	760	77	11	12	0.8
25-feb	0.94	2.38	103.8	1224	1270	81	12	11	0.9
26-feb	0.94	2.25	96.2	1125	1082	76	6	14	0.2
27-feb	0.95	1.92	93	857	797	86	6	15	0.2
28-feb	0.95	2.78	94.5	1529	1445	78	1	12	4
1-mar	0.92	2.48	100.4	1643	1650	76	8	13	3
2-mar	0.93	2.43	102.3	742	759	75	20	7	0.1
3-mar	0.94	2.33	97	848	823	75	12	10	0.2
4-mar	0.93	2.14	100.4	1193	1198	77	9	14	0.1
5-mar	0.92	2.32	96.6	588	568	77	3	16	0.2
6-mar	0.93	2.48	90.6	558	506	72	5	14	0.1
7-mar	0.93	2.68	101.3	1076	1090	81	6	14	0.1
8-mar	0.91	2.99	91.9	644	592	68	7	16	0.6
9-mar	0.92	2.82	89.4	1001	895	68	7	7	0.1
10-mar	0.95	1.87	99.5	1942	1933	74	10	12	3
11-mar	0.94	2.37	95.7	1386	1326	75	6	13	0.3
12-mar	0.94	2.2	95.1	1006	956	75	7	13	0.1
13-mar	0.95	1.98	97.9	1584	1551	81	2	15	0.2
14-mar	0.92	2.71	97.1	1006	977	76	7	14	0.2
15-mar	0.92	3.34	84.6	786	665	62	8	15	0.1
16-mar	0.94	1.78	96.9	927	898	70	15	12	0.2
17-mar	0.94	2.79	71	2373	1685	54	2	12	2
18-mar	0.96	1.49	100	1839	1839	75	14	8	3
19-mar	0.95	2.42	106.4	2091	2225	78	6	19	3
20-mar	0.97	1.48	98.6	2351	2318	71	9	16	3
21-mar	0.96	1.39	95.2	706	672	77	3	15	0.1
22-mar	0.96	1.39	102	1253	1278	80	6	16	0
Promedio	0.94	2.28	96.4±7	1211±524	1166±501	74.7±6	8±4.6	13±3	0.93±1.3

La tabla 5.4 contiene los resultados obtenidos al aplicar el modelo CMB utilizando además de los 4 perfiles por omisión, los perfiles de diesel, evaporativas y alimentos. Al igual que en el caso de la mañana, la contribución de las emisiones de escape disminuye de 74.7% a 48% porque las emisiones de diesel contribuyen en un promedio de 29% y evaporativas en 2.4%. Haciendo un análisis similar al realizado para las concentraciones matutinas, se encuentra que la suma de emisiones vehiculares es de

80.11%, que en comparación de las emisiones de escape totales (74.7%±6) queda dentro de los valores de incertidumbre.

Tabla 5.4 Contribuciones de las fuentes obtenidas con el Modelo CMB para la Estación Merced en la tarde utilizando perfiles que presentan colinearidad

Fecha	R ²	X ²	% masa calculada	Masa Medida ppbC	Masa Calculada ppbC	% Escape	% gas LP	% Asfalto	% Pintura	% Evap	% Diesel	% Alim
23-feb	0.95	2.16	107	876	937.3	58	14	8	0	1	22	4
24-feb	0.94	2.62	109	758.7	827.0	44	5	11	0	1	40	8
25-feb	0.94	3.14	107	1223.9	1309.6	53	7	11	1	1	32	3
26-feb	0.96	2.14	107	1125.1	1203.9	47	1	14	0	1	38	6
27-feb	0.96	1.86	109.3	857.1	936.8	48	1	14	0	1	37	9
28-feb	0.96	2.27	98.9	1529	1512.2	57	1	12	0	13	16	0
1-mar	0.97	1.98	103.3	1643	1697.3	56	5	13	0	13	11	5
2-mar	0.93	2.98	106.6	741.6	790.5	55	14	7	0	1	23	8
3-mar	0.95	2.13	104.5	848.3	886.5	47	7	9	0	0.4	37	4
4-mar	0.96	2.06	105.9	1193.2	1263.6	47	2	13	0	0.25	25	18
5-mar	0.94	2.64	101.3	587.7	595.3	54	0	15	0	0.2	29	1
6-mar	0.95	2.71	95.2	558	531.2	47	1	13	0	0	30	4
7-mar	0.96	1.92	107.6	1076	1157.8	49	3	13	0	0	42	1
8-mar	0.94	2.88	98.7	644.4	636.0	40	3	14	0	0	36	4
9-mar	0.95	2.68	91.8	1000.7	918.6	38	6	6	0	1	27	12
10-mar	0.97	1.81	105.2	1942.3	2043.3	44	2	12	0	7	29	11
11-mar	0.96	2.20	103	1385.5	1427.1	43	3	11	0	0	41	5
12-mar	0.97	1.76	102.8	1005.7	1033.9	42	0	11	0	0.3	41	9
13-mar	0.96	2.13	102.1	1583.8	1617.1	62	1	14	0	0.3	25	0
14-mar	0.96	2.01	105.6	1006	1062.3	40	0.4	12	0	0.2	46	7
15-mar	0.93	2.98	87	785.6	683.5	39	3	11	0	0.2	28	7
16-mar	0.96	1.63	101.8	926.5	943.2	42	6	11	0	0.08	31	12
17-mar	0.96	2.78	70.5	2373.1	1673.0	27	0	12	0	7	19	6
18-mar	0.98	1.42	102	1838.8	1875.6	48	2	14	0.1	7	23	9
19-mar	0.96	2.75	108.6	2090.7	2270.5	50	2	18	1	5	28	4
20-mar	0.97	1.74	102.1	2351	2400.4	50	2	15	0	3	21	10
21-mar	0.96	1.70	97.8	706	690.5	59	2	15	0	0.1	19	1
22-mar	0.97	1.67	104.3	1252.6	1306.5	67	3	13	0	0	16	3
Promedio	0.96	2.24	101.6±8	1211±524	1222±507	48±8	3.8±3	12±2	0.08±0.2	2.4±3	29±9	6.11±4

En cuanto a la contribución de gas LP, ésta disminuye a 3.9% mientras que la contribución por cocción de alimentos es de 6.6%. Los resultados también sugieren que las contribuciones se distribuyen entre las dos fuentes y que a medida que avanza la hora del día la contribución por gas LP se relaciona más con la preparación de los alimentos que con la de la distribución o fugas de dicho gas, inclusive hay días en que la contribución por gas LP fue de 0 y todas las emisiones relacionadas se distribuyeron en la cocción de alimentos. Al sumar las contribuciones de gas LP y alimentos se tiene una contribución del 9.9% que se encuentra entre los valores de incertidumbre cuando solamente se utiliza el perfil de gas LP (6±4.6%). Las contribuciones de asfalto fueron muy semejantes (12%) y las de pintura fueron casi nulas.

5.1.1.3 Comparación de las contribuciones de las fuentes para muestras matutinas y vespertinas

En la figura 5.1 se presentan todas las contribuciones de las fuentes para la mañana y la tarde, utilizando perfiles que no presentan colinearidad, mientras que en la figura 5.2 se presentan las contribuciones cuando se utilizan perfiles que presentan colinearidad. En las ordenadas se grafica el porcentaje acumulado de las distintas fuentes a la presencia de COV y en las abscisas cada día muestreado. En estas gráficas se aprecian los cambios en las contribuciones cuando se utilizan más perfiles, así como las diferencias entre los resultados obtenidos para la mañana y para la tarde.

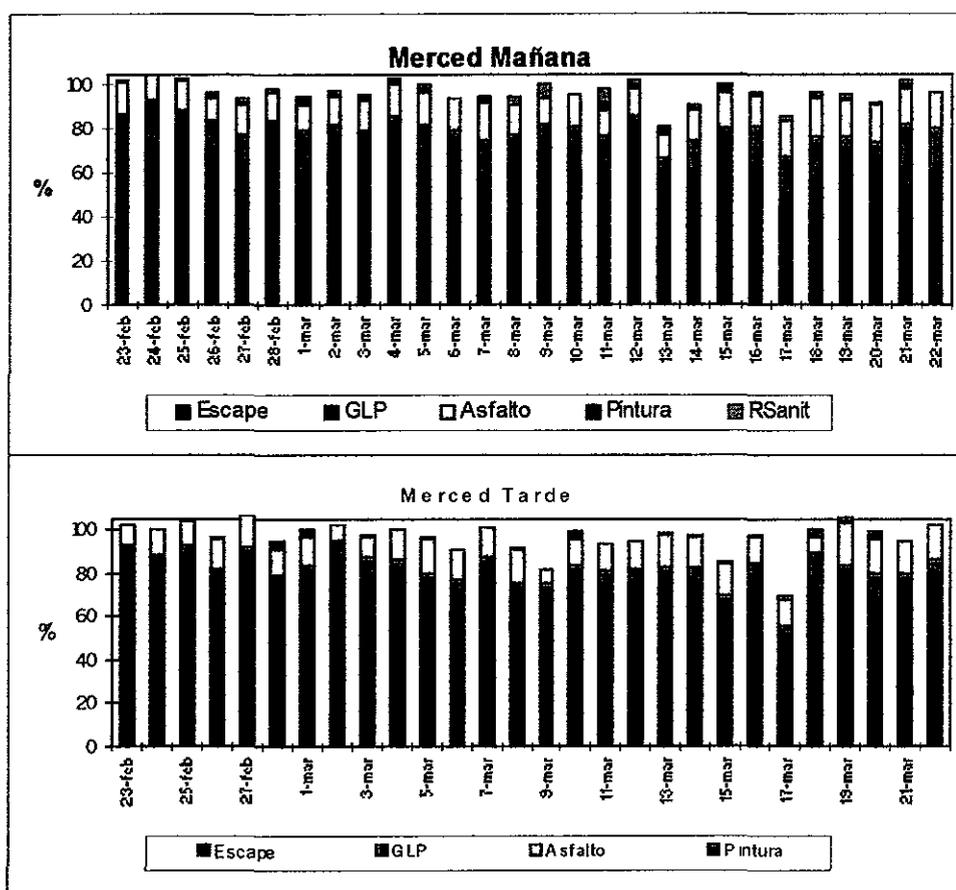


Figura 5.1 Contribución de las distintas fuentes a la presencia de COV en la Merced mañana y tarde considerando perfiles que no presentan colinearidad.

Al comparar las figuras 5.1 y 5.2 se manifiesta que las emisiones de escape de la figura 5.1 quedan distribuidas en escape diesel y evaporativas en la figura 5.2. Asimismo, una parte de la contribución por gas LP corresponde a emisiones por cocción de alimentos particularmente durante la tarde en que la contribución por distribución de gas LP y por fugas es muy pequeña. La contribución por aplicación de pintura se presenta principalmente durante la mañana. Aunque solamente en tres

muestras matutinas se habían presentado las emisiones de relleno sanitario, durante la tarde no presentaron contribución alguna.

Otra observación es que en los resultados vespertinos, el porcentaje promedio de masa total calculada es mayor en casi todos los casos que los correspondientes resultados para la mañana, aunque siempre dentro de los valores de incertidumbre calculados. Este aumento de masa calculada durante la tarde había sido observado por otros investigadores⁴⁰, quienes lo han relacionado con el hecho de que las especies reactivas hayan aumentado, lo cual no se refleja por el modelo, ya que solamente utiliza especies no reactivas para el ajuste.

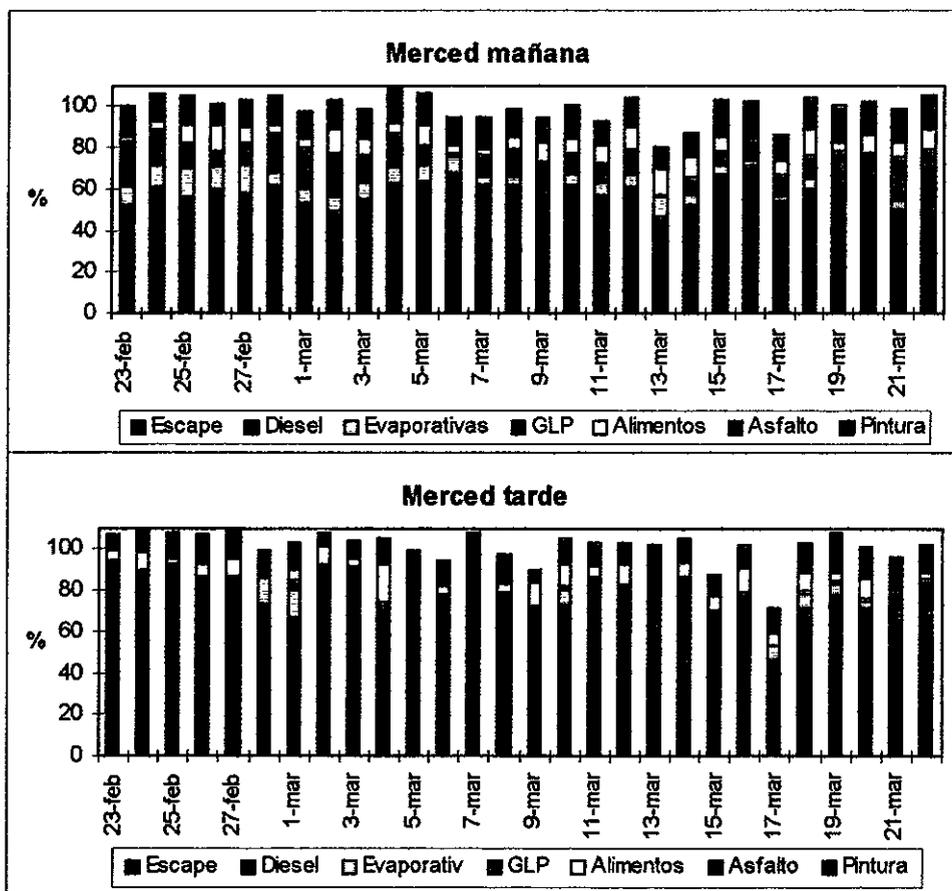


Figura 5.2 Contribución de las distintas fuentes a la presencia de COV en la Merced mañana y tarde considerando perfiles que presentan colinearidad.

En la figura 5.3 se presenta una gráfica para cada una de las cuatro fuentes más importantes, comparando los resultados matutinos y vespertinos. El porcentaje de contribución a la presencia de COV en la Merced se grafica en las ordenadas y en las abscisas cada uno de los días modelados.

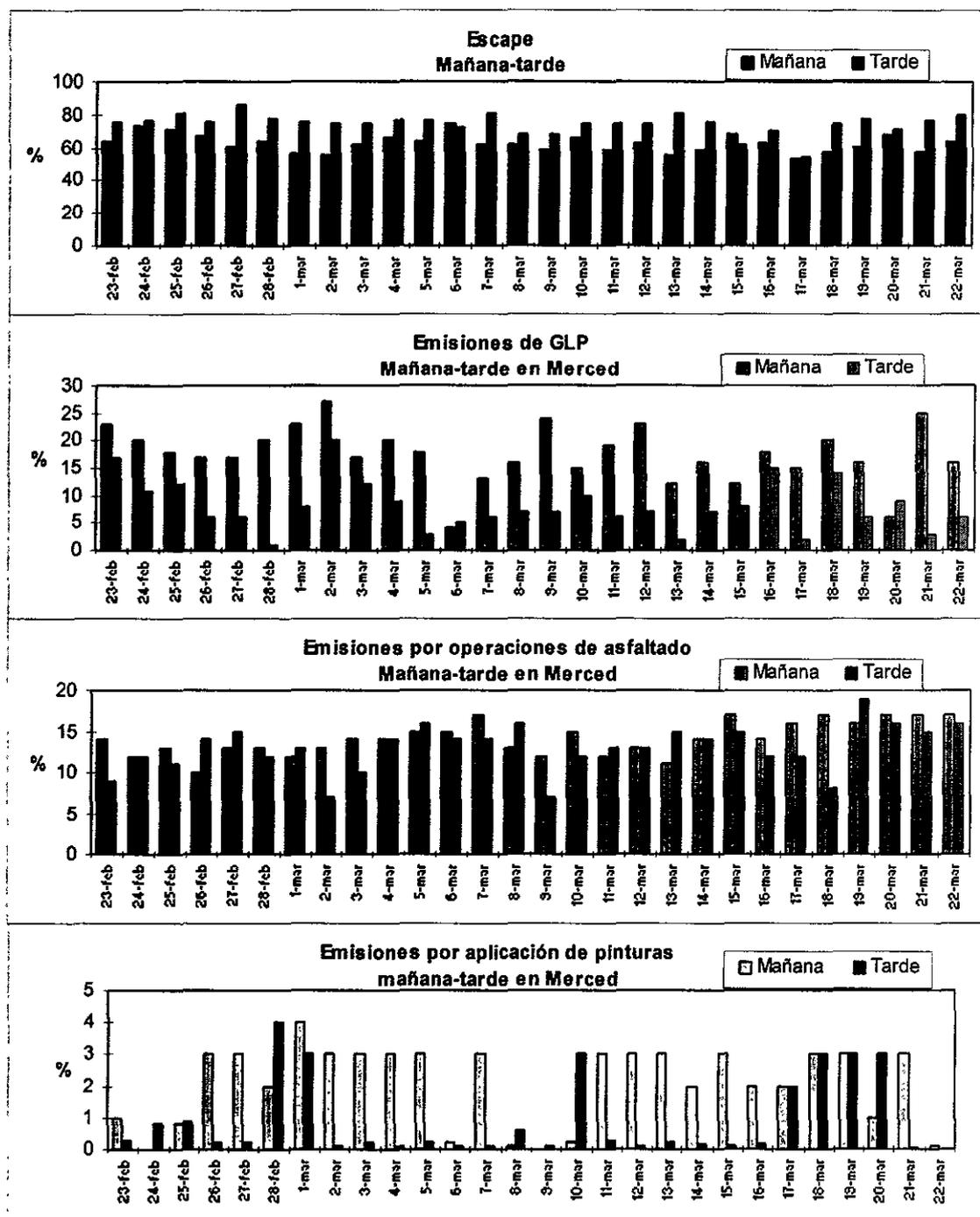


Figura 5.3 Comparación de las contribuciones mañana-tarde por fuente en la Merced

En esta figura se observa el aumento en la contribución de las emisiones vehiculares en las muestras vespertinas. Lo anterior se relaciona con el comportamiento típico de las emisiones vehiculares que presentan un pico alrededor de las 14:00. El cambio más notable lo presenta la contribución por emisiones de gas LP, la cual disminuye debido al aumento de la temperatura y la dispersión de las especies que se encontraban más concentradas en las horas de la mañana. En cuanto a

las contribuciones por proceso de asfaltado las diferencias no son muy grandes entre la mañana y la tarde, con excepción de tres de los días en que las contribuciones vespertinas son casi el doble de las matutinas. Para el resto de los días no hay un patrón de comportamiento regular y a veces las contribuciones son más altas en la mañana y otras en la tarde, esta situación se observa tanto en el caso en el que solamente se utilizan los perfiles por omisión como en el caso en que se incrementa el número de perfiles para el ajuste. La contribución por uso de pinturas no presenta un patrón constante, aunque se presenta en la mayoría de los casos durante la mañana. Lo anterior puede significar que la actividad también es muy variable predominando en el turno matutino.

5.1.2 Sitio Xalosoc

Como se mencionó anteriormente, en la campaña de IMADA97 los muestreos para los sitios Xalostoc y Pedregal fueron solamente de doce días en comparación de los de 28 días para la estación Merced. Por otra parte los muestreos tuvieron una duración menor y se realizaron durante la mañana de 6:00 a 9:00.

Xalostoc es una zona situada al noreste de la ZMCM que presenta una alta actividad industrial ya que se ubican muchas empresas entre las que se encuentran las gaseras. Asimismo presenta mucho tránsito no solamente por ser una zona industrial, sino porque la salida de la carretera a Pachuca cruza todo el sitio. En la tabla 5.5 se presentan los resultados obtenidos utilizando los perfiles por omisión que no presentan colinearidad: escape, gas LP, asfalto, pinturas y otros.

Tabla 5.5 Contribuciones de las fuentes obtenidas con el Modelo CMB para Xalostoc utilizando los perfiles que no presentan colinearidad

Fecha	R ²	X ²	% masa calculada	Masa Calculada ppbC	Masa Medida ppbC	% Escape	% gas LP	% Asfalto	% Pintura	% Otros
11-mar	0.97	1.53	101	3815.1	3777.3	58	23	12	2	6
12-mar	0.95	2.24	98.3	4667.8	4748.5	58	23	12	1	5
13-mar	0.96	1.61	96.9	2624.3	2708.3	45	32	11	0.04	9
14-mar	0.96	1.69	98	5178.6	5284.3	53	29	11	1	4
15-mar	0.96	1.41	95.1	2041.1	2146.3	45	28	8	1	13
16-mar	0.93	2.93	94.7	2478.8	2617.5	44	27	10	1	13
18-mar	0.94	2.85	103	4407.3	4278.9	58	28	13	1	3
19-mar	0.95	2.06	103.8	4192.8	4039.3	58	26	11	1	8
20-mar	0.95	2.1	98.8	1767.1	1788.6	67	12	8	0	12
21-mar	0.96	2.01	100.1	2270.5	2268.2	53	26	11	0.09	9
22-mar	0.94	2.11	93.4	1135.4	1215.6	49	20	6	0	18
23-mar	0.95	2	102.9	2767.9	2689.9	46	42	8	0.01	7
Promedio	0.95	2.0	98.8±3.4	3112±1292	3130±1266	52.8±7	26±7	10.1±2	0.7±0.6	8.9±4.4

Al igual que en el sitio la Merced, las emisiones de escape son las que contribuyen en mayor proporción, presentando un mínimo de 45% un máximo de 67% y un promedio de 53%. Le sigue la contribución por gas LP con valores extremos atípicos

(máximo 42% y mínimo 12%) con un promedio del 23%. La contribución por operaciones de asfaltado tuvo un valor máximo de 13% y mínimo de 6% y promedio del 10%. La última fuente considerada fue la de aplicación de pinturas y/o artes gráficas la cual tuvo una contribución promedio del 0.7%. La fuente denominada "otros", que corresponde a fuentes no explicadas que se relacionan con especies no identificadas o no utilizadas en el modelo, tiene una contribución con altas variaciones en los días de muestreo presentando un mínimo de 3% y un máximo de 18%.

El modelo se corrió utilizando las fuentes de diesel, evaporativas y alimentos, aunque en todos los casos presentaron colinearidad. La tabla 5.6 muestra los resultados obtenidos. Se aprecia la disminución en las contribuciones de emisiones de escape al mismo tiempo que se incrementan las contribuciones por diesel y evaporativas. El promedio de emisiones de escape disminuyó de un promedio de 53% a 34% mientras que el promedio de diesel fue de 16% y el de evaporativas del 5%. Sumando las contribuciones promedio de escape, diesel y evaporativas se obtiene un total de 54.83% de contribución vehicular frente a un 52.8% obtenido al utilizar solamente el perfil de escape. La relación entre ambos resultados es de 1.07% incrementándose la contribución vehicular en solamente un 3.7%.

Tabla 5.6 Contribuciones de las fuentes obtenidas con el Modelo CMB para Xalostoc utilizando los perfiles que presentan colinearidad

Fecha	R ²	X ²	% masa calculada	Masa Calculada ppbC	Masa Medida ppbC	% Escape	% gas LP	% Asfalto	% Pintura	% Otros	% Evap	% Diesel	% Alim
11-mar	0.98	1.34	104	3928.4	3777.3	41	19	12		7	6	14	6
12-mar	0.98	1.57	100.3	4762.7	4748.5	41	20	12	0.07	6	5	12	4
13-mar	0.98	1.42	102.3	2770.6	2708.3	29	30	10		10	1	21	1
14-mar	0.98	1.67	100.6	5316.0	5284.3	36	27	11	1	5	5	13	3
15-mar	0.97	1.41	99.9	2144.2	2146.3	31	26	7		15	1	20	1
16-mar	0.96	2.31	100.8	2638.4	2617.5	22	24	10		15	1	29	0
18-mar	0.98	1.78	108	4621.2	4278.9	36	25	13	1	5	5	21	1
19-mar	0.97	2.3	102.6	4144.3	4039.3	33	18	11	1	9	7	9	6
20-mar	0.95	2.98	100.6	1799.3	1788.6	48	6	8		13	5	13	9
21-mar	0.96	2.68	101	2290.9	2268.2	36	22	11	0.06	10	3	10	8
22-mar	0.96	1.62	93	1130.5	1215.6	28	17	7		18	15	15	8
23-mar	0.97	1.96	106.1	2854.0	2689.9	24	38	8		8	8	14	8
Promedio	0.97	1.9	102±3.7	3200±1320	3130±1266	34±7.5	22±8	10±2	0.6±0.5	10±4	5.2±4	16±5.7	5±3

La contribución de gas LP también disminuye a un promedio del 22.7% al incorporarse el perfil de alimentos, aunque cabe mencionar que la disminución no fue tan grande como en el caso de la Merced. En este caso la suma de gas LP y alimentos da una contribución de 27.25% frente a un 26.3% obtenido cuando solamente se utiliza el perfil de gas LP. La relación entre ambos valores es de 1.04% y el incremento en la contribución por este tipo de fuente fue del 3.5%. La contribución de asfalto es prácticamente la misma, al igual que la de pinturas y la de otros aumentó ligeramente. Los porcentajes de masa calculados se incrementan al utilizar más perfiles, alcanzando

valores de hasta un 106% con lo que alguna o algunas fuentes están sobrerrepresentadas, sin embargo no se excede el 10% de margen del modelo.

En la figura 5.4 se presentan las contribuciones de las distintas fuentes a la presencia de COV en Xalostoc, utilizando los 5 perfiles por omisión y en la figura 5.5 utilizando los tres perfiles adicionales. Nuevamente se grafica en las ordenadas el porcentaje acumulado de contribución de las fuentes y en las abscisas los días modelados.

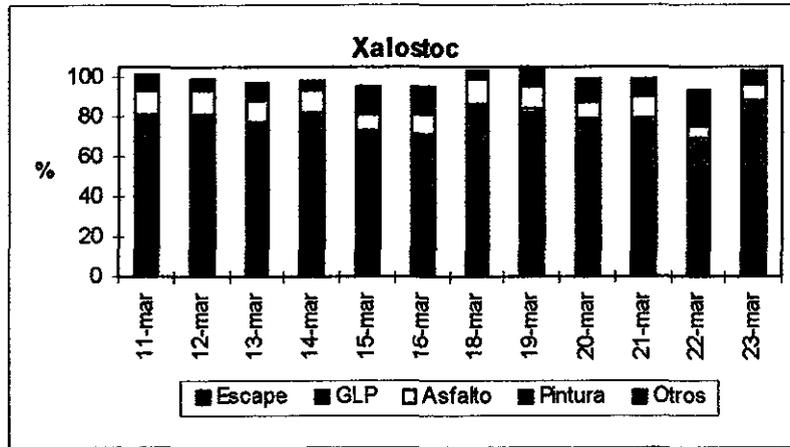


Figura 5.4 Contribución de las diferentes fuentes en Xalostoc utilizando perfiles sin colinealidad

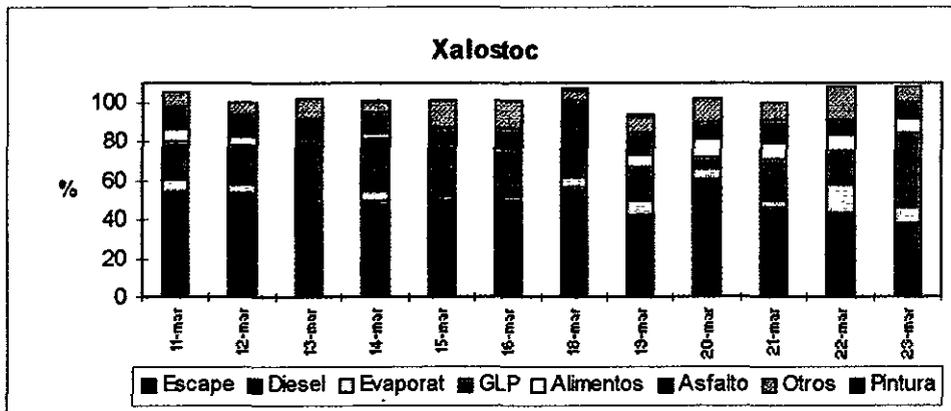


Figura 5.5 Contribución de las diferentes fuentes en Xalostoc utilizando perfiles con colinealidad

5.1.3 Sitio Pedregal

Pedregal es un área al sudoeste de la ZMCM básicamente residencial y con actividades comerciales en oficinas. En la tabla 5.7 se presentan los resultados

obtenidos para esta zona utilizando los cinco perfiles por omisión. La contribución de las emisiones de escape es la más alta con un máximo de 74%, un mínimo de 53% y un promedio de 61%. La contribución por gas LP tuvo un valor máximo atípico de 35% (ya que todos los demás valores son cuando mucho del 26%) y un mínimo del 19%. El promedio fue del 23.7% o del 20% si no se toma en cuenta el muestreo del 22 de marzo. La contribución por operaciones de asfaltado tuvo un promedio de 8.8% con porcentaje máximo de 10% y mínimo del 6%. La contribución por pinturas fue menor al 1%, así como la de otros.

Tabla 5.7 Contribuciones de las fuentes obtenidas con el Modelo CMB para Pedregal utilizando los perfiles que no presentan colinearidad

Fecha	R ²	X ²	%masa calculada	Masa Calculada ppbC	Masa Medida ppbC	% Escape	%gas LP	% Asfalto	% Pintura	Otros
11-mar	0.95	1.71	90	1210.8	1345.3	53	26	10	0.14	1
12-mar	0.93	2.35	85	1224.2	1440.2	57	19	9	0	1
13-mar	0.95	2.05	86	1352.9	1573.1	54	22	10	1	0
14-mar	0.94	2.09	88	1191.3	1353.7	56	22	10	1	0
15-mar	0.95	1.58	89	913.9	1026.9	56	22	9	1	1
18-mar	0.96	1.29	103	1225.1	1189.4	70	22	10	2	0
19-mar	0.92	2.79	99	1410.8	1425	68	23	8	0.06	0
20-mar	0.94	2.2	101	701.7	694.8	74	19	8	1	0
21-mar	0.94	2.28	100.5	1284.4	1278	66	25	9	1	0
22-mar	0.94	1.94	100	524.0	524	57	35	8	0.03	0
23-mar	0.95	1.86	95	614.8	647.2	59	26	6	0.03	4
Promedio	0.94	2.01	94±6.7	1059±314	1136±361	61±7.2	23.7±4	8.82±1.2	0.66±.6	0.64±1

La tabla 5.7 muestra los resultados cuando se aplicó el modelo utilizando las fuentes por omisión más la de diesel, evaporativas y alimentos. En todos los casos se presentaron las agrupaciones de incertidumbre por similitud. Al igual que en Merced y Xalostoc, el perfil vehicular se distribuye en las tres fuentes: escape (50%), diesel (10.3%) y evaporativas (2.7%) cuya suma da un porcentaje promedio de 64, frente al valor de 61 obtenido cuando solamente se utilizan las 5 fuentes por omisión. La relación entre ambos valores es de 1.04 y la diferencia en la contribución por fuente vehicular es del 4.2%.

Las contribuciones de gas LP (21%) y alimentos (4.2%) suman 25.2% que representan un 4.2% más alto en contribución total que el porcentaje obtenido solamente con el perfil de gas LP. Las contribuciones por aplicación de pinturas y/o artes gráficas, por asfalto y por otras fueron similares a la otra distribución.

En las figuras 5.5 y 5.6 se presenta el resumen de las contribuciones diarias utilizando los 5 perfiles por omisión en el primer caso y los 8 perfiles que presentan colinearidad en el segundo caso. Como en los casos anteriores, en las ordenadas se grafica el porcentaje acumulado de las contribuciones de las fuentes y en las abscisas los días modelados.

Tabla 5.7 Contribuciones de las fuentes obtenidas con el Modelo CMB para Pedregal utilizando perfiles que presentan colinearidad

Fecha	R ²	X ²	%masa calculada	Masa Calculada ppbC	Masa Medida ppbC	% Escape	% gas LP	% Asfal	% Pintur	% Evap	% Otros	% Diesel	% Alim
11-mar	0.96	1.99	93	1251.1	1345.3	34	23	10	0	8	2	19	5
12-mar	0.94	2.76	86	1238.6	1440.2	46	17	9	0	1	1	10	2
13-mar	0.95	2.4	87	1368.6	1573.1	42	18	10	1	1	0	9	7
14-mar	0.95	2.31	89	1204.8	1353.7	45	18	10	1	1	0	9	5
15-mar	0.96	2.02	90	924.2	1026.9	45	18	9	1	5	2	5	6
18-mar	0.96	1.65	103	1225.1	1189.4	59	17	10	2	4	0	8	8
19-mar	0.92	2.58	98	1396.5	1425	75	23	8	1	0	0	0	0
20-mar	0.95	2.2	101.4	704.5	694.8	56	18	8	0	0	0	22	0
21-mar	0.94	2.41	100.5	1284.4	1278	58	24	9	1	5	0	9	0
22-mar	0.96	1.98	86	450.6	524	31	29	8	0	2	0	19	12
23-mar	0.95	1.75	99.8	645.9	647.2	59	26	6	0.2	3	1	3	0
Promedio	0.95	2.186	94±6.6	1063±326	1136±361	51±13	21±4	9±1	0.6±0.6	2.7±2	0.5±0.8	10±6.9	4±4

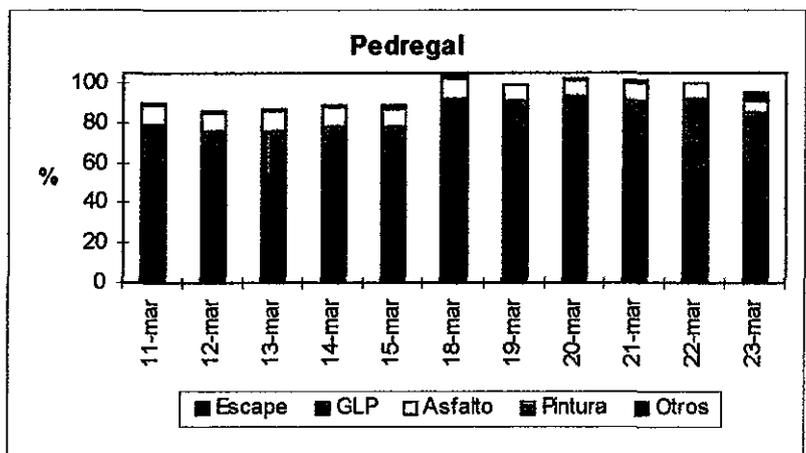


Figura 5.5 Contribución de las diferentes fuentes en Pedregal utilizando perfiles sin colinearidad

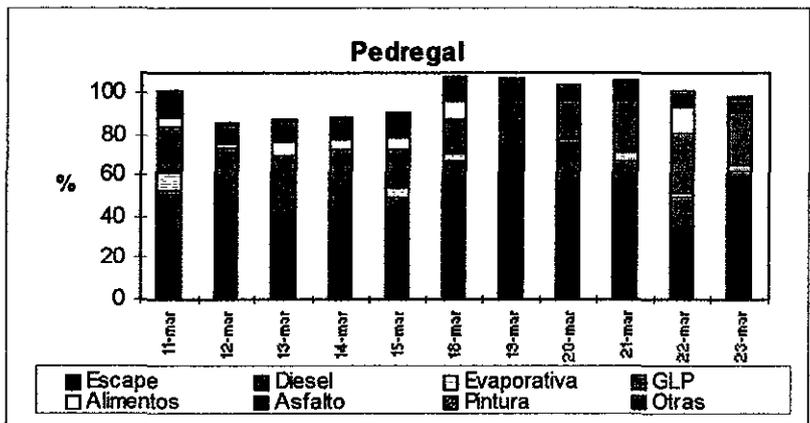


Figura 5.6 Contribución de las diferentes fuentes en Pedregal utilizando perfiles con colinearidad

5.2 COMPARACIÓN DE RESULTADOS EN LOS TRES SITIOS

En las secciones anteriores se presentaron los resultados obtenidos al aplicar el modelo CMB a los datos ambientales de tres sitios de la ZMCM utilizando los perfiles obtenidos en este trabajo.

En esta sección se pretende realizar una comparación de los resultados en los tres sitios modelados. Sin embargo, cabe recordar que en el caso de la Merced se hicieron muestreos integrados de seis horas, mientras que para Xalostoc y Pedregal los muestreos ambientales fueron de tres horas, por lo que este hecho debe ser tomado en cuenta al hacer la revisión completa, ya que en el caso de la Merced pudiera haber pequeños cambios en la distribución de las contribuciones por incorporar tres horas más de muestreo. Esta observación se hace principalmente porque al evaluar las diferencias entre las muestras matutinas y vespertinas se observó el aumento de las emisiones de escape y la disminución de las de gas LP al avanzar el día por lo que puede pensarse que de haber sido el muestreo en la Merced de tres horas probablemente la contribución de emisiones de escape hubiera sido ligeramente menor y las de gas LP un poco más altas.

En la figura 5.7 se presenta una gráfica para cada una de las fuentes más importantes en donde las ordenadas representan el porcentaje de contribución de la fuente y en las abscisas los días mismos días modelados que coinciden para los tres sitios (11, 12, 13, 14, 15, 16, 19, 20, 21, y 22 de marzo de 1997). Es posible apreciar que existe variación en los distintos días evaluados, pero se presentan tendencias claras del comportamiento de la contribución de las fuentes.

La contribución por emisiones de escape es la más importante en los tres sitios, siendo en promedio de 62.6% para Merced, de 52.8% para Xalostoc y de 61% para Pedregal. Como se mencionó anteriormente, la Merced es un sitio sumamente comercial en el que hay gran actividad vehicular, comercios de todo tipo, servicios, establecimientos de comida, etc., por lo que es lógica la alta contribución por emisiones de escape.

En Pedregal que tiene una contribución semejante, la actividad comercial es muy distinta a la de la Merced, ya que se refiere a oficinas, tiendas de departamento y pocos establecimientos de servicios, por lo que también la principal fuente de COV es la vehicular. En Xalostoc la actividad industrial es elevada, lo que se relaciona con la emisión de grandes cantidades de COV a la atmósfera, por ello, la contribución por fuente vehicular disminuye ya que hay otras fuentes de emisión presentes en la zona.

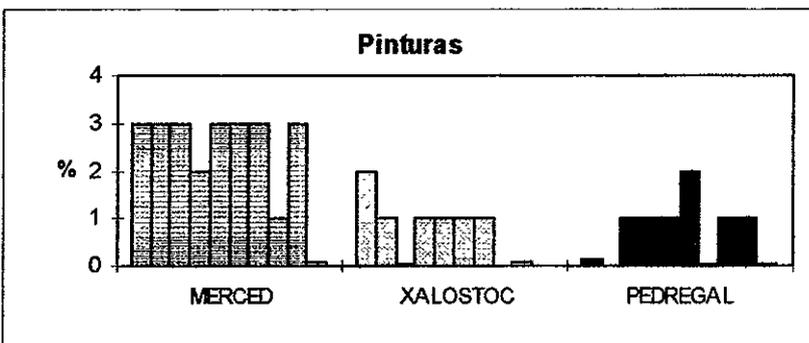
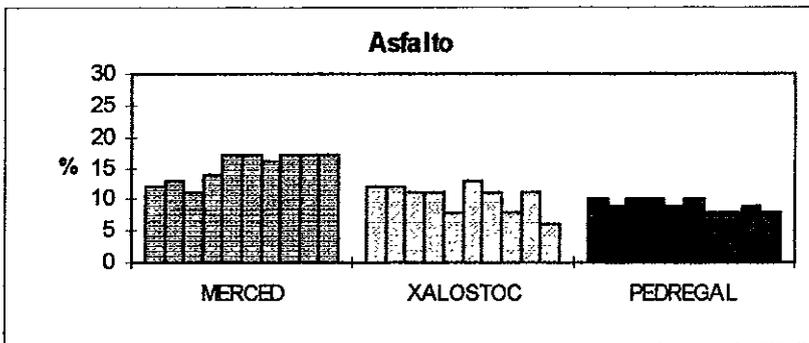
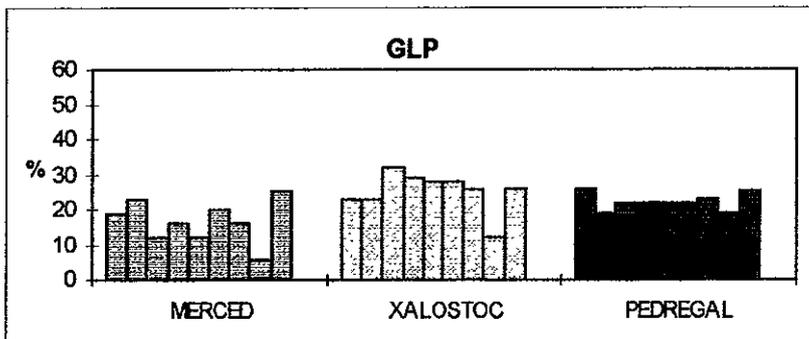
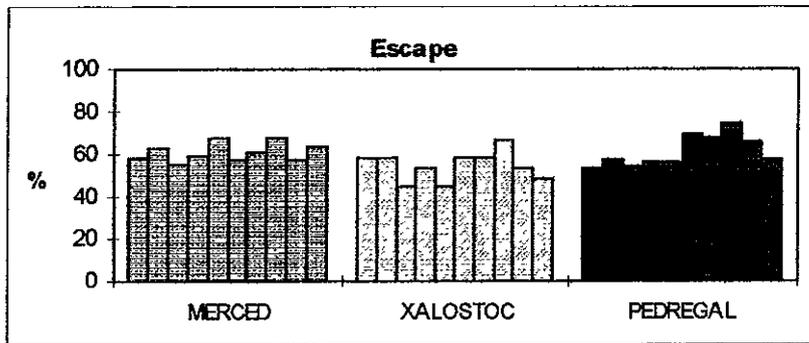


Figura 5.7 Porcentaje de la contribución de las fuentes en Merced, Xalostoc y Pedregal

En la figura 5.8 se presenta el resumen de las contribuciones de cada fuente a la presencia de COV (incluyendo las que presentan colinearidad), para los tres sitios evaluados.

Al comparar los tres tipos de emisiones vehiculares (escape a gasolina, diesel y evaporativas), se observa que la contribución promedio por emisiones de escape a gasolina es más alta en la Merced y Pedregal (45% y 51% respectivamente) en comparación con Xalostoc que es del 34%, lo anterior implica que el tipo de vehículos que circulan en la zona de Pedregal corresponde más a automóviles ligeros, en la Merced hay más contribución de vehículos a gasolina que en Xalostoc pero menos que en Pedregal.

En Xalostoc la contribución promedio por diesel es la más alta (15.9%), en Merced es similar (14.7%), ambas son mayores que el promedio en Pedregal (10%), aunque este valor queda dentro de los valores de incertidumbre de los otros sitios. Sin embargo, puede pensarse que el aumento en el promedio es debido a que en los dos primeros sitios hay una alta carga de autobuses y camiones de carga, además de que en Xalostoc varias industrias utilizan este combustible en los procesos productivos. La contribución de emisiones evaporativas tiene los valores más altos en Merced y Xalostoc (6.5 y 5.2%), lo cual se relaciona con el tipo de actividades de servicios como desengrasadoras que utilizan destilados de petróleo similares y quizá también por el tipo y cantidad de vehículos que circulan en dichas zonas, ya que en Pedregal el porcentaje fue menor (2.7%).

Otras emisiones se relacionan también con las actividades que se realizan en las zonas, por ejemplo, en Xalostoc se tienen los porcentajes más altos de gas LP (26.3%) lo cual se vincula con las industrias gaseras presentes en la zona. Asimismo, este es el único sitio en el que se presenta una contribución alrededor del 10% del perfil relacionado con fueetes no identificada (otras); esta contribución no se presenta en la Merced y en Pedregal solamente en un 0.5%. En Pedregal las principales contribuciones además de las de escape son las de gas LP (23%) ya que hay una zona residencial muy grande por lo que estas emisiones corresponden a la distribución y a fugas de los tanques de gas.

En la Merced se tiene la menor contribución por gas LP (17.5%) ya que hubo una mayor proporción de otras contribuciones como son las de asfalto y la de pinturas puesto que en la zona hay una gran cantidad de establecimientos abiertos de pintura automotriz. La contribución de esta fuente de pinturas fue mucho menor en los otros sitios.

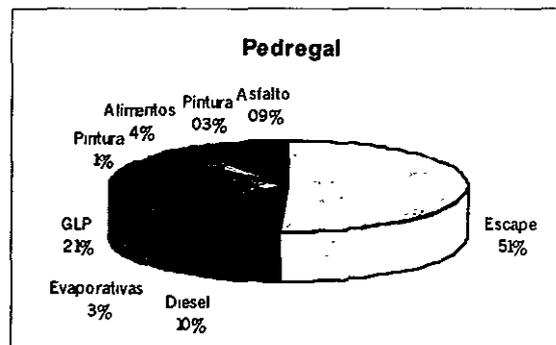
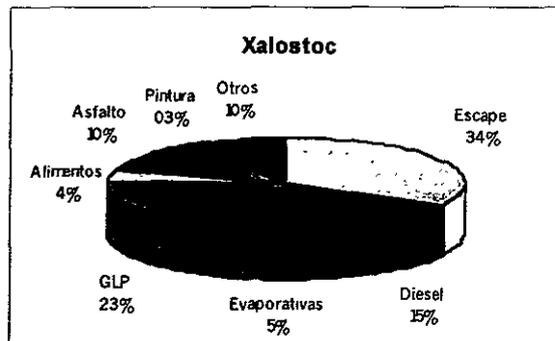
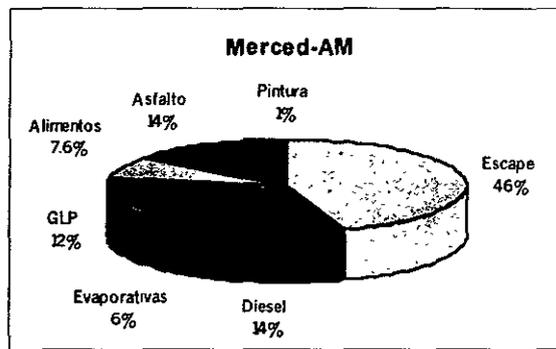


Figura 5.8 Contribución de las fuentes de emisión en Merced, Xalostoc y Pedregal incluyendo fuentes que presentan colinearidad

En cuanto a las emisiones atribuidas a la preparación de alimentos los valores más altos fueron en la Merced (7.6%) ya que en la zona hay varios mercados y una gran cantidad de puestos callejeros de comida. En Xalostoc y Pedregal las contribuciones son alrededor del 4%, ya que en esas zonas solamente hay restaurantes, establecimientos de pollos rostizados, etc., que pueden ser las causantes de dichas emisiones.

La contribución por relleno sanitario solamente se tuvo en el sitio Merced, quizá por la existencia de muchos basureros cercanos a los mercados. Sin embargo, parece más adecuado desarrollar un perfil para los basureros a cielo abierto, ya que es muy probable que las emisiones de COV por los procesos aerobios de estos lugares sean distintas a las de los procesos anaerobios de los rellenos sanitarios. Cabe mencionar que el comportamiento del perfil de relleno sanitario al aplicarlo en el modelo no fue

muy bueno, puesto que presentaba mucha colinearidad con el perfil de escape, el de asfalto y el de pinturas; por esto, no fue muy precisa la evaluación de esta fuente.

5.3 COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS CON EL INVENTARIO DE EMISIONES

Una de las aplicaciones de los modelos de receptor es la evaluación de los inventarios de emisión, ya que el modelo CMB distingue entre los diferentes tipos de fuentes por sus diferencias químicas, mientras que los inventarios de emisión se estiman de las emisiones específicas de las fuentes.

En la ZMCM se reportó el inventario de emisiones en el año de 1996. Este inventario contiene los datos para toda la ZMCM. La estimación de los valores reportados se realiza por distintas técnicas: uso del modelo Mobil5 para emisiones vehiculares, cálculos de balance de materia para las industrias, uso de modelos como Tanks, y SIMS para el cálculo de emisiones evaporativas y rellenos sanitarios respectivamente, uso de factores de emisión utilizados en otros países para el cálculo de algunas fuentes de área, etc. Debido a la variedad en estos cálculos y a que en México no se han realizado estudios específicos para la determinación de factores de emisión, además de que la experiencia es muy reciente, puede haber una alta incertidumbre en los valores reportados. El inventario de la ZMCM proporciona las emisiones por año y no está disgregado en zonas u horarios, por lo que la comparación que se realiza en este trabajo tiene limitaciones por esta situación, ya que los resultados del CMB reflejan las emisiones de algunas horas durante el día, mientras que el inventario representa las emisiones promedio de las 24 horas.

Otra limitación en esta comparación es la falta de las emisiones biogénicas en el modelo, ya que el haber utilizado como perfil al isopreno parece no haber sido lo suficientemente representativo ya que en general se tuvieron contribuciones negativas. Esto puede deberse a que en realidad las emisiones de este tipo son muy pequeñas en la ZMCM, el inventario reporta solamente un 3% y es posible que en los sitios medidos realmente no haya este tipo de emisiones.

La comparación se reporta en términos relativos, es decir en porcentaje de las emisiones totales y se representan en la figura 5.9, en donde las ordenadas corresponden a los porcentajes de las contribuciones obtenidas utilizando el modelo CMB (para los tres sitios y para el promedio de ellos) y las reportadas por el inventario de emisiones, mientras que las abscisas corresponden a las fuentes.

De acuerdo a los resultados se puede decir que los valores encontrados por el modelo para las emisiones vehiculares utilizando solamente los perfiles sin colinearidad y que corresponden al primer grupo de barras (58.8%), concuerdan con el inventario de emisiones (54.1%). Cuando se separan las emisiones vehiculares en

escape a gasolina, diesel y evaporativas, se observa que los resultados del modelo son parecidos a los reportados por el inventario en lo que se refiere a las emisiones de escape a gasolina, sin embargo en el caso de diesel las reportadas por el inventario (5.2%) son bastante menores que las encontradas en este trabajo (13.8 ± 6.6), por lo que puede decirse que estas emisiones están subvaluadas en el inventario de emisiones.

En el caso de las emisiones evaporativas también los datos reportados por el inventario (1.9%) y que corresponden a evaporaciones por el almacenamiento y distribución de gasolina fueron menores a las obtenidas en este trabajo (5.6 ± 3.4), aunque quedan dentro del rango de incertidumbre; sin embargo, en este caso cabe mencionar que en el modelo CMB deben haber sido incluidas también emisiones evaporativas de la flota vehicular, las cuales son consideradas por el inventario dentro de las emisiones vehiculares.

Las contribuciones a la presencia de COV por gas LP obtenidos en este estudio son muy similares a las reportadas por el inventario de emisiones y en especial con el promedio de los tres sitios; sin embargo, en lo que respecta a las emisiones por operaciones de asfaltado, los resultados obtenidos en este trabajo son distintos en el sentido de que esta fuente es importante contribuyente a la presencia de COV en la ZMCM (11%), mientras que en el inventario aparece con una proporción mucho menor (1.9%). Por esto, se puede aseverar que estas emisiones están subestimadas en el inventario de emisiones y es muy importante considerar esta fuente dentro de las estrategias de control de la contaminación atmosférica.

Los resultados obtenidos con relación a las emisiones por aplicación de pinturas y artes gráficas corresponden a las reportadas por el inventario de emisiones.

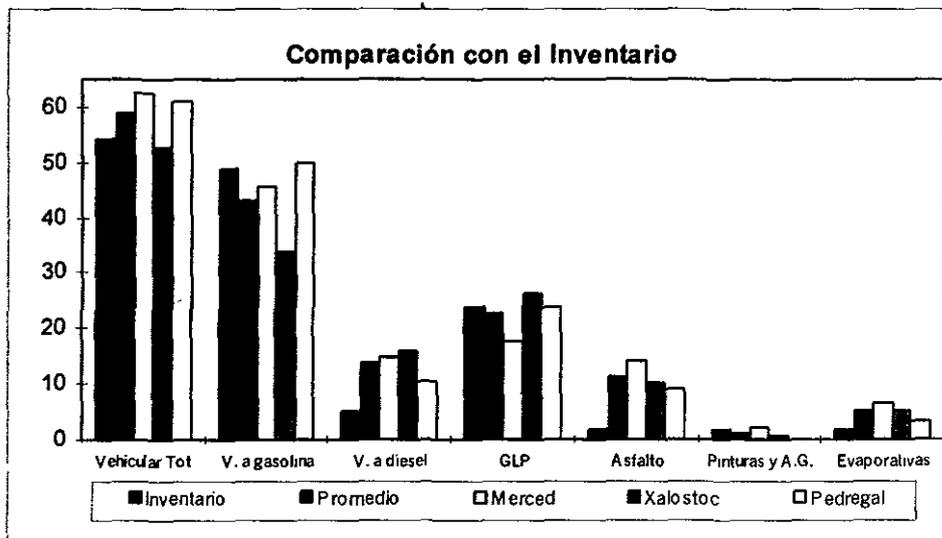


Figura 5.9 Comparación de los resultados del CMB con los del inventario

Finalmente, cabe mencionar que en este estudio las emisiones por fuentes fijas quedan subestimadas ya que no se desarrollaron perfiles de emisión de ellas, aunque

algunas de las emisiones como es el uso de disolventes y uso de combustibles muy probablemente quedaron consideradas en los perfiles desarrollados.

5.4 PROTOCOLO DE VALIDACIÓN

En el capítulo anterior, en la sección 4.5.2 se discutieron los dos primeros puntos del proceso de validación que correspondían a la aplicabilidad del modelo y a la selección de los perfiles, en esta sección se discuten las demás etapas.

3) Evaluar los resultados de las salidas y el cumplimiento de las mediciones

El modelo tuvo un buen comportamiento, ya que para todas las muestras los valores tuvieron un valor de R^2 de 0.92-0.97 y de X^2 entre 1 y 2.5. Los porcentajes de masa medidos fueron muy cercanos al 100% y solamente en la estación Pedregal el promedio fue del $94 \pm 6.7\%$ que es aceptable. En la figura 5.10 se muestra la correlación de las masas medidas y calculadas en todas las corridas del modelo realizadas.

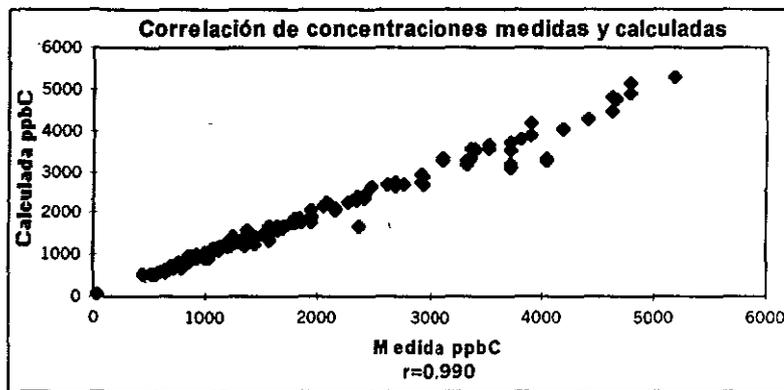


Figura 5.10 Correlación entre las masas medidas y calculadas en los tres sitios

4) Identificar y evaluar las desviaciones de las suposiciones del modelo

Como se discutió en el primer capítulo (sección 1.4), se hacen 6 suposiciones que para el uso del modelo CMB, el grado con que estas suposiciones se cumplen implicará el grado de incertidumbre de los resultados obtenidos.

La suposición 1 que se refiere a la consistencia de los perfiles de las fuentes, se cumple en los perfiles de fuentes más importantes. En las pruebas realizadas antes de correr el modelo se prueba que los perfiles de las fuentes más importantes son consistentes al cambiar condiciones. Por ejemplo se vio que el perfil vehicular medido en cruceo presenta una similitud muy grande con el

perfil medido en cruceros. Al disgregar el perfil vehicular en perfiles de escape, diesel y evaporativas, la suma de los tres es prácticamente constante en todos los casos con un aumento de 4%. Lo mismo sucede con el perfil de gas LP que al desagruparlo en contribución por alimentos y por distribución y fugas de gas LP la suma es consistente en todos los casos. Asimismo se mostró que los distintos perfiles de pinturas dan resultados muy similares al correr el modelo lo mismo que los de artes gráficas.

Con respecto a la suposición 2 de que las especies no reaccionan unas con otras, solamente se tomaron como especies de ajuste aquéllas cuyos tiempos de residencia son comparables a los tiempos de residencia de la masa atmosférica, por lo que esta suposición se cumplió en forma casi completa.

La suposición 3, que involucra la inclusión de las fuentes más importantes parece haber sido cumplida ya que los porcentajes de masa calculados son cercanos al 100% por lo que se considera que todas las fuentes importantes fueron incluidas en la aplicación del modelo. Evidentemente la fracción que corresponde a fuente no identificada "otros" es imposible de resolver en forma adecuada por el modelo ya que no se conocen las especies involucradas. La contribución de esta fuente fue importante en Xalostoc en donde hay gran actividad industrial que implica la presencia de diversos compuestos quizá no identificados.

La suposición 4 se cumple en todos los casos ya que siempre el número de especies excedió al número de fuentes. En todas las corridas se utilizaron alrededor de 25 especies en comparación de los 5 a 8 perfiles de fuentes.

Con relación a la suposición 5 relativa a la colinearidad, las estimaciones iniciales muestran el potencial de colinearidad entre los perfiles de escape, evaporativas y de diesel. Asimismo, siempre apareció la agrupación entre el perfil de gas LP y cocción de alimentos. Las agrupaciones de incertidumbre/similitud definidos por Watson²² en 1991, aparecieron con frecuencia en los análisis que agrupan dos o más de estos perfiles. Los agrupamientos no necesariamente significan que los perfiles son colineales; en realidad indican que el error estándar asignado a la categoría que representa el perfil en el agrupamiento debería ser menor que el error estándar asignado a la contribución de la fuente estimada y asociada a cada perfil. Aunque el error estándar para este tipo de fuente con frecuencia se aproxima al 30% de la estimación de la contribución de la fuente, indicando una incertidumbre en la colinearidad en adición a la incertidumbre analítica, los 3 perfiles vehiculares y los 2 perfiles asociados al gas LP se retuvieron de manera que las variaciones temporales y espaciales de las fuentes pudieran examinarse.

En lo que se refiere a la suposición 6, se hicieron algunas pruebas de aleatoriedad y la normalidad de los errores medidos, aunque hay que realizar más determinaciones.

5) Identificar y corregir las deficiencias en los datos de entrada

Los resultados presentados en las tablas y gráficas en las secciones anteriores muestran que las concentraciones en las distintas fuentes son relativamente uniformes en cada uno de los sitios, es decir en todos los casos la fuente que más contribuyó fue la de emisiones de escape, seguida por gas LP, operaciones de asfaltado y pinturas. Las variaciones entre los diferentes sitios siguen un patrón general que puede verse claramente en la figura 5.9.

Si se eliminan los resultados atípicos mencionados, las tendencias son aun más claras; sin embargo, se decidió conservar los datos dentro de las estadísticas ya que tampoco se cuenta con bases de datos ambientales muy grandes.

Los valores obtenidos, son el resultado de una gran cantidad de corridas del modelo en las que se variaron las especies y los perfiles de fuentes. Aquellos perfiles de fuentes que no mostraban consistencia en las series de datos ambientales se eliminaron como especies por omisión, este fue el caso de rellenos sanitarios y gasolina líquida.

6) Verificar la consistencia y estabilidad de las estimaciones de las contribuciones de las fuentes

Las estimaciones de las fuentes y los análisis estadísticos se revisaron varias veces para corregir errores. Algunas de las corridas fueron repetidas modificando los perfiles originales por perfiles afines, encontrándose una gran similitud en los resultados.

7) Evaluar los resultados del CMB con respecto a otros análisis de datos y métodos de evaluación de fuentes

Entre los objetivos del estudio se encontraba la comparación de los reportes del inventario de emisiones, el cual se realizó en la sección anterior. Varios de los resultados de este estudio son consistentes con los del inventario, aunque hay otros en los que se encuentran diferencias importantes como es el caso de las emisiones de asfalto, por lo que este estudio da una señal de alerta sobre la vigilancia que debe de tenerse sobre estas emisiones.

6. REFERENCIAS

Se destacan las referencias más importantes en la realización de este trabajo.

1. DDF (1995). Departamento del Distrito Federal. *Inventario de Fuentes de Area*
2. Seinfeld.J. (1989). *Urban air pollution: state of the science*. Science.70: 745-752.
3. Seinfeld J. y Pandis S. (1997). *Atmospheric chemistry and physics*. "From air pollution to climate change". John Wiley and Sons, New York, N.Y
4. Browman y Seinfeld. (1994). *Ozone productivity of atmospheric organics*. Journal of geophysical research. 99, D3:5309-5324
5. Seinfeld J. (1989). Urban air pollution: *State of the science*. Science 243 (4892): 745-652.
6. Jeffries H. (1996). Atmospheric photochemistry: *The formation of tropospheric ozone from VOCs and NOx*. http://airsite.unc.edu/atchemunc/harvey_lib/presentations.html.
7. Calvert J. (1976). *Hydrocarbons involvement in photochemical smog formation in Los Angeles atmospheres*. Environmental Science and Technology 10:256-262.
8. Atkinson R. (1990). *Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: a review*. Atmospheric Environment, 24A, 1-41.
9. Russell A., Milford M., Bergin S., McNair L. (1995) *Urban Ozone Control and Atmospheric Reactivity of Organic Gases*. Science. 269: 491-495.
10. DDF, Gobierno del Estado de México, Secretaria de Medio Ambiente Recursos Naturales y Pesca, Secretaría de Salud (1997). *Programa para mejorar la Calidad del Aire en el Valle de México (PROAIRE) 1995-2000*.
11. Carter W.P.L. (1994). *Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds*. Air and Waste Management Association. 44:881-899.
12. Bowman F., Pilinis C. y Seinfeld J. (1995). *Ozone and aerosol productivity of reactive organics*. Atmospheric Environment 29:579-589.
13. Rapoport R. D. (1989). *Analysis of volatile organic compound emission control methods to reduce urban ozone concentrations*, Ph.D. Thesis, University of California.
14. Gómez S. y Castillo P. (1985). *Chromosomal alterations induced in vicia faba by different industrial solvents. Thinner, toluene, benzene, nhexane, nheptane and ethyl acetate*. Cytology. 51:133-152.
15. American Lung Association (1990). *The health costs of air pollution: a survey of studies published. 1984-1989*.
16. CANACINTRA Cámara Nacional de la industria de la Transformación. (1998). *Ciudad de México. Respirando el futuro. Evaluación del Proaire*. Céspedes. México.
17. Ruiz, M. , Gerner M., Seila R and Barbiaux M. (1993). *First results of the HC speciation in Mexico City*. Proceedings of AWMA 86th Annual Meeting and Exhibition, Denver Co, 616.

18. Seila R. , Lonneman W., Ruiz S.M. y Tejada R.(1993). *VOCs in Mexico City Ambient Air*. In Proceedings of International Symposium on the measurements of toxics and related air pollutants. Durham, North Cal, 23-38.
19. Arriaga J., Escalona S, (1997). *Compuestos orgánicos volátiles en la atmósfera de la ZMCM, 1992-1996*. En Contaminación Atmosférica. Compilación de El Colegio Nacional, México.
20. **Blake D. y Rowland F.** (1995). *Urban leakage of liquefied petroleum gas and its impact on Mexico City Air Quality*, Science, Vol 269 : 953-956.
21. Seila R. y Lonneman A. (1988). *Deteremination of ambient air hydrocarbons in 39 U.S. cities*. 81st Meeting of the air pollution control Association. Dallas, U.S.
22. **Watson, J. J., Chow, J., Pace, T.** (1991). *Chemical mass balance*. In *Receptor Modeling for Air Quality Management*, Hopke, P.K. editor. Elsevier Press, New York, NY, 83-116.
23. **Kenski D., Wadden R, Scheff P., Lonneman W.** (1995). *Receptor modeling approach to VOC emission inventory validation in five U.S. cities*. Journal of Environmental Engineering. Vol 121. No 7.
24. Watson J. (1989). Receptor Model in air resource management. Transactions of an APCA internationalspeciality conference. Air and Waste Management Association, Pittsburg P.A.
25. Cooper, J. A., Watson, J. G. y Huntzicker, J. J., (1984). *The effective variance weighting for least squares calculations applied to the mass balance receptor model*, Atmospheric Environmental, 18, 1347-1355.
26. Winchester y J. Nifong G. (1971). *Water pollution in Lake Michigan by trace elements from pollution aerosol fallout*. Water, Air, Soil Pollution, 1:50-54
27. Friedlander, S. K. (1973). *Chemical Elements Balances and identification of Air Pollution Sources*, Environ. Sci. Technol. 7: 235-240.
28. Watson, J. G, Cooper, J., Huntzicker, J. (1984). *The effective variance weighting for least squares calculations applied to the mass balance receptor model*. Atmos. Environ. 18:1347-1355.
29. **Watson, Robinson N., J, Chow J., y Henry R.** (1990). *The USEPA/DRI Chemical mass balance receptor model CMB 7.0*, Environm. Software, 5, 38-49.
30. Scheff, P., Wadden, R., Allen, R. (1984). *Development and validation of a chemical element mass balance for Chicago*. Environmental Science and Technology.
31. Watson, J. G. (1979). *Chemical element balance receptor model methodology for assessing the source of fine and total suspended particulate matter*. Portland, Oregon, Ph.D.
32. Watson J, and Chow, J. (1992). *Transactions PM10 standards and nontraditional particulate source control*, Ed. Air and Waste Management Association. Pittsburg, USA.
33. Watson, J., Chow, J., Lu, Z., Fujita, E., Lowenthal, D, Lawson, D. (1994). *Chemical mass balance source apportionment of PM10 during Southern California Air Quality Study*. Aerosol Science and Technology. 21: 1-36.
34. Chow J., J., Shah and Pace T. (1982). *Source contributions to inhalable particulate matter in major U. S. Cities*. 75th Annual Meeting of the Air Poll. Control Assoc., New Orleans

35. Miranda, J., Andrade E., López-Suárez A., Ledesma R., Cahill T. Y Wakabayashi P. *Receptor model for atmospheric aerosol in southwestern site in Mexico City* (1996).. . Atmospheric Environmental ,30:3471-3479
36. Vega E. , García I., Ruiz M., Barbiaux M., Apam D. (1997). *Application of a chemical mass balance receptor model to respirable particulate matter in Mexico City*. Journal of Air and Waste Management Association. 47:524-529.
37. Aronian P. F., Scheff P. A. y Wadden R. A., (1989). *Wintertime source-reconciliation of ambient organics*, Atmospheric Environment, 23, 911-920.
38. Harley, R. y Cass G. (1994). *Modeling the concentrations of gas-phase toxic organic air pollutants: Direct emissions and atmospheric formation*. Environmental Science and Technology. 28:88-98
39. Fujita, Croes, B., Bennet, C, Lawson D., Lurmann, F., Main H. (1992). *Comparison of emission inventory and ambient concentration ratios of CO, NMOG and NOx in California's South Coast Air Basin*. JAWMA. 42: 264-76.
40. Fujita E., Watson J., Chow J., and Zhiqlang L. (1994). *Validation of CMB receptor model applied to HC source apportionment in the Southern Cal. Air Quality Study*. Environm. Science y Technology. 28: 1633-1649.
41. Fujita E., Watson J., Chow J., and Magliano K. (1995). *Receptor model and emissions inventory source apportionment's of nonmethanic gases in California's San Joaquin Valley and San Francisco Bay Area*. Atmospheric Environment. 29: 3019-35.
42. Fujita E. and Lu, Z. (1997). *Hydrocarbon receptor modeling for the 1996 Phoenix ozone study*. Desert Research Institute, Reno, NV. Prepared for ENSR Corporation, Vamarillo, CA.
43. Lowenthal, D., Chow J., Watson J., Neuroth G., Robbins R., Shafritz B y Countess R. (1992). *The effects of collinearity on the ability to determine aerosol contributions from diesel and gasoline powered vehicles using the CMB*. Atmospheric environment. 26A:2341-2351
44. Lin C. y Milford, J. (1994). *Decay-adjusted chemical mass balance receptor modeling for volatile organic compounds*. Atmospheric Environment. 28:3261-76
45. Jiang, W., Singleton, D, Hedley, M., Mc Laren, R., Dann, T, Wang, D. (1997). *Comparison of organic compound compositions in the emissions inventory and ambient data for the Lower Fraser Valley*. Journal of Air and Waste Management Association, 47:851-60.
46. Conner T., Collins J., Lonneman A. y Seila R. (1994). *Comparison of Atlanta Emission Inventory with Ambient Data Using Chemical Mass Balance Receptor Modeling*. Presented at the EPA Symposium "The emission inventory: Applications and improvement, Raleigh, NC, November.
47. Wakamatsu, S, Ogawa. K. Murano, K. Goi y Aburamoto Y. (1983). *Aircraft Survey on the secondary photochemicals pollutants covering the Tokio Metropolitan Area*. Atmospheric Environment. 17:827-835.
48. Scheff P.; Wadden R., Aronian P., Bates B. (1989). *Source fingerprints for receptor modeling of volatile organics*. JAPCA 39, 4. pp 469.
49. O'Shea W., and Scheff P. (1988), *A Chemical mass balance for volatile organics in Chicago*. JAPCA, 38 1020-1028.

50. Nelson P., Quigley S y Smith M. (1983). *Sources of atmospheric hydrocarbons in Sydney, Atmospheric Environment*. 17: 430-440.
51. Scheff, P and Wadden R. (1993) Receptor Modeling of VOCs. I. *Emission inventory and validation*. Environmental Science and Technology, 27: 617.
52. **Watson J.** (1984) *Overview of receptor model principles*. JAPCA. 34: 619-23.
53. Watson, J., Chow, J., Fujita E. (1998). Review of VOC source apportionment by the chemical mass balance. Enviado para publicación. Comunicación personal.
54. EPA, (1988) *Air Emission Species Manual: SPECIATE. Data Base, Particulate Matter Source Profile*, Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, North Carolina.
55. Harley, R., Hannigan, M., Cass, G. (1992). *Respeciation of organic gas emissions and the detection of excess unburned gasoline in the atmospheric formation*. Environmental Science and Technology. 28:88-98.
56. **Doskey, P.V., Porter. J.A. y Scheff, P.A.** (1992). *Source fingerprints for volatile non-methane hydrocarbons*, Journal of the Air Waste Management Association. 42, 1437.
57. Sigsby J., Tejada S., Ray W., Lang J. and Duncan J. (1987). *Volatile organic compound emissions from 46 in use passenger cars*. Environmental Science and Technology. 21:466-475.
58. McCabe, R., Siegl, W., Chun, W., Perry, J., Jr. (1992). *Speciated hydrocarbon emissions from the combustion of single component fuels*. JAWMA. 42:1071.
59. Black, F., High, L, Lang, J. (1980). *Composition of automobile evaporative and tailpipe hydrocarbon emissions*. JAPCA 1216.
60. Hampton, C. V., Pierson W., Schuetzie, D. and Harvey T.M. (1983). *Hydrocarbon gases emitted from vehicles on the road 2. Determination of emission rates from diesel and spark-ignition vehicles*. Environmental Science and Technology. 19, 700-708.
61. **Zweidinger R., Sigsby J., Tejada S., Stump F., Dropkin D., Ray W. and Duncan J.** (1988). *Detailed hydrocarbon and aldehyde mobile source emissions from roadway studies*. Environmental Science and Technology. 22:956-962.
62. Bailey, J., Schmidl, B., Williams, M. (1990). *Speciated hydrocarbon emissions from vehicles operated over the normal speed range on the road*. Atmospheric Environment. 24A:43-52.
63. Bailey, J. y Eggleston, S. (1993). *The contribution of gasoline fuelled vehicle exhaust to the UK speciated hydrocarbon inventory*. Science Total Environment. 134:263-71.
64. Haszpra, L. y Szilagyi, I. (1994). *Non-methane hidrocarbon composition of car exhaust in Hungary*. Atmospheric Environment.. 28:2609-2614.
65. Zielinska B. y Fung K. (1994). *The composition and concentration of hydrocarbons in the range of C2 to C18 in downtown Los Angeles CA*. Res. Chem. Intermed. 20:321-334.
66. Conner T, Lonneman W. y Seila R., (1995). *Transportation-Related Volatile Hydrocarbon Source Profiles Measured in Atlanta*. JAWMA Vol 45
67. Sagebiel, J., Zielinska, B., Pierson, W., Gertler, A. (1996). *Real World emissions and calculated reactivities of organic species from motor vehicles*. Atmospheric Environment. 30:2287-96

68. Gelencsár, A., Siszler, K., Hlavay, J. (1997). *Toluene-benzene concentration ratio as a tool for characterizing the distance from vehicular emissions sources*. Environmental Science and Technology 31:2869-2872.
69. Guicherit, R. (1997). *Traffic as a source of volatile hydrocarbons in ambient air*. Science Total Environment. 205: 201-14
70. Lonneman, W.A., Seila, R.L. and Meeks, S.A., (1986). *Non-methane organic composition in the Lincoln Tunnel*, Environmental Science and Technology. 20, 790.
71. Ingalls, M.N., (1989). *On road vehicle emission factors from measurements in a Los Angeles area tunnel*, Paper 89-137.3, presented at the AWMA. 82nd National Meeting, Anaheim, CA. June
72. Duffy, B. y Nelson, P. (1996). *Non-methane exhaust composition in the Sydney Harbour Tunnel: A focus on benzene and 1,3-butadiene*. Atmospheric Environment. 30:2759-2768.
73. Pierson, W., Gertler, (1990). *Comparison of the SCAQS tunnel study with other road vehicle emission data*. JAWMA. 40. 1496.
74. Pierson W., Gertler A., Robinson N., Sagebiel J., Zielinska B., Bishop G., Stedman D., Zweidinger, R. and Ray W. (1996). *Real-world automotive emissions summary of studies in the Fort McHenry and Tuscarona Mountain tunnels*. Atmospheric Environment 30: 2233-2256
75. McLaren, R., Gertler, A.W., Wittorff, D.N., Belzer, W., Dann, T. and Singleton, D.L. , (1996) *Real world measurements of exhaust and evaporative emissions in the Cassiar Tunnel predicted by chemical mass balance modeling*, Environmental Science and Technology. 30, 3001.
76. Bishop, G. McLaren, S. Stedeman, D. Pierson, W. Zweidinger, R. and Ray, (1996). *Method comparisons of vehicle emissions measurements in the Fort McHenry and Tuscarona mountain tunnels*, W., Atmospheric Environment, 30: 1352.
77. Gertler, A, Fujita E., Pierson W., Wittorff D. (1997). *Apportionment of NMHC tailpipe vs non-tailpipe emissions in the Fort McHenry and Tuscarona Mountain tunnels*. Atmospheric Environment. 30:2997-2305.
78. Williams, R., Lipari F., Potter, R. (1990). *Formaldehyde, methanol and hydrocarbon emissions from methanol-fueled cars*. Journal of Air and Waste Management Association. 40:747-756
79. Japar, S., Wallington, T., Richert, J., Ball, J. (1990). *The atmospheric chemistry of oxygenated fuel additives: t-butyl alcohol, dimethyl ether and methyl t-butyl ether*. Int. J. Chem. Kinet. 22:1257.
80. Kaiser, E. , Andino, J., Siegl, W., Hammerle, R., Butler, J. (1991). *Hydrocarbon and aldehyde emissions from an engine fueled with ethyl-t-butylether*. Journal of Air and Waste Management Association. 41:195-204
81. Stedman, D. (1992). *Comments on: Speciated measurements and calculated reactivities of vehicle exhaust emissions from conventional and reformulated gasolines*. Environmental Science and Technology. 26: 2036-2048.
82. Wallington, T. y Japar, S. (1991). *Atmospheric chemistry of diethyl ether and ethyl terbutyl ether*. Environmental Science and Technology. 27:98-102

83. Kirchstetter, T. W., Singer, B. C., y Harley, R. A., (1996). *Impact of Oxygenated Gasoline Use on California Light-Duty Vehicle Emissions*, Environmental Science and Technology.
84. Schetzle, D., Siegl, W., Jensen T., Dearth M., Kaiser W., Gorse R., Kreucher W., Kilik E. (1994). *The relationship between gasoline composition and vehicle hydrocarbon emissions: A review of current studies and future research needs*. Environmental health perspectives. 102:1-12.
85. Grosjean E., Grosjean D., Gunawardena R., Rasmussen R. (1997). *Ambient concentrations of ethanol and methyl tert-butyl ether in Porto Alegre, Brazil, March 1996-April 1997*. Environmental Science and Technology. 32:736-742
86. Young A., Betterton E, Saldívar L. (1997). *Photochemical box model for Mexico City*. *Atmósfera*. 10: 161-178.
87. Sjören M, Rannung, U, Westerholm, R. (1996). *Multivariate abalysis of exhaust emissions from heacy-duty diesel fuels*. Environmental Science and Technology. 30:38-49
88. Gertler, A , Sagebiel J., Pierson W., Atkinson C., Clark N. (1995) *On road chassis dynamometer measurements of heavy-duty vehicle emission factors*. AWMA Conference on Emission Inventories, October.
89. Zielinska B., Sagebiel J., Harshfield G., Gertler A., Pierson W. (1996). *Volatile organic compounds up to C₂₀ emitted from mothor vehicles; measurements methods*. Atmospheric Environment. 30: 2269-2286
90. Kitto, A., Pirbazari, M., Badriyha, B., Ravindran, V., Tyner, R., Synolaskis, C. (1997). *Emissions of volatile and semivolatile organic compounds and particulate matter from hot asphalts*. Environmental Technology. 18:121-138
91. Wadden R., Scheff P, Franke J, and Conroy L. (1995) *Determination of VOCs Emission Rates and Compositions for Offset Printing*. Journal of Air and Waste Management Association. 45, 547-555.
92. Brosseau, J. y Heitz, M. (1994). *Trace gas compound emissions from municipal landfill sanitary sites*. Atmospheric Environment. 28:285-294
93. Singh H. B., Martinez J. R., Hendry D. G., Jaffe R. J. y Johnson W. B. (1981) *Assessment of the oxidant-forming potential of light satured hydrocarbons in the atmosphere*. Environmental Science and Technology, 15: 113-119
94. Eitzer B. (1995). *Emissions of volatile organic chemicals from municipal solid composting facilities*. Environmental Science and Technology. 29:896-202.
95. Hewitt C. and Street R. (1992). *A qualitative assessment of the emissions of non-methane hydrocarbon compounds from biosphere to the atmosphere in the U. K.. Present Knowledge and uncertainties*. Atmospheric Environment. 26A:3069-3078
96. Tanner, R. y Zielinska, B. (1994). *Determination of the biogenic emission rates of species contributing to VOC in the San Joaquin Valley of California* Atmospheric Environment. 28: 1113-20
97. Fuentes, J., Wang, D., Neumann, H., Gillespie, T., Hartog, G., Dann T. (1996). *Ambient biogenic hydrocarbons and isoprene emissions from a mixed deciduos forest*. Journal of Atmospheric Chemistry . 25:67-95
98. Young, V., Kieser, B., Chen, S., Niki, H. (1997). *Seasonal trends and local influences on nonmethane hydrocarbon concentrations in the Canadian boreal forest*. Journal of Geophysics. 102:5913-5918

99. Isodorov, V., Zenkevich, Y., Ioffe, Y. (1985). *Volatile organic compounds in the atmosphere of forests.*, Atmospheric Environment. 19:1-8
100. Hoffman T., Odum J., Bowman F., Collins D., Klockow D., Flagan R., Seinfeld J. (1997). *Formation of organic aerosols from the oxidation of biogenic hydrocarbons.* Journal of Atmospheric Chemistry 26:189-222.
101. Sexton K. and Westberh H. (1983). *Photochemical ozone formation from petroleum refinery emissions.* Atmospheric Environment. 17:467-475.
102. Wadden R. A., Uno I. y Wakamatsu S., (1986). *Source discrimination of short-term hydrocarbon samples measured aloft.* Environmental Science and Technology, 20, 473-483.
103. Mihelcic, J., Baillood C., Crittenden J., Rogers T. (1993). *Estimation of VOC emissions from wastewater facilities by volatization and stripping.* Journal of Air and Waste Management Association. 43:97
104. Quigley, C. C and Corsi R. (1995). *Emissions of VOCs from Municipal Sewer.* Journal of Air and Waste Management Association, 45, 395-404.
105. Shonnard, D. y Bell, R. (1993). *Benzene emissions from a contaminated air-dry soil with fluctuations of soil temperature or relative humidity.* . Environmental Science and Technology. 27:2909-2913
106. Meoch R. (1988). *The design of experiments.* Cambridge University. New York.
107. Keinth L. (1991) *Environmental sampling and analysis a practical guide*, De. Lewis Publishers.
108. **Watson J., Liroy P., Mueller P.** (1989). *The measurement process: Precision, accuracy and validity.* Chap 10. Air Sampling Instruments for evaluation of atmospheric contaminants.51-57.
109. PEMEX, Gas y Petroquímica básica (1997). *Efectos de los componentes del gas licuado de petróleo en la acumulación de ozono en la atmósfera de Zona Metropolitana de la Ciudad de México*, Memoria técnica de estudio, México,.
110. Valencia E. (1997). *Determinación del perfil de Gas LP en la ZMCM y su aplicación en el modelo de receptor CMB7.* Proyecto Terminal UAM-A dirigida por Mugica V y Vega E.
111. Ruiz H. (1998). *Determinación del perfil de emisión por el proceso de asfaltado y su contribución a la emisión de COVs en la atmósfera de la ZMCM.* Proyecto Terminal UAM-A dirigida por Mugica V y Vega E.
112. **Winberry, W.T. Jr, Murphy N.T. y Riggins, R.M.** (1988) *Method TO-14 Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in Ambient Air*, EPA 600-4-89.018 U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park,
113. **Houck J.,** *Source Sampling for Receptor Modeling.* En *Receptor Modeling for Air Quality Management, Data Handling* in Science and Technology, Volumen 7, P. K. Hopke, Ed. Elsevier Science Publishers, New York, NY. 45-82.
114. Merrill, R. G. Jr., Dayton, T. P., Rice, J., McAllister, R. A., Wagoner, D. E., Jongleux, R. F., Bursey, J. T., Ogle, L. D., McElroy, F. F. , (1990). *Practical experience in analysis of organic compounds in ambient air using canisters and sorbents.* 83rd Annual Meeting, Pittsburgh Pennsylvania, June 24-29

115. Entech instruments, INC (1993). *Canister cleaning system operator manual*, 3000, Operators Manual Version II.
116. Fujita E., Zhiquiang Lu, Robinson N., Watson J. (1995). *VOC Apportionment for the coastal oxidant assessment for southeast Texas*. Final Report for Texas Natural Resource Conservation Commission. Desert Research Institute.
117. Díaz L. G, Medina, C.C., Castillo F.M., Ramos L. F. (1996). *Análisis de hidrocarburos tóxicos en el escape de vehículos a gasolina en la Cd. de México*. Revista de la Sociedad Química de México, 40: 60 . Memorias del XXXII Congreso Nacional. 1996.
118. Castillo, F.M., Ramos L.F., Medina C. C. and Díaz L.G. (1996). *Evaluación de emisiones evaporativas por especiación de hidrocarburos en vehículos con motores a gasolina*. Revista de la Sociedad Química de México, Memorias del XXXII Congreso Nacional. 40: 59
119. Mugica, V., Vega, E. y Ruiz, M. (1997). *Determinación de los perfiles de emisión de hidrocarburos no metánicos en estacionamientos de la Cd. de México*. IV Congreso Interamericano sobre el Medio Ambiente. Caracas Venezuela.
120. Mugica V., Vega E. y J. L. Arriaga and Ruiz M. (1998). *Determination of Motor Vehicle Profiles for Non-Methane Organic Compounds in Mexico City Metropolitan Area*. Journal of Air and Waste Management Association. 48, 1060-1068.
121. Mugica V., Vega, E., Cervantes, A y Ruiz, M. (1998). *Determination of volatile organic compounds source profiles in Mexico City*. Air Pollution Conference. Genoa. Italy.
122. Mugica, V., Vega, E., Ruiz, M. y Seila R. (1998). *Comparison of two tunnel studies for nonmethane hydrocarbons in Mexico City*. 91st Annual Meeting, Air and Waste Management Association. San Diego.
123. Reza J., Salazar G. and Trejo A. (1997). *Evaluation of composition and evaporation behavior of commercial thinner samples expended in Mexico City*. Revista Internacional de Contaminación Ambiental. 13 :(2). 87-96
124. Britt, H. y Lucke, R. (1973). *The Estimation pf parameters in nonlinear implicit models*, *Technometrics*, 15: 233-247.
125. Henry, R. (1982). *Stability analysis of receptor models yhat use least squares fitting*. In Receptor Model Applied to contemporary air pollution problems. Dattner S. y Hopke P. Eds. Air Pollution Control Association Pittsburg, P.A
126. Fast J. y Zhong S. (1998). *Meteorological factors associated with homogeneous ozone concentrations within the Mexico City basin*. Journal of Geophysics. Res. 103:D15:18927-18946.
127. Elliot S., Blake, D., Sherwwod F., Rong Lu, Brown M., Williams M., Russel A., Bossert J., Streit G., Ruiz M., Guzmán F., Porch W., Mc Nair L., Keyantash J., Jim Kao, Turco R. y Eichinger W. (1997). *Ventilation of liquefied petroleum gas components from the Valley of Mexico*. Jour. of Geoph. Res. 102:D17, 21197-21207.
128. Siegel, W., McCabe, R., Chun W., Kaiser E., Perry J., Henig, Y., Trinker, F., Anderson, R. (1992). Journal of Air and Waste Managment Association. 42, 912-920.