



DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERIA

01177
129

**EVALUACION DE LOS NIVELES
DE CONTAMINACION POR PLOMO,
CADMIO Y ZINC EN EL VALLE DE MEXICO**

MARTA IRENE HEREDIA DIVIZIA

TESIS

**PRESESENTADA A LA DIVISION DE ESTUDIOS
DE POSGRADO DE LA**

**FACULTAD DE INGENIERIA
DE LA**

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

**COMO REQUISITO PARA OBTENER
EL GRADO DE**

**MAESTRO EN INGENIERIA
(AMBIENTAL)**

**CIUDAD UNIVERSITARIA
NOVIEMBRE 1989**

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México



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 está 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.

CONTENIDO

I- Introducción

I -1 . Antecedentes Históricos.

I -2 . Clasificación Propuesta.

I -3 . Características de los métodos utilizados para medir concentración de metales pesados. Espectrometría de absorción atómica.

II- El Plomo como contaminante atmosférico

II -1 . Niveles naturales de Plomo en el medio ambiente

II -2 . Fuentes antropogénicas

- Usos en la antigüedad y actualmente

- Fuentes de emisión

II -3 . Patología

- Envenenamiento por Plomo

II -4 . Monitoreo Ambiental

II -5 . Procedimiento para determinar una norma de calidad del aire para Plomo.

II -6 . La contaminación por Plomo en el Valle de México.

Tendencias estacionales y su relación con las condiciones meteorológicas.

Isolíneas de concentración.

III- Cadmio y Zinc como contaminantes atmosféricos.

III -1 . Niveles naturales de cadmio en el medio ambiente.

III -2 . Utilización y fuentes antropogénicas de cadmio.

III -3 . Presencia de cadmio en la atmósfera.

III -4 . Efectos del cadmio en la salud.

III -5 . El zinc en el medio ambiente.

III -6 . Utilización y fuentes antropogénicas de zinc.

III -7 . Efectos del zinc en la salud.

IV- Análisis estadístico y por series de tiempo del comportamiento, en varios periodos, de algunos metales pesados (Pb, Cd y Zn), en la atmósfera del Valle de México.

IV -1. Análisis estadístico de datos de monitoreo.

IV -2. Análisis preliminar por series de tiempo para datos de concentración de Pb, Cd y Zn, en algunos periodos en el Valle de México.

IV -3. Parámetros estadísticos de interés. Valores calculados de medias y desviaciones estándar de los conjuntos de datos analizados.

Representaciones gráficas.

V - Conclusiones y recomendaciones.

VI - Bibliografía.

I - INTRODUCCION

I -1. El problema de la contaminación ambiental no es un fenómeno del siglo XX. Ya en la Antigua Roma y Palestina , en el segundo siglo de la era cristiana, se sintieron los efectos del deterioro del medio ambiente.

Hasta mediados del siglo XIX, la contaminación atmosférica fue vista como un fenómeno local que afectaba a las comunidades industrializadas. A partir de entonces, bajo la influencia del auge industrial imperante, se adopta un enfoque analítico-cuantitativo para evaluarla y así nace el monitoreo o vigilancia de la calidad del aire ambiente.

En el periodo 1850-1870, A.C. Smith fue el primero en hacer una distinción entre gases y partículas como componentes del aire y lluvia contaminados. Se inicia entonces el muestreo atmosférico a través de redes tanto rurales como urbanas, que sienta las bases para el monitoreo sistemático que se inicia en 1914 en todas las Islas Británicas.

En un comienzo, las determinaciones se restringieron a la medición de la acidez y concentración de compuestos azufrados de la lluvia, sin tomar en cuenta las propiedades químicas de las partículas totales tanto de aire como lluvia contaminados.

En 1965, Patterson (Livett E.,1988) evaluó la significancia del plomo en el medio ambiente desde el punto de vista histórico y concluyó que en el hemisferio norte, tanto el plomo atmosférico como el antropogénico, se habían incrementado unas mil veces relativo a los tiempos prehistóricos.

Las fuentes primarias de aerosoles atmosféricos inorgánicos la constituyen el polvo que se levanta por efecto del viento, el vulcanismo, la actividad biológica y las emisiones antropogénicas. Las tres primeras, representan las fuentes naturales primarias de metales en la atmósfera.

Hasta ahora, la atención se ha enfocado principalmente al estudio del plomo atmosférico y sus efectos sobre la salud. Como resultado de esas investigaciones (Eisenreich, Metzger y Urban, 1986) se concluyó que este metal, derivado en su mayor parte de la combustión de la gasolina adicionada con compuestos de plomo, forma parte integral de los aerosoles de diámetros menores a $0.2 \mu\text{m}$ (fracción fina respirable), es eficientemente "lavado" por precipitación, tiene un tiempo de residencia atmosférica del orden de días y puede ser transportado a distancias considerables desde sus fuentes de emisión.

En la Tabla I -1 se presenta una lista de metales, sus fuentes y sus efectos en la salud humana, que se encuentran con mayor frecuencia en la composición de los aerosoles atmosféricos.

Los datos para la elaboración de la misma se obtuvieron de "Chemistry of the Environment", Bailey et al, 1978.

Tabla I-1
Metales pesados potencialmente tóxicos

Elemento	Fuentes	Efectos en la salud
Manganeso	Residuos mineros e industriales	Relativamente inocuo
Níquel	Aceites combustibles, carbon, humo de tabaco, catalizadores, acero y aleaciones no ferrosas	Cáncer pulmonar (como níquel carbonilo)
Cadmio	Carbon, mineral de zinc, tuberías de agua y humo de tabaco Incineración de residuos.	Enfermedades cardiovasculares, hipertensión, interferencia con los metabolismos de Cu y Zn
Vanadio	Petróleo (Venezuela, Irán), catalizadores, acero y otras aleaciones	Probablemente inocuo a los niveles actuales
Selenio	Carbon, azufre	Puede causar caries dentales, carcinogénico en ratas, esencial para mamíferos en dosis bajas
Zinc	Plateado de metales, minería, humo industrial Incineración de residuos	Posible efecto en los pulmones, baja toxicidad en solución
Plata	Electroplateado, residuos fotográficos	Decoloración de la piel
Cromo	Cromado de metales	Posiblemente carcinogénico (como cromato)
Cobre	Tuberías para agua, control de algas, humo industrial	Prolongada exposición puede causar daño hepático; tóxico en plantas
Berilio	Carbón, usos industriales	Envenenamiento crónico y agudo, cáncer
Plomo	Emisiones vehiculares, pinturas	Daño cerebral, convulsiones, muerte

I-2. CLASIFICACION PROPUESTA

En las últimas décadas, el término "metales pesados" ha adquirido un significado ambiguo. Las expresiones "metal traza" y "metal pesado" se usan frecuentemente en forma indiscriminada para incluir tanto metales ferrosos como no-ferrosos y aun no-metales tóxicos .

Basada en la cinética de formación de ligandos, Nieboer y Richardson, propusieron la clasificación siguiente:

Metales Clase A

Se unen preferentemente con átomos donadores de oxígeno (metales alcalinos y alcalino-térreos).

Metales Clase B

Forman ligandos con grupos que contienen azufre (metales preciosos, semipreciosos, plomo y mercurio).

Metales intermedios

Poseen características intermedias entre los dos grupos anteriores (cadmio, cobre, hierro, manganeso, níquel y zinc).

Esta clasificación se basa en las propiedades químicas de los metales e incluye aquellas características responsables de sus efectos deletéreos tanto en organismos como en ecosistemas.

En este trabajo nos referiremos en general a metales pesados ya que esta es la acepción más frecuentemente utilizada en la literatura.

I -3. CARACTERISTICAS QUE DEBEN POSEER LOS METODOS DE MEDICION DE CONCENTRACION DE METALES PESADOS.

Los métodos e instrumentos para medir la contaminación por metales pesados en la atmósfera, deben ser cuidadosamente seleccionados, evaluados y normalizados. Los factores que deben ser considerados incluyen:

a) Especificidad.- El método debe responder solamente al contaminante de interés aun en presencia de otras sustancias igualmente factibles de encontrar en muestras obtenidas tanto del aire ambiente como de otras fuentes de contaminación.

b) Sensibilidad y rango.- El método debe ser lo suficientemente sensible como para cubrir el rango de concentración del contaminante de interés.

c) Estabilidad.- Estabilidad de la muestra tanto en el periodo de muestreo como entre muestreo y análisis.

d) Precisión y certidumbre.- Reproducibilidad de los resultados. Los valores obtenidos deben representar la verdadera concentración del contaminante en la atmósfera o de la fuente de emisión a partir de los cuales se obtuvo la muestra.

e) Tiempo de muestreo.- El método debe cumplir con los requerimientos antes mencionados para el tiempo de muestreo que nos interese.

f) **Confiabilidad y factibilidad.** - Los requerimientos de costo de mantenimiento del instrumento, tiempo de análisis y mano de obra, deberán ser consistentes con las necesidades y recursos disponibles.

Métodos de Referencia

En normas de calidad del aire en el medio ambiente o en fuentes de emisión, es importante especificar el método de medición. El método especificado en la norma es conocido como método de referencia.

En el caso de plomo, cadmio y zinc, se utiliza como método analítico más frecuente, la espectroscopía de absorción atómica.

Espectrometría de absorción atómica.

La absorción atómica consiste en la absorción por parte de un átomo en estado basal de un fotón con una determinada longitud de onda. Para poder llevar a cabo análisis por medio de absorción atómica, es necesario obtener el elemento de interés en forma de vapor con la mayoría de sus átomos en estado no-excitado. La muestra debe estar contenida en un sistema óptico que permita la irradiación de este volumen de vapor con la radiación electromagnética apropiada, y los medios para medir las variaciones de intensidad a longitudes de onda preseleccionadas.

Descripción del aparato

Un espectrómetro de absorción atómica consta esencialmente de:

1.- Una fuente de radiación electromagnética esencialmente característica del elemento a ser determinado.

2.- Un vaporizador de la muestra a fin de llevarla desde su estado original hasta el de vapor, que contenga el elemento a ser determinado en un estado no-excitado.

3.- Un medio para aislar una longitud de onda pre-seleccionada.

4.- Un medio preciso de determinar variaciones en intensidad de una dada longitud de onda de radiación.

La figura I-1 muestra un diagrama de un espectrómetro de absorción atómica.

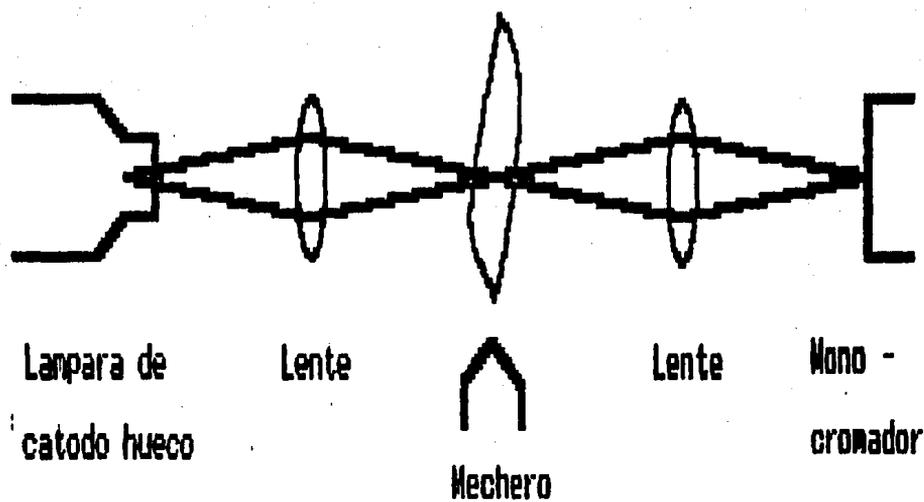


Fig. I - 1. Espectronetro de absorcion atomica

II - EL PLOMO COMO CONTAMINANTE ATMOSFERICO

II -1. Niveles naturales de plomo en el medio ambiente.

El plomo se presenta en forma natural en la corteza terrestre en concentraciones promedio de aproximadamente 15 mg/kg. Su movilización natural tiene lugar por erosión de las rocas que lo contienen y a través de emisiones gaseosas durante la actividad volcánica. Estas dos fuentes liberan en forma conjunta al medio ambiente alrededor de 200000 toneladas de plomo anuales. La concentración natural de plomo en el aire se estima en $0.0005 \mu\text{g}/\text{m}^3$, en regiones donde no existen actividades antropogénicas las concentraciones oscilan entre $0.0001-0.001 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Livett E.,1988).

Alrededor de 17000 toneladas de plomo de origen natural entra en ríos y mares, de manera que las aguas profundas del océano contienen $0.03-0.05 \mu\text{g}/\text{litro}$ (Chow T. J, Earl J.L.,1969). Las aguas sin industrializar, contienen alrededor de $0.5 \mu\text{g}/\text{litro}$.

Como el plomo siempre ha sido un constituyente natural de la atmósfera, el hombre esta expuesto permanentemente a sus efectos de modo que existe un nivel natural en la sangre de $0.25 \mu\text{g}/\text{dl}$ (Waldron H.A.,1980).

II -2. FUENTES ANTROPOGENICAS.

Historia y uso corriente

De una u otra forma, el hombre ha usado el plomo desde hace 4000 años, en el mundo antiguo, en Asia Menor, la plata se obtenía a partir de mineral de plomo (galena, PbS).

Los romanos fueron los primeros en usarlo en gran escala . Al declinar este imperio su uso disminuyó hasta los comienzos de la Revolución Industrial. Sin embargo, el medio ambiente de las civilizaciones post-romanas contenía cantidades considerables de plomo, hecho que fue constatado por análisis de los huesos encontrados en cementerios Anglo-Romanos.

El plomo al que estaban expuestas estas poblaciones post-romanas, estaba probablemente presente en la comida y bebida, ya sea por el uso de tuberías y cisternas hechas de este metal o por el empleo del peltre, fabricado a base de plomo, fácil de obtener y de trabajar. Por otra parte, el vidrioado inadecuado con plomo y el uso de acetato de plomo como edulcorante para vinos, constituyeron sin duda otras fuentes importantes de contaminación. A través de la historia se han registrado epidemias de envenenamiento hasta bien entrado el siglo dieciocho. Aun en el siglo diecinueve, los envenenamientos prevalecieron a causa del plomo presente en el agua potable.

Fuentes de Emisión

El uso del plomo se ha incrementado notablemente por el crecimiento de la industria automotriz, consumidora de más de la mitad del plomo producido. La industria de las baterías utiliza tanto plomo metálico como óxidos de plomo para la fabricación de las placas de las baterías. El plomo de las baterías es fácilmente recuperable y cerca del 80% de toda la escoria de este metal proviene de esta fuente.

Otro empleo del plomo al servicio de la industria automotriz es en la producción de compuestos de alquilplomo, agentes antidetonantes adicionados a la gasolina desde 1923.

Además de tetraetilplomo y tetrametilplomo, la gasolina contiene dicloruro y dibromuro de etileno cuya función es combinarse con el plomo para formar sales inorgánicas, especialmente bromocloruros, que ingresan en la atmósfera como parte de los gases de escape. Ahora bien, solamente cantidades despreciables de alquilplomo de la gasolina son directamente emitidas a la atmósfera, de manera que resulta poco probable que la salud de las personas en general se vea afectada. Dependiendo de las condiciones de manejo, la cantidad de plomo descargada oscila entre el 25% y 75% del contenido en la gasolina. A bajas velocidades, el plomo tiende a ser retenido en el sistema de escape y es descargado posteriormente al acelerar el motor. El nivel de plomo atmosférico varía con el volumen de tráfico y el tamaño de la comunidad.

A partir de muestras de precipitación, es posible correlacionar las concentraciones de plomo con la cantidad de gasolina consumida en un área determinada y con la cantidad presente en las aguas superficiales.

II -3 PATOLOGIA.

Efectos del plomo en la salud humana.

Las dos vías principales de entrada de plomo en el organismo del hombre son : tractos respiratorio y alimentario. Es posible

encontrar rastros de plomo en los alimentos de la dieta diaria. Un adulto absorbe entre un 6% y un 7% del total de plomo que ingiere por vía digestiva. En cuanto a la ingestión por vía respiratoria, la cantidad de plomo absorbida varía con el tamaño de partícula. Las partículas de alrededor de $1 \mu\text{m}$ serán retenidas en los pulmones en un 50% y el resto expiradas. Las mayores de $2 \mu\text{m}$ se impactan en las mucosas del aparato respiratorio, se tragan y pasan al aparato digestivo.

Alrededor del 75% de las partículas que contienen plomo en las emisiones vehiculares, tienen un diámetro medio de $0.9 \mu\text{m}$, hecho que las hace fácilmente retenibles en los pulmones. Por ejemplo, un habitante urbano adulto que respira diariamente 15 m^3 de aire con un contenido de $3 \mu\text{g}$ de plomo/ m^3 , absorberá entre 20 y 25 μg de plomo por vía respiratoria. Esto es una cantidad equivalente a la absorbida por ingestión de alimentos, de manera que la contribución de plomo atmosférico se aproxima y en algunos casos supera a la recibida por vía digestiva.

En condiciones normales, más del 95% del plomo retenido en el organismo se encuentra en el esqueleto. La cantidad no retenida, pasa a los intestinos y es eliminada por la orina, sudor, cabellos y uñas. Una exposición prolongada constituye un serio peligro debido a que el plomo es un veneno acumulativo. En condiciones de metabolismos de calcio anormalmente altos, tales como estados febriles o tratamientos a base de cortisona, el plomo puede ser liberado de los huesos en cantidades tóxicas y movilizado.

A medida que transcurre el tiempo, el plomo absorbido penetra más profundamente en la médula osea. Esto desarrolla una fuente de plomo intercambiable que persiste aun después de meses y hasta años. Algunos casos de envenenamiento agudo se han dado mucho tiempo después de cesar la exposición a elevados niveles de concentración de plomo.

El envenenamiento por plomo es el resultado de elevados niveles de concentración de este metal en el organismo vivo, en especial en los tejidos blandos. En su forma soluble, el plomo es tanto móvil como tóxico, y afecta con frecuencia la sangre, los riñones y el sistema nervioso.

El efecto de cantidades excesivas de plomo en la sangre es la anemia. En los riñones se presenta la nefritis crónica, una enfermedad que se caracteriza por el encogimiento y agrietamiento de los tejidos. En casos muy severos, las fallas son irreversibles.

Los efectos del plomo en el sistema nervioso se manifiestan en problemas de comportamiento caracterizados por convulsiones o inflamación del cerebro. Un ataque de encefalopatía aguda puede causar hemorragia cerebral, retardo mental, y otros daños neurológicos irreversibles. La repetición de éstos puede provocar daños cerebrales permanentes, desde problemas de lento aprendizaje hasta incompetencia mental profunda y epilepsia.

El envenenamiento crónico por plomo, es el resultado de una acumulación paulatina en un periodo prolongado o la secuela de un envenenamiento agudo. Los casos agudos presentan síntomas fácilmente reconocibles y si se tratan a tiempo es posible evitar daños permanentes. Los casos crónicos, en cambio, sin síntomas o con síntomas débiles, son difíciles de diagnosticar y pueden reconocerse sólo después de que el daño es irreversible.

Envenenamiento infantil por Plomo

Se presenta en niños en edad preescolar que habitan áreas metropolitanas en edificios antiguos y deteriorados, previamente pintados en repetidas ocasiones, con pinturas con alto contenido de plomo. Las partículas que se desprenden y caen tienen contenidos de hasta 100 mg de plomo. Estas quedan al alcance de los niños que al tragarlas ingieren dosis que superan a la tolerable por un adulto.

Los casos de envenenamiento infantil son considerablemente más graves que en los adultos. En un comienzo no se presentan síntomas aparentes, pero transcurridas unas seis semanas se nota falta de apetito, constipación, fatiga, mareos, irritabilidad, letargia, dolores de cabeza y abdominales, y hasta vómitos. Con dosis mayores los niños sufren convulsiones y vómitos persistentes. Ingestiones prolongadas culminan en estados de coma (síntoma de encefalopatía) y finalmente muerte.

La máxima concentración de plomo en la sangre que puede tolerar un adulto es de 80 μg de plomo por cada 100 ml de sangre.

En niños, el umbral de tolerancia es mucho menor. A partir de 60 μg se han observado síntomas de envenenamiento en niños, y con concentraciones de 80 μg estos síntomas son muy severos.

Aun cuando la recuperación física es plausible, el daño cerebral y retardo mental son permanentes, ya que el período entre uno y cuatro años es crítico para el crecimiento y desarrollo del cerebro.

II -4 . MONITOREO AMBIENTAL

El monitoreo de la calidad del aire ambiente permite la cuantificación de los contaminantes y la documentación de sus efectos en el hombre y su medio. También relaciona cuantitativamente la calidad del aire y fuentes de contaminación de manera que sea posible valorar la eficacia de las medidas de control en acordancia con las normas.

La vigilancia de los niveles de contaminación en el medio ambiente se basa en mediciones tanto físicas como biológicas. En el primer caso se realizan análisis de plomo atmosférico y en polvos.

En la mayoría de los países, incluido México, no existen normas contra las cuales se puedan comparar los resultados de estas mediciones. La Environmental Protection Agency de los U.S.A. indica que la concentración de plomo atmosférico que puede ser respirada en un período de tres meses sin causar problemas de salud, es de 1.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

II -5 . PROCEDIMIENTO PARA CALCULAR UNA NORMA DE CALIDAD DEL AIRE PARA PLOMO.

Utilizando resultados de estudios epidemiológicos, es posible calcular el nivel de plomo en aire para el cual la distribución de frecuencias acumuladas de los valores de plomo en sangre de una población dada alcancen una norma biológica determinada. En 1974, Zielhuis (Snee, 1982) propuso una norma que especifica cuál es la distribución deseable de valores de plomo en sangre que no represente un riesgo para la salud pública.

Cualquier grupo de individuos expuesto a un cierto nivel de plomo en aire, tendrá una distribución de los niveles de plomo en la sangre debido a las diferencias biológicas entre los sujetos y a la exposición a otras fuentes distintas del aire.

A medida que el nivel de plomo en aire se incrementa, la distribución correspondiente de plomo en sangre tiende a subir. Este hecho sugiere que la norma de calidad del aire para plomo puede determinarse si se encuentra el nivel de plomo en aire para el cual la porción superior de la distribución para plomo en sangre, sería igual a la distribución correspondiente a la norma biológica.

A partir de datos de relaciones plomo en aire- plomo en sangre, Zielhuis concluyó que la distribución siguiente de plomo en sangre era la biológicamente aceptable desde el punto de vista de la protección a la salud pública.

Porcentil	Plomo en sangre ($\mu\text{g}/\text{dl}$)
50	20
90	30
98	35

Para determinar la norma de calidad del aire, se calculan primero los niveles de plomo en sangre asociados con los percentiles de interés y luego, los niveles de plomo en aire que elevarían estos niveles en sangre a los de la distribución biológica de Zielhuis.

La relevancia de considerar los percentiles 90 y 98 estriba en que los individuos en el extremo superior de la distribución son los de mayor riesgo. El percentil 50 sólo se toma en cuenta con fines comparativos.

A fin de determinar el nivel de plomo en aire para el cual la distribución de plomo en sangre de una población normal sea consistente con la distribución de Zielhuis, es necesario conocer la relación entre plomo en aire y en sangre.

Uno de los modelos sugeridos por Zielhuis es una relación lineal de la forma:

$$\text{Plomo en sangre} = \text{Plomo en aire} + B$$

con pendiente igual a 1, o sea que un incremento de $1 \mu\text{g}$ de Pb/m^3 de aire da como resultado un incremento de $1 \mu\text{g}$ de Pb/dl de sangre. Del análisis de datos experimentales la pendiente para la relación Pb en aire - Pb en sangre oscila entre 0.6 y 1.2 para niveles de plomo en aire $\leq 10 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

II -6 .EL PLOMO COMO CONTAMINANTE EN EL VALLE DE MEXICO.

Desde hace algunos años existe gran preocupación por la presencia de elementos tóxicos en aerosoles urbanos. Los automóviles que utilizan gasolina con aditivos antidetonantes que contienen plomo, emiten a la atmósfera grandes cantidades de compuestos de este metal.

En el Valle de México se llevan a cabo investigaciones periódicas a fin de determinar el origen y magnitud de las emisiones que dan lugar a elevadas concentraciones de plomo en la atmósfera.

En nuestro país no existe una norma de calidad del aire en lo que a plomo se refiere. En el presente estudio y con el fin de efectuar una evaluación de los niveles de plomo atmosférico, se adopta como referencia el valor $1.5 \mu\text{g} / \text{m}^3$, promedio geométrico trimestral, que corresponde a la norma de calidad del aire para plomo en los Estados Unidos.

En la Tabla II-1, se dan valores estimativos de concentración promedio trimestral para las zonas Suroeste y Noroeste del área metropolitana del Valle de México.

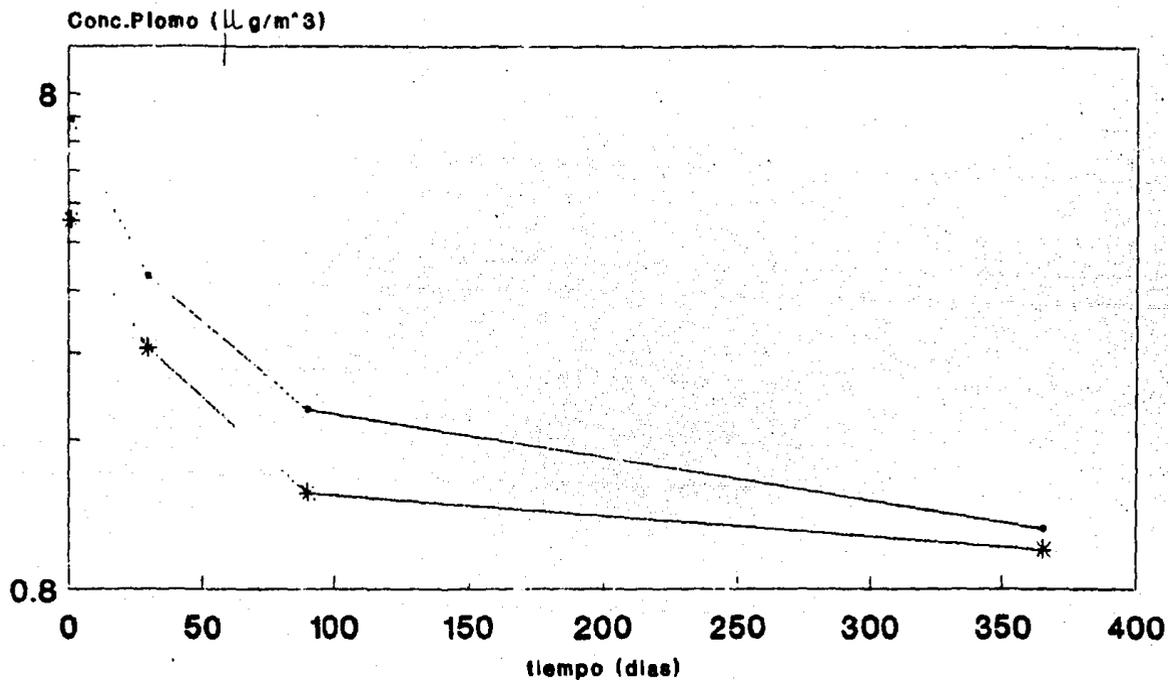
Tabla II-1. Concentraciones Promedio Trimestrales en las zonas SO y NO del Valle de México, para distintos periodos.

Dato de:	Zona	Periodo	Pb ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Fuentes et al (1982)	SO	nov 80/feb 81	2.511
SEDUE (1986-87)	SO	nov 86/ene 87	0.885
Grana (1983)	NO	nov 81/ene 82	1.869
SEDUE (1986-87)	NO	nov 86/ene 87	1.338

Se observa cómo hasta 1982 el contenido de plomo en la gasolina superaba los 2 ml/gal (Bravo y colaboradores, 1988) y el valor tomado como máximo permisible era rebasado y como después de la reducción hasta 1.5 ml de Pb /gal en gasolina a partir de 1984, los valores de concentración en el trimestre más desfavorable (noviembre-diciembre-enero) se mantuvieron por debajo de la norma.

Una manera de presentar datos de concentración de contaminantes es mediante la graficación de estos valores en función del tiempo de muestreo. La Fig. II-2 muestra como a medida que el tiempo de muestreo es menor se tienen mayores concentraciones. Para ilustrar se consideraron promedios obtenidos en la zona de Tacuba (NO del Valle de Mexico), periodo 7/81-7/82, y Estación Felipe Angeles (SO del Valle de México), periodo 1/86-12/87.

Fig.II-2. Concentraciones promedio en funcion del tiempo de muestreo



—●— Tacuba (NO) —*— Est. F. Angeles (SO)

Tabla II -2: Valores medios geométricos para diferentes períodos en algunas ciudades.

Ciudad	Período	Media Geom.	Fuente
Caracas (1981)	1 año	1.80	Escalona y Sanhueza
Sao Paulo (1981)	1 semana	1.10	Boueres y Orsini
Johannesburg (1981)	3 semanas	0.90	Annegarn et al
Bombay (1980)	10 meses	0.33	Khandekar et al
Milán (1981)	3 años	1.00	Caruso et al
Pasadena (1975)	1 mes	2.10	Hammerle y Pierson
Nueva York (1975)	1 año	1.07	Kleinman et al
Los Angeles (1969)	1 año	3.40	Saltzman et al
Los Angeles (1976)	6 meses	5.80	Tiao y Hillmer
Nueva York (77-78)	2 años	1.07	Trindade et al
Río (76-77)	2 años	0.50	Trindade et al
Est. Museo (86-87)	2 años	1.34	SEDUE
(Centro, V. de Mex.)			
C. Universitaria	1 año	0.947	Salazar et al
(SO, V. de Mex), 1980.			

Tomando en cuenta los datos de la Tabla II -2, se puede concluir que el valor promedio reportado por Salazar y colaboradores (1981), igual a $0.947 \mu\text{g}/\text{m}^3$, resulta del orden de la mitad del valor reportado para la Ciudad de Caracas en un período

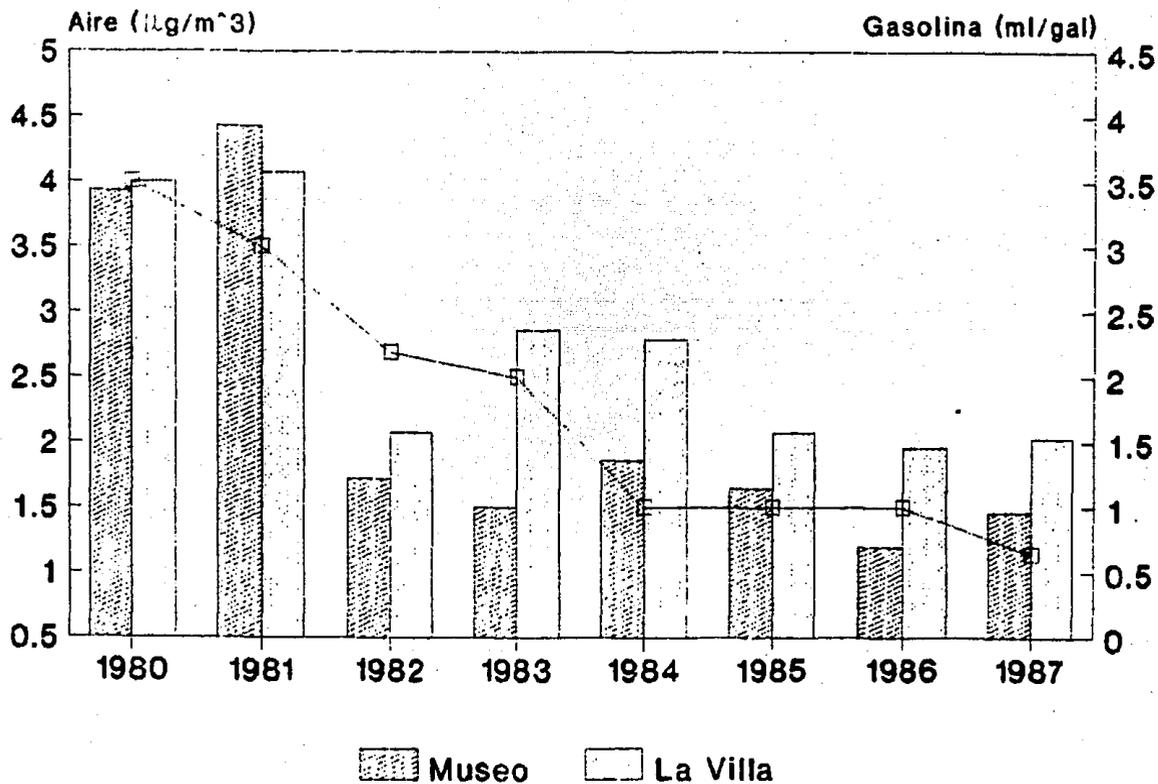
comparable. En cambio, con respecto a Bombay , los valores para la ciudad de México son tres veces más grandes. El valor promedio obtenido por Fuentes y colaboradores (1980), en la zona Sur del Valle de México (Ciudad Universitaria) de $2.511 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 5 meses, resulta comparativamente muy inferior al reportado para Los Angeles (1976), $5.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en 6 meses.

En el período más reciente para el cual fue posible disponer de datos, 1/86-12/87, proporcionados por la Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología , SEDUE, al M en C Vicente Fuentes Gea, en la estación Museo (Centro de la Ciudad de México) el promedio fue de $1.34 \mu\text{g}/\text{m}^3$, el cual resulta mayor al valor reportado para la ciudad de Nueva York , $1.07 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en el período 1977-78 y al reportado para la ciudad de Río de Janeiro, $0.50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en el período 1976-1977. Si se considera que las concentraciones de plomo en gasolina se abatieron a partir de los períodos mencionados en Nueva York y Río, es de esperar que las comparaciones con los niveles actuales para el área metropolitana del Valle de México serán mucho más desfavorables.

Efecto de la disminución del contenido de plomo en gasolina en el aire.

En la Fig II-3 se graficaron las variaciones de concentración de plomo en gasolina y en aire. Las concentraciones de plomo en aire y en gasolina se obtuvieron a partir de datos publicados por Bravo et al, 1988. Para el período 1986-87 los valores de concentración de plomo en aire fueron proporcionados por SEDUE. En

Fig. II-3. Concentración Pb en gasolina y aire, Valle de Mexico(80-87)



esta gráfica se observa la existencia de tendencias analogas de ambas concentraciones; este hecho, al menos para esas zonas de monitoreo, reafirma la hipótesis que atribuye este tipo de contaminación a las emisiones vehiculares. Es interesante hacer notar cómo la reducción del contenido de plomo en la gasolina repercutió en una mejoría de la calidad del aire. La concentración de plomo en el aire ambiente se abatió desde $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ hasta valores de alrededor de $1.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, y en la gasolina (Bravo y colaboradores, 1988) desde 3.5 ml/gal hasta alrededor de 1 ml/gal, lo que representa una reducción de aproximadamente 62.5 %, como consecuencia de una disminución del 71 % en el contenido de plomo de la gasolina en el periodo considerado.

Niveles de concentración de plomo en el aire por periodo .

Los datos para la elaboración de las gráficas fueron proporcionados por SEDUE, periodo 1986-87, Bravo et al (1988), Salazar et al (1981), Grana (1982), y Fuentes et al (1981). La limitada información disponible sólo permite concluir en forma aproximada acerca de las condiciones del aire ambiente en el Valle de México, en lo que a niveles de plomo se refiere.

Para el periodo 1986-87, Estación Felipe Angeles (Zona SO del Valle de México), Fig. II-5, resulta interesante ver que el contenido de plomo en la atmósfera alcanza un máximo los días sábado, mientras que en la Estación Museo (Zona Centro del Valle de México), Fig. II-4, existe un aumento a mediados de la

semana. En la zona Sur, ésto se debe probablemente, al incremento de la velocidad de circulación (Hall, 1972) por disminución de la densidad vehicular los días sábado hecho que favorece la descarga del plomo acumulado en el escape durante la semana. Los días domingo los niveles de contaminación bajan comparativamente a los otros días de la semana. Conocer cómo varía la concentración de plomo según los meses del año (Figs II-6 y II-7) resulta interesante ya que se pueden ver las fluctuaciones y apreciar cómo las condiciones atmosféricas afectan los niveles de concentración. Hacia el final de la época de lluvias, entre julio y septiembre, se observa una reducción significativa; en contraste, se observa un notable incremento en la época de estiaje. Este hecho demuestra que las lluvias tienen como efecto remover la contaminación por plomo de la atmósfera, y que los patrones de variación estacional pueden atribuirse a las condiciones meteorológicas locales.

Isolíneas de Concentración

La Fig. II-8 muestra las líneas de isoconcentración de plomo para el Área Metropolitana del Valle de México (SEDUE, 86-87). Se observa una disminución de la concentración de plomo hacia el Sur de la Ciudad. No se observan fuentes fijas localizadas de emisión.

Fig. II-4. Conc. Pb vs Dia de la semana (Museo, 86-87)

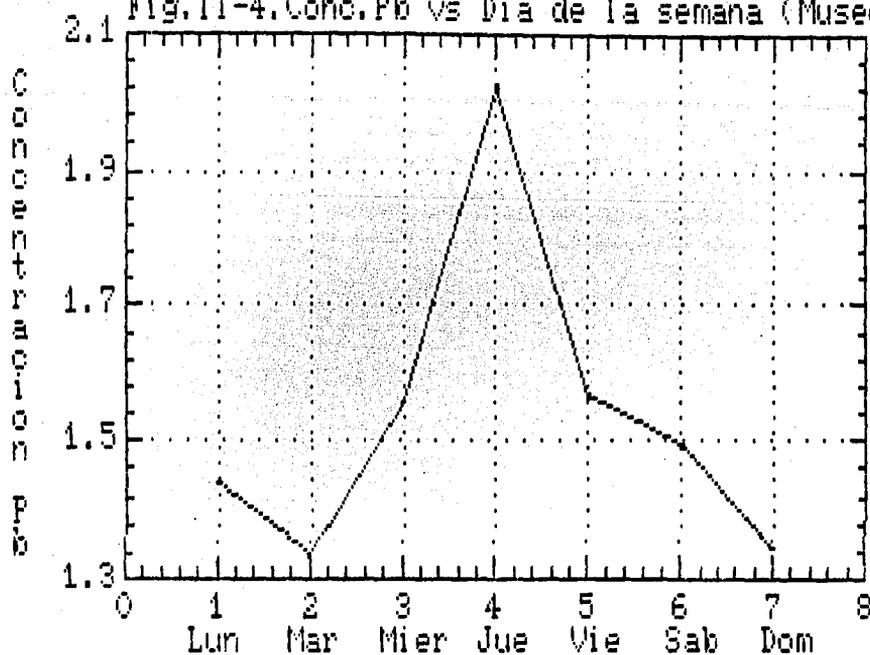


Fig. II-5. Conc. Pb vs Dia de la semana (F. Ang, 86-87)

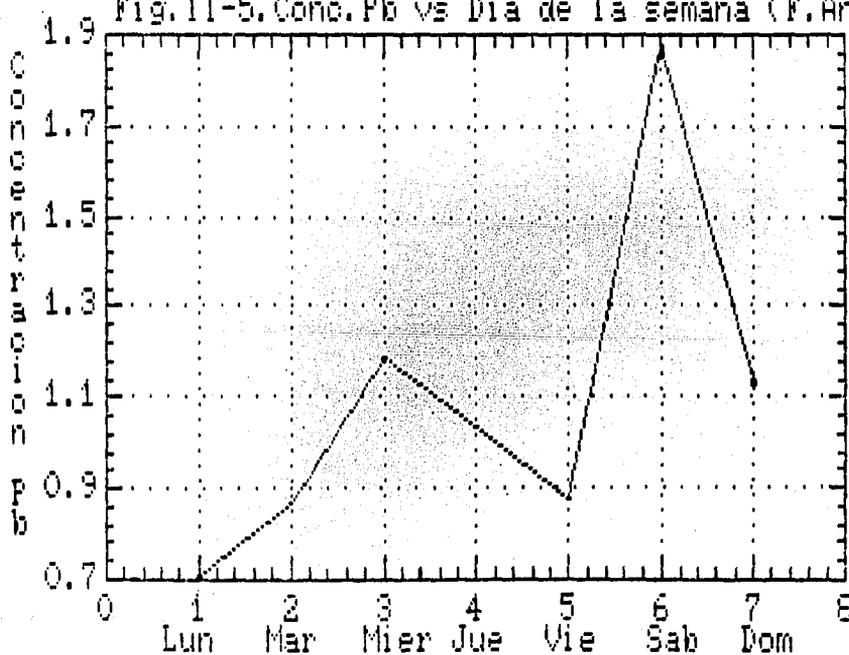


Fig. II-6. Concentracion Pb vs Mes (Museo, 86-87)

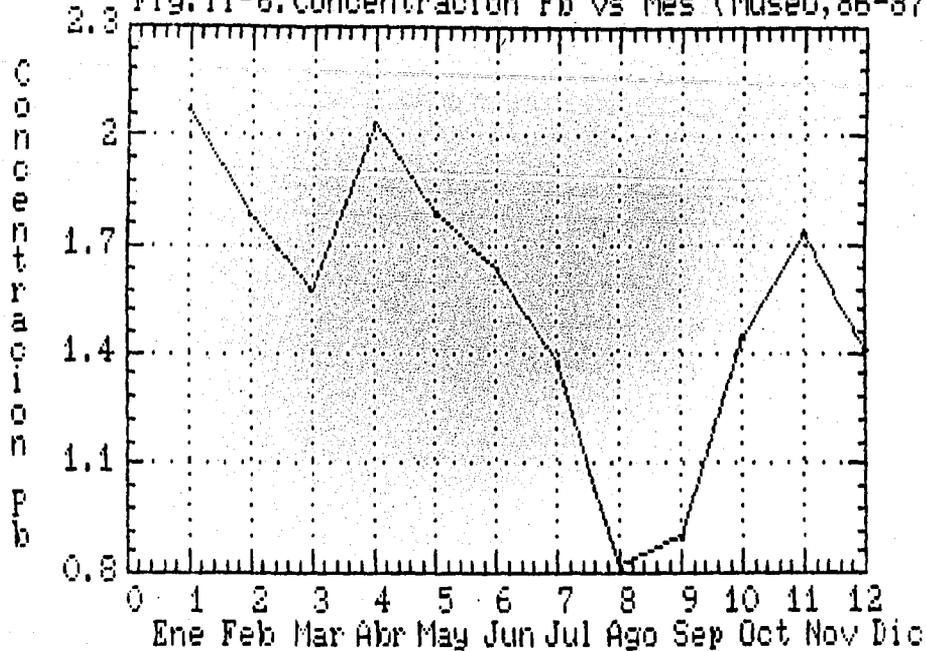
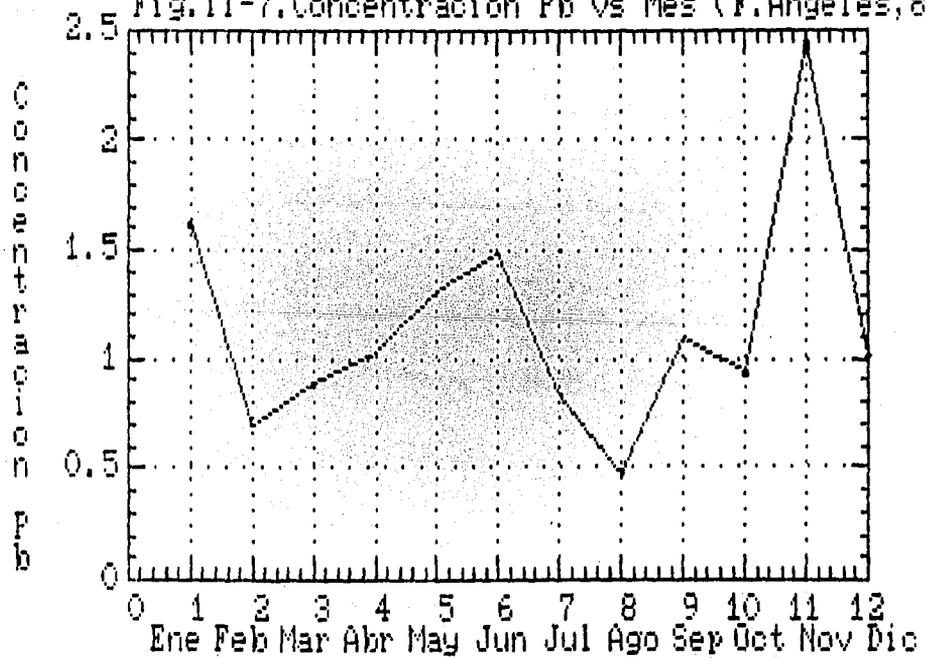


Fig. II-7. Concentracion Pb vs Mes (F. Angeles, 86-87)



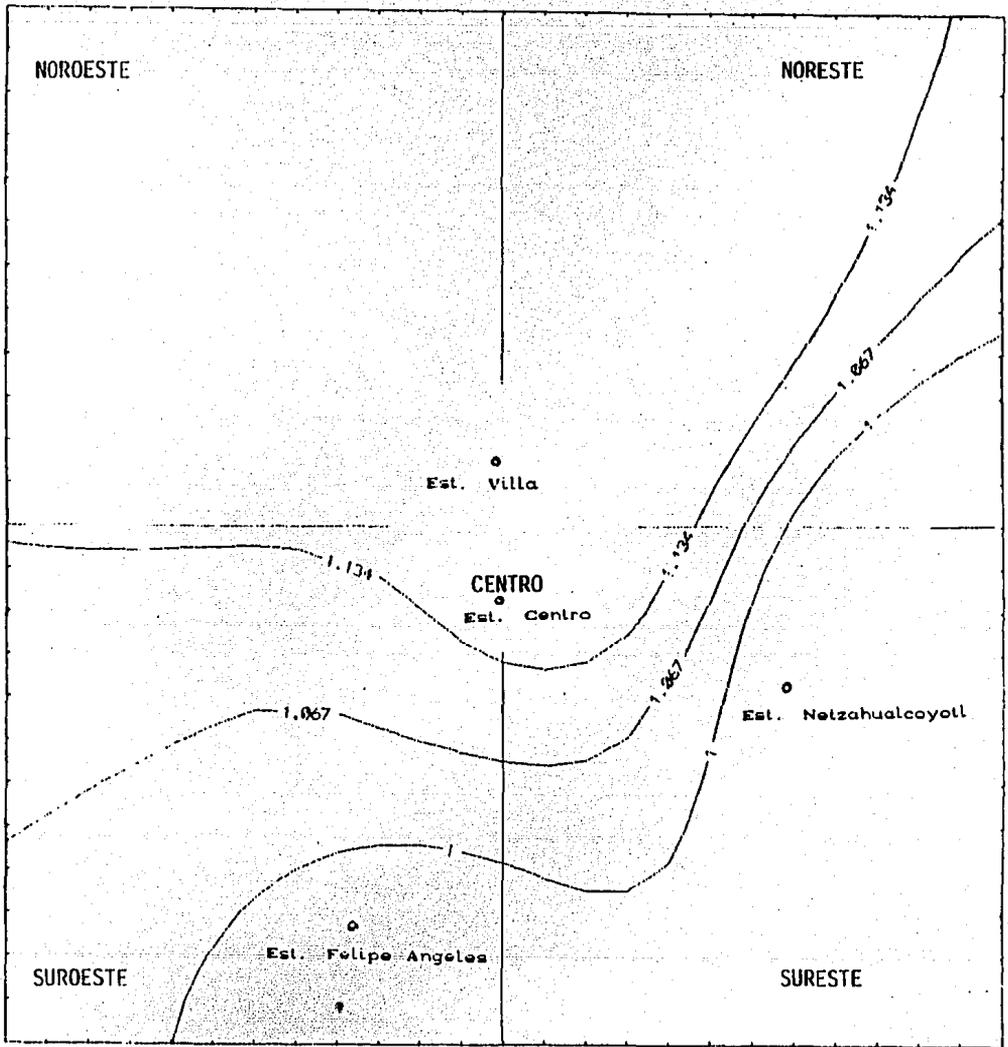


Fig.II-B. Isoconcentracion Pb, 86-87

III. - CADMIO Y ZINC COMO CONTAMINANTES ATMOSFERICOS.

III -1 NIVELES NATURALES DE CADMIO EN EL MEDIO AMBIENTE

El cadmio es un elemento presente en la corteza terrestre en cantidades promedio que oscilan entre 0.15 y 0.2 ppm. Sin embargo se halla ampliamente distribuido y puede encontrarse presente en rocas ígneas, carbón, arena, caliza, sedimentos de lagos y océanos, y suelos. Las concentraciones de interés comercial se encuentran en los depósitos de sulfuros de plomo, cobre y zinc. De las actividades mineras asociadas a la explotación de zinc, Canadá, la Unión Soviética, los Estados Unidos, Australia, México y Perú, son los mayores productores de este metal.

III -2. UTILIZACION Y FUENTES ANTROPOGENICAS

Desde su descubrimiento en 1917, se utiliza con mayor frecuencia en:

(a) Electroplateado: este proceso se lleva a cabo normalmente en un baño de cianuro alcalino en el cual el objeto a platearse sirve como cátodo y el cadmio metálico como ánodo.

(b) Aleaciones y soldaduras: cuando el plomo y el zinc resultan inadecuados (altas velocidades y temperaturas) se utilizan aleaciones con 99% de cadmio y menos de 1% de níquel, plata o cobre (fabricación de rodamientos). Aleaciones con 5-40% de cadmio y metales como plomo, estaño o bismuto, se emplean para fusibles, por sus bajos puntos de fusión (62-143 °C).

(c) Pigmentos: para plásticos, pinturas, textiles, tintas, goma y colores para artistas.

(d) Celdas fotovoltaicas: en convertidores de energía solar a electricidad.

III -3. PRESENCIA EN LA ATMOSFERA

Los compuestos de cadmio presentes en la atmósfera, son normalmente no-volátiles y en estado de partícula. Comparado con otros metales, el cadmio se halla presente en muy pequeños niveles. Los valores promedios son de $0.003 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en las zonas urbanas y de $0.0014-0.0023 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en las zonas rurales. No existen fuentes específicas aparentes para cadmio.

Es importante considerar el contenido de cadmio en partículas sedimentadas ya que éstas proveen una muestra integrada en el tiempo de las distintas contribuciones de fuentes atmosféricas. Su estudio da una evidencia indirecta de la contribución a la cantidad total de materia suspendida respirable de orígenes tales como fundidoras, combustión, automóviles, etc y de la relación del contenido metálico en partículas sedimentadas al del agua, suelo, vegetación y alimentos.

En general, aparentemente el cadmio se halla universalmente presente en la atmósfera, en cantidades que varían entre $1 \text{ ng}/\text{m}^3$ o menos en áreas rurales o no-contaminadas hasta $10-50 \text{ ng}/\text{m}^3$ en áreas urbanas muy pobladas. Ocasionalmente se detectan concentraciones mayores en la vecindad de fuentes específicas tales como fundidoras de metales e incineradores de residuos.

La principales fuentes antropogénicas de cadmio en la atmósfera, la constituyen las emisiones de las fundidoras, las plantas de reprocesamiento de metales que contienen cadmio, la quema de plásticos y las estaciones generadoras que utilizan carbón como combustible.

La importancia del cadmio atmosférico en relación a sus efectos potenciales en el hombre, radica no tanto en su inhalación directa como en su contribución al suelo, agua y vegetación ya sea por deposición húmeda o seca, y su subsecuente presencia en los alimentos. Con relación a este último caso, son factores esenciales para controlar las concentraciones en los alimentos, tanto la solubilidad como el pH y la naturaleza química de la fracción depositada.

III -4. EFECTOS DEL CADMIO EN LA SALUD HUMANA.

Suponiendo que un adulto respira 18 m^3 de aire y bebe 1.65 l de agua al día, absorbe 5% del cadmio que ingiere por los intestinos y retiene un 40% en los pulmones, es posible determinar la asimilación diaria total de cadmio proveniente del aire, agua y alimentos.

Estudios realizados en los Estados Unidos permitieron llegar a los resultados siguientes (Fassett, 1980):

Para una persona no fumadora que vive en la zona rural	2.6 $\mu\text{g}/\text{día}$
Para una persona no fumadora que vive en la ciudad	2.8 $\mu\text{g}/\text{día}$
Para una persona fumadora que vive en la ciudad	4.8 $\mu\text{g}/\text{día}$

A partir de estos datos es posible concluir que un alto consumo de cigarros casi duplica la cantidad de cadmio retenida en el organismo y que la contribución proveniente de la contaminación urbana es relativamente pequeña. Estos niveles son sin embargo mínimos si se los compara con aquéllos a los que se hallan expuestas muchas personas que desarrollan actividades de riesgo ocupacional.

Los efectos de ingestión accidental de cadmio son bien conocidos, ocasionan náuseas y vómitos. Estos incidentes se presentan por consumo de alimentos ácidos en utensilios plateados con cadmio.

Las exposiciones a vapores de óxido de cadmio producen neumonía aguda, con riesgo de muerte. Los síntomas son tos, disnea y dolor subesternal. No se conocen con exactitud cuales son los niveles de exposición que producen tales efectos. Se han observado casos fatales para concentraciones de 8 mg/m^3 en 5 horas. No se conoce con certeza si repetidas exposiciones ocasionan daños pulmonares permanentes aunque es probable que así suceda.

Hasta ahora no existe evidencia de un efecto sinérgico entre un alto consumo de cigarros y exposición ocupacional. Si una elevada concentración de cadmio inhalado es causante de enfermedades pulmonares tanto como una exposición prolongada, la concentración de cadmio inhalada por fumar puede ser significativa.

Suponiendo que $0.13 \mu\text{g}$ de cadmio son inhalados por cada cigarrillo que se fuma y que al fumar un cigarrillo se inhalan 700 ml de aire, entonces una persona que fuma 40 cigarrillos por día inhala $5.2 \mu\text{g}/\text{día}$. La concentración estimada de CdO recién formado en el humo del cigarrillo sería de $186 \mu\text{g}/\text{m}^3$, esto es prácticamente el mismo valor que para algunas exposiciones de tipo ocupacional.

Niveles de concentración de cadmio en la atmósfera del Valle de México comparados con otras ciudades del mundo.

Aun cuando no fue posible encontrar datos publicados recientes de concentración de Cd en la atmósfera del Valle de México, resulta de interés hacer algunas comparaciones. En 1975, en la ciudad de Nueva York (Kleinman et al, 1980) se reportó un promedio geométrico anual de $0.0042 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y en la ciudad de Los Angeles para el periodo 1968-1969, un valor promedio de $0.002 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Saltzman et al, 1985). En la zona de Tacuba, periodo 1981-82, el promedio reportado (Grana, 1983) fue de $0.013 \mu\text{g}/\text{m}^3$, del orden de diez veces mayor, mientras que el valor reportado para C. Universitaria (Salazar et al, 1981) para el periodo 1979-80, fue de $0.008 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

III -5. EL ZINC EN EL MEDIO AMBIENTE.

El zinc constituye el 0.013 % de la corteza terrestre. No se encuentra en estado puro. Existe con relativa abundancia formando parte de especies minerales como calomina (carbonato y silicato de zinc) y blenda (sulfuro de zinc). Los principales yacimientos de este mineral se encuentran en los Estados Unidos, Australia, Italia, España, México y Perú.

El zinc se extrae en un 75% conjuntamente con plomo y con cadmio (este último en menor cuantía) de manera que en los procesos metalúrgicos de recuperación se generan emisiones de estos tres metales simultáneamente.

III -6. UTILIZACION Y FUENTES ANTROPOGENICAS.

El zinc se usa principalmente en los procesos de galvanización y electroplateado. Se utiliza también extensamente para proteger instalaciones subterráneas y subacuáticas de tanques, tuberías y cascos de navíos de hierro y acero. Otro uso muy importante lo constituye su empleo como base para aleaciones utilizadas en la industria automotriz, aparatos eléctricos, materiales de construcción, herramientas y juguetes.

La manufactura de láminas corrugadas para cubiertas de tejados, canalones y recipientes consume una parte importante del zinc producido, así como la fabricación de pilas secas, preparación de caucho, cerillos, productos de cerámica, vidrio, jabón, cola, tintas de imprenta, cosméticos, ungüentos y pigmentos.

Como zinc metálico es empleado en la industria textil, de papel y metalúrgica. Se utiliza también por sus propiedades resistentes a la corrosión en la elaboración de pinturas y recubrimientos.

Sus sales y óxidos se emplean como materia prima en la manufactura del rayón, fertilizantes y agentes de flotación.

III -7. EFECTOS EN LA SALUD

Es un hecho comprobado la importancia del zinc desde el punto de vista fisiológico como elemento traza esencial en la nutrición animal. La cantidad total de zinc normal en el organismo del ser humano es de alrededor de 2g.

En general puede considerarse que el zinc no tiene efectos deletéreos sobre la salud, aunque su ingestión en cantidades excesivas puede ocasionar desórdenes gastrointestinales. La piel del hombre presenta un alto grado de tolerancia a los efectos del zinc y sus sales. Sin embargo, la inhalación de vapores de óxido de zinc puede ser causa de trastornos fisiológicos temporales. Su efecto no es acumulativo.

Niveles de concentración de Zn en el Valle de México comparados con otras ciudades y lugares del mundo.

En la bibliografía se encontraron valores promedios anuales para New York (Kleinman et al, 1980) de $0.670 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $0.294 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para 1969 y 1975 respectivamente; para Chicago (1971), 0.470

$\mu\text{g}/\text{m}^3$, (Saltzman et al,1985); para Los Angeles (1969), $0.260 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Saltzman et al,1985); para Río de Janeiro (1977), $0.145 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y para el Polo Sur (1977), $0.00003 \mu\text{g}/\text{m}^3$, (Trindade et al,1981).

En el área metropolitana del Valle de México se tiene que en Tacuba (zona noroeste, julio 81 - enero 82) el promedio reportado fue de $0.673 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Grana, 1983). En C. Universitaria (zona suroeste), para los periodos julio 79 - enero 80 y noviembre 80 - febrero 81, se reportaron $0.207 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Salazar et al,1981) y $0.325 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Fuentes et al, 1982) respectivamente.

Si se tiene en cuenta que el tiempo de muestreo para la Ciudad de México fue del orden de la mitad que en las otras ciudades, los niveles reportados son comparativamente mayores a los mencionados para otros países.

IV - ANALISIS ESTADISTICO Y POR SERIES DE TIEMPO DEL COMPORTAMIENTO, EN VARIOS PERIODOS, DE PLOMO, CADMIO Y ZINC EN LA ATMOSFERA DEL VALLE DE MEXICO.

IV -1. ANALISIS ESTADISTICO DE DATOS DE MONITOREO .

Un modelo estadístico nos permitirá determinar, por ejemplo, la probabilidad de que una dada concentración promediada en un periodo determinado exceda un nivel de interés.

Los datos requeridos para este tipo de modelo consisten generalmente, en estimaciones de los niveles de las fuentes de emisión, ya que la meteorología, las transformaciones atmosféricas y los procesos de remoción, se hallan implícitos en los datos reportados.

Las concentraciones de los contaminantes atmosféricos son variables aleatorias debido a las fluctuaciones tanto meteorológicas como de emisión. En general, la información estadística obtenida a partir de conjuntos de datos, puede ser incorporada a funciones de distribución con el fin de utilizarla de manera organizada y eficiente.

Si bien no existen " a priori " razones para esperar que un dado conjunto de concentraciones observadas tengan una distribución estadística específica, algunas funciones de densidad de probabilidad tales como lognormal , Weibull y gamma, han probado ser de utilidad para representar datos de calidad de aire, (Georgopoulos y Seinfeld. 1982).

La distribución que da el mejor ajuste depende del contaminante, del tiempo de muestreo, de la época del año y del lugar donde se tomaron las muestras.

No existe de hecho, una distribución "universal" que pueda ser considerada como la más apropiada para un conjunto de datos en particular, la selección debe hacerse mediante análisis estadístico.

Los datos de calidad del aire se obtienen normalmente como conjuntos de observaciones sucesivas de concentraciones medidas secuencialmente en el tiempo en un dado lugar y promediadas en un cierto periodo. Estos datos constituyen una serie de tiempo no-determinística de la forma:

$$x_{\tau}(t_1), x_{\tau}(t_2), \dots, x_{\tau}(t_n) \quad \text{para} \quad t_1 < t_2 < \dots < t_n$$

donde $\tau = t_2 - t_1 = t_3 - t_2 = \dots = t_n - t_{n-1}$ es el tiempo de promediado y t_i es el índice para el periodo en el cual se promedia. Esta serie de tiempo puede ser considerada como una muestra de una población infinita de concentraciones aleatorias generadas por un proceso estocástico

$$c_{\tau}(t_1), c_{\tau}(t_2), \dots, c_{\tau}(t_n); \quad t_1 < t_2 < \dots < t_n.$$

La longitud del tiempo de promediado τ , afecta el grado de correlación de los datos $x_{\tau}(t_i)$. Las concentraciones promediadas sobre periodos prolongados tienden a estar menos correlacionadas que las promediadas para periodos más cortos.

En este trabajo, se escogieron para el ajuste de este tipo de datos aquellas distribuciones de variables aleatorias no-negativas C , con probabilidad de ocurrencia tendiente a cero cuando $c \rightarrow 0$ y cuando $c \rightarrow \infty$.

Las distribuciones de dos parámetros escogidas que cumplen con las características mencionadas fueron: gamma, lognormal y Weibull.

Las funciones de densidad de probabilidad son:

Lognormal
$$\frac{1}{x \sigma (\sqrt{2\pi})^{1/2}} \exp \left[-\frac{(\ln x - \mu)^2}{2\sigma^2} \right]$$

$$x > 0; \quad \sigma > 0, \quad -\infty < \mu < \infty$$

Weibull
$$\frac{\lambda}{\sigma} \left(\frac{x}{\sigma} \right)^{-1} \exp \left[-\left(\frac{x}{\sigma} \right) \right]$$

$$x \geq 0; \quad \sigma, \lambda > 0$$

Gamma
$$\frac{1}{\sigma \Gamma(\lambda)} \left(\frac{x}{\sigma} \right)^{\lambda-1} \exp \left[-\frac{x}{\sigma} \right]$$

$$x \geq 0; \quad \sigma, \lambda > 0$$

Siendo la distribución lognormal la forma más popular de representación, se hace a continuación una breve descripción de sus propiedades. En este caso la función de densidad de probabilidad está dada por:

$$p(c) = \frac{1}{c \sigma (\sqrt{2\pi})^{1/2}} \exp \left[-\frac{(\ln c - \mu)^2}{2\sigma^2} \right]$$

donde μ y σ son los parámetros que dependen del conjunto de datos en particular. En este caso $E(\ln c) = \mu$ y $\text{Var}(\ln c) = \sigma^2$.

La distribución lognormal se expresa comúnmente en la forma:

$$p(c) = \frac{1}{c \ln \sigma_g (2\pi)^{1/2}} \exp \left[-\frac{(\ln c - \ln \mu_g)^2}{2 (\ln \sigma_g)^2} \right]$$

donde $\mu_g = e$ y $\sigma_g = e$. μ_g y σ_g son la media geométrica y la desviación estándar geométrica, respectivamente.

La probabilidad que una variable C , lognormalmente distribuida, sea menor o igual a un cierto valor x , está dada por la función de distribución.

$$\text{Prob} (C \leq x) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \int_{-\infty}^{\eta} e^{-t^2/2} dt \quad (1)$$

$$\text{donde } \eta = \frac{\ln x - \mu}{\sigma}$$

La ecuación (1) es la función de distribución acumulativa $F(\eta)$, para la distribución normal con media igual a cero y desviación estándar igual a uno. Cuando $\ln x = \mu$, o $x = \mu_g$, $\eta = 0$ y entonces $\text{Prob} (C \leq \mu_g) = \text{Prob} (\ln C \leq \mu) = 0.5$, de manera que $\mu_g = e$ es la media de una variable lognormalmente distribuida.

La distribución lognormal tiene la propiedad de que cuando la función de distribución se grafica contra el logaritmo de la concentración, se obtiene una línea recta. En el punto para el cual $F(\eta) = 0.5$, $\ln x = \ln \mu_g$. En el punto para el cual $F(\eta) = 0.84$, $\ln x - \ln \mu_g = \ln \sigma_g$, o sea $\sigma_g = x / \mu_g$.

La distribución lognormal está totalmente caracterizada por dos parámetros, la media geométrica μ_g y la desviación estándar σ_g . La media geométrica es la concentración que se obtiene

trazando una paralela al eje de las concentraciones por el 50 percentil y la desviación estándar geométrica, es la que resulta de dividir la concentración correspondiente al 84 percentil entre la correspondiente al 50 percentil.

Este tipo de representaciones se usa ampliamente en análisis de calidad del aire ya que resulta importante conocer la frecuencia con que las concentraciones exceden un valor dado.

Con el propósito de representar los conjuntos de datos disponibles de la manera antes detallada, se efectuaron pruebas de "bondad de ajuste" considerando las distribuciones teóricas siguientes: lognormal, gamma y Weibull.

Para la prueba se tomó como hipótesis nula: los datos provienen de una población con distribución gamma, lognormal o Weibull, frente a la hipótesis alternativa, los datos provienen de una población con cualquier otra distribución.

El estadístico en que se basó la prueba es el siguiente:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^k \frac{(f_i - e_i)^2}{e_i}$$

donde f_i y e_i son las frecuencias observadas y esperadas correspondientes. El número de grados de libertad ν para la prueba χ^2 cuadrado de bondad de ajuste es el número de términos en la fórmula de χ^2 , k , menos el número de cantidades obtenidas de los datos originales que son necesarias para calcular las frecuencias esperadas, 2. La hipótesis nula fue aceptada para valores calculados del estadístico con ν grados de libertad menores a los tabulados para $\alpha = 0.05$ con igual número de grados de libertad.

En este estudio se analizaron datos de concentración de plomo, cadmio y zinc, obtenidos en la zona de Tacuba (7/81-1/82), en la ENCB del IPN, en Ciudad Universitaria (7/79-8/80) y (11/80-2/81), y datos de concentración de Pb proporcionados por SEDUE (86-87) para cuatro estaciones de monitoreo del Valle de México, Felipe Angeles (SO), Museo (Centro), La Villa (NE) y Netzahualcoyotl (SE). Los resultados de esta prueba están resumidos en los Cuadro V-1, Cuadro V-2 y Cuadro V-3.

Resultados de la prueba de "bondad de ajuste" ($\alpha = 0.05$)

Cuadro IV-1

Distribución Gamma			
Elemento	Período	χ^2 (v)	Decisión
Plomo	7/81-1/82	32.682 (11)	Rechazar
Cadmio	7/81-1/82	13.769 (12)	Aceptar
Zinc	7/81-1/82	18.366 (10)	Rechazar
Plomo	11/80-2/81	3.785 (2)	Aceptar
Zinc	11/80-2/81	11.878 (2)	Rechazar
Pb (Villa)	86-87	0.715 (1)	Aceptar
Pb (Museo)	86-87	4.111 (3)	Aceptar
Pb (F. Ang)	86-87	0.133 (1)	Aceptar
Pb (Netza)	86-87	0.796 (2)	Aceptar

Cuadro IV-2

Distribución Lognormal			
Elemento	Periodo	χ^2 (ν)	Decisión
Plomo	7/81-1/82	20.098 (10)	Rechazar
Cadmio	7/81-1/82	10.019 (12)	Aceptar
Zinc	7/81-1/82	19.222 (9)	Rechazar
Plomo	11/80-2/81	6.108 (2)	Aceptar
Zinc	11/80-2/81	16.952 (1)	Rechazar
Pb (Villa)	86-87	2.763 (1)	Aceptar
Pb (Museo)	86-87	2.494 (3)	Aceptar
Pb (F. Ang)	86-87	0.421 (1)	Aceptar
Pb (Netza)	86-87	1.309 (1)	Aceptar

Cuadro IV-3

Distribución Weibull			
Elemento	Periodo	χ^2 (ν)	Decisión
Plomo	7/81-1/82	47.280 (12)	Rechazar
Cadmio	7/81-1/82	24.558 (14)	Aceptar
Zinc	7/81-1/82	23.558 (10)	Rechazar
Plomo	11/80-2/81	5.289 (2)	Aceptar
Zinc	11/80-2/81	10.442 (2)	Rechazar
Pb (Villa)	86-87	2.748 (2)	Aceptar
Pb (Museo)	86-87	8.002 (4)	Aceptar
Pb (F. Ang)	86-87	0.513 (1)	Aceptar
Pb (Netza)	86-87	0.628 (2)	Aceptar

Estos resultados nos permiten considerar, como era de esperarse, que un mismo conjunto de datos puede tener un buen ajuste para más de una distribución. En cambio, aquellos conjuntos de datos que no se ajustan a alguna de ellas tampoco se ajustan a las otras dos.

En las Figs. IV-1 y IV-2, están graficados el histograma y curva de distribución lognormal y la distribución lognormal acumulativa para datos de plomo, Estación Felipe Angeles (86-87). En las Figs. IV-3 y IV-4, para datos de plomo, Estación Museo (86-87), y en las Figs. IV-5 y IV-6, para datos de cadmio, zona de Tacuba, período 7/81-1/82.

De la figura para la distribución lognormal acumulativa de la concentración de Pb en la estación F. Angeles, podemos obtener la media geométrica trazando una paralela a las abscisas por el 50 percentil, calculamos la exponencial del valor leído y obtenemos un valor de $0.887 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (el valor calculado es de $0.8853 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Para obtener el valor de la desviación estándar geométrica, dividimos el valor correspondiente al 84 percentil entre el correspondiente al 50 percentil y obtenemos $1.974 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (el valor calculado es de $1.9802 \mu\text{g}/\text{m}^3$). En estación F. Angeles, la norma de $1.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ fue rebasada el 20% de las veces.

De la figura para la distribución lognormal acumulativa para la Estación Museo, se obtiene un valor de la media geométrica igual a $1.336 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (el valor calculado es $1.3383 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y una desviación estándar geométrica de $1.974 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (el valor calculado

Fig. 10-1. Histograma y curva de distribución

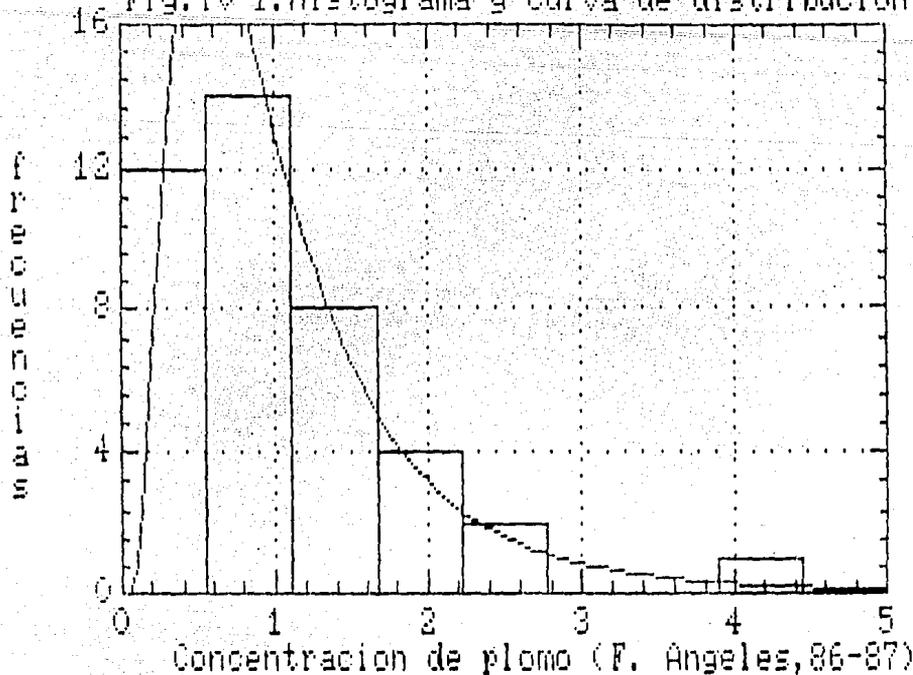
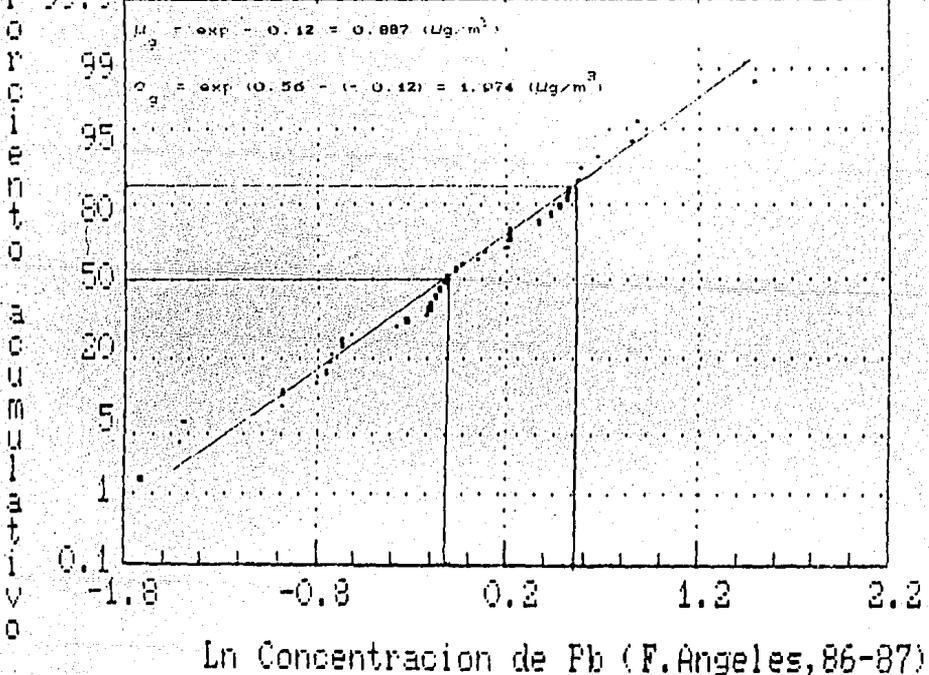


Fig. 10-2. Distribución Lognormal Acumulativa



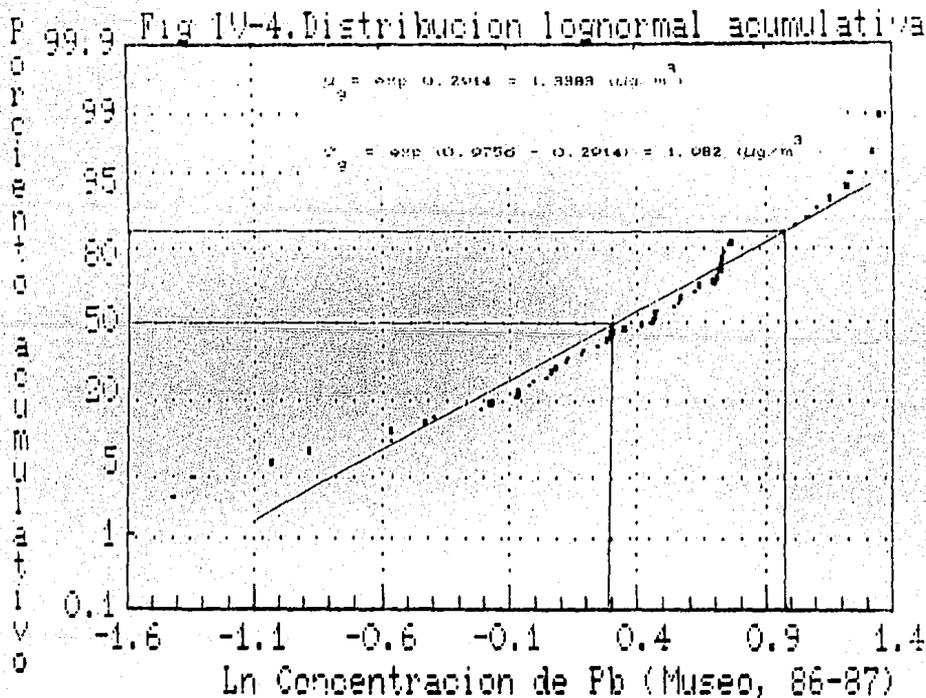
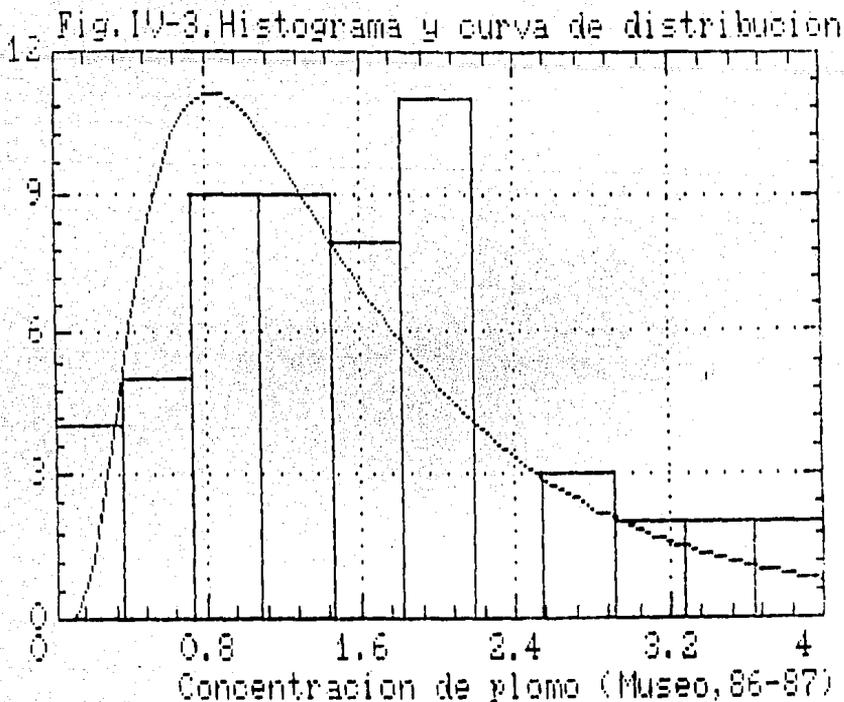


Fig. IV-5. Histograma y curva de distribución

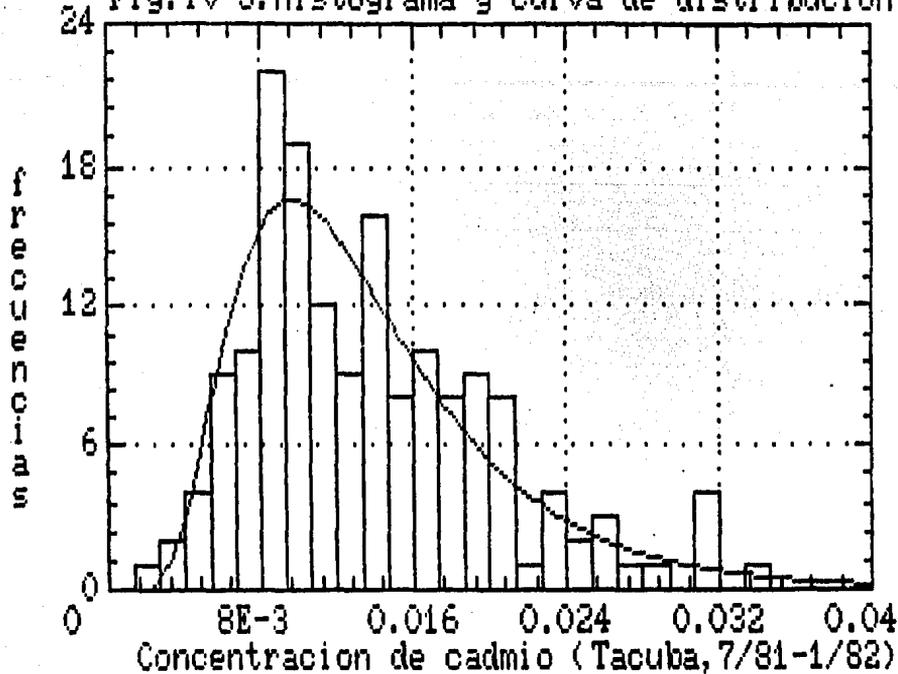
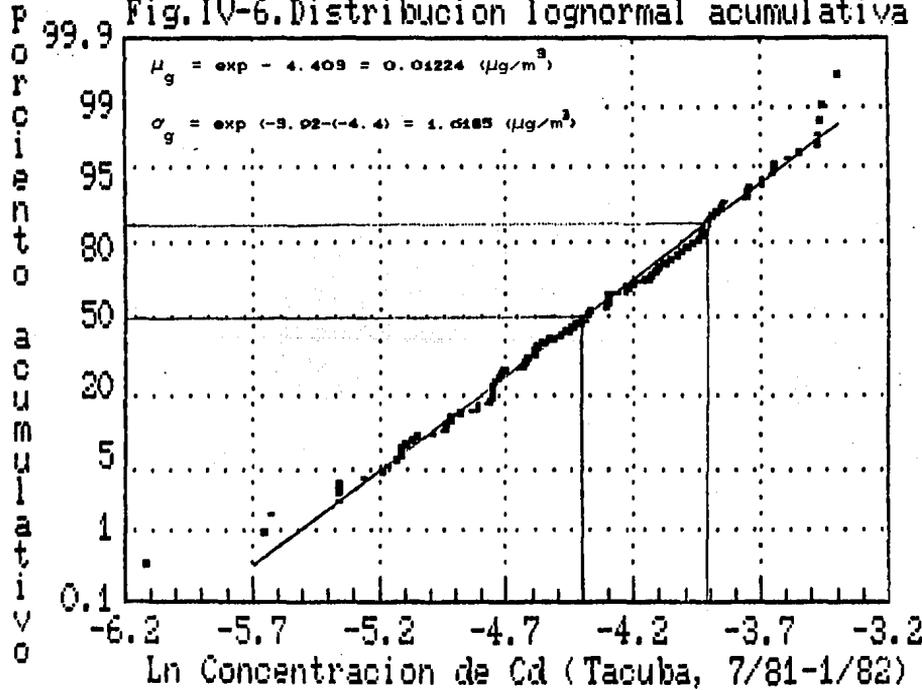


Fig. IV-6. Distribucion lognormal acumulativa



es $1.0823 \mu\text{g}/\text{m}^3$). De la misma manera obtenemos los valores de la media y desviación estándar geométricas para cadmio (7/81-1/82), los que resultan, $0.0122 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $1.616 \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente. Los valores calculados fueron $\mu_g = 0.01224 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $\sigma_g = 1.6185 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

También de las figuras es posible saber que en la Estación Museo la norma para Pb fue rebasada el 50% de las veces en el periodo considerado y que para Cd, en la zona de Tacuba, en el periodo 7/81-1/82, fue rebasada el 100% de las veces, tomando como valor máximo permisible $0.002 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (24 horas), establecido por el U.S. Dept. of Health, Education and Welfare, 1969 (Salazar et al, 1981).

IV- 2. ANALISIS PRELIMINAR POR SERIES DE TIEMPO PARA DATOS DE CONCENTRACION DE Pb, Cd Y Zn, EN ALGUNOS PERIODOS EN EL VALLE DE MEXICO.

El análisis de series de tiempo individuales tiene como finalidad predecir el comportamiento de una variable, basado en valores previamente determinados de la misma, mediante un modelo que exprese algebraicamente como las observaciones de una variable están estadísticamente relacionadas con observaciones anteriores o posteriores.

Un estudio de predicción completo (Pankratz, 1983), incluye la estimación de los coeficientes del modelo escogido y su calibración contra datos reales para determinar si el modelo es

estadísticamente adecuado para su utilización con propósitos de predicción.

En este caso debido a la escasez de datos de muestreo resulta muy difícil concluir acerca de las tendencias tanto generales como estacionales, de manera que este análisis se realiza sólo como ejercicio de aplicación de la metodología de manejo de la información disponible.

Autocorrelación de observaciones

Cuando graficamos valores de las observaciones contra el tiempo no es frecuente que las series de datos muestren un comportamiento visualmente obvio. Sin embargo, si graficamos valores de la variable z_{t+k} (para $k = 1, 2, 3, \dots$) contra observaciones anteriores (o posteriores) z_t , es posible visualizar cuáles son las interrelaciones entre las observaciones. Para ello arreglamos los datos en columnas y creamos pares ordenados. Cada observación se asocia a la observación correspondiente a k periodos anteriores (o posteriores).

Si $k = 1$, se asocia z_t de la primera columna con z_{t+1} en la otra columna; estos últimos valores obtenidos por desplazamiento de cada elemento de la columna de las z_t un espacio. La figura IV-7 ilustra el caso de una serie que presenta una fuerte autocorrelación positiva.

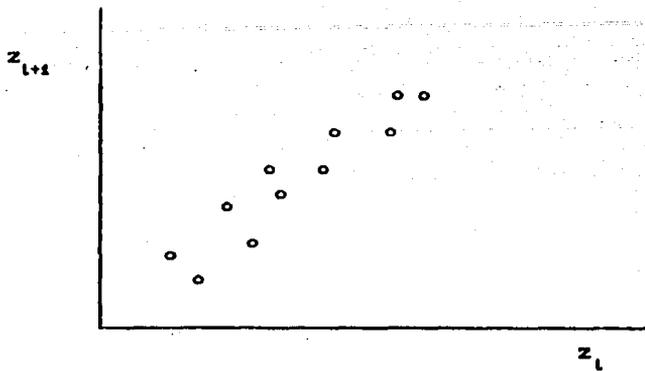


Fig. IV-7

en este caso tendríamos una fuerte autocorrelación positiva. Este tipo de gráficas nos permiten tener una idea aproximada de cómo las observaciones de una serie de tiempo se interrelacionan.

Con el propósito de tener una visión más completa que resuma la información proporcionada por cada una de estas gráficas se recurre a dos tipos de herramientas: la función de autocorrelación y la función parcial de autocorrelación. Aquí solamente nos referiremos a la primera de ellas.

Si suponemos que las observaciones expresadas en función del tiempo pueden presentar dependencia estadística podemos en consecuencia utilizar el concepto estadístico de correlación para medir la interrelación entre las observaciones de la serie de tiempo que nos interesa. Una medida de tal correlación es la covariancia.

$$\gamma(k) = E [(z_t - \mu)(z_{t+k} - \mu)]$$

para cualesquiera dos valores de z separados por k periodos de

tiempo . Si se trata de covariancias entre variables aleatorias dentro de una misma serie, estas covariancias se denominan autocovariancias. Ahora bien, como los valores de estas últimas dependen de las unidades utilizadas para medir las variables, resulta conveniente normalizar las autocovariancias de manera que sus valores se encuentren entre -1 y +1, independientemente de las unidades. Esto último se logra por división de cada autocovariancia $\gamma(k)$ por la varianza del proceso $\gamma(0) = \sigma_x^2$. Estas funciones así normalizadas son los coeficientes de autocorrelación $\rho(k)$ para un proceso (población) y son utilizados para correlacionar conjuntos de valores pertenecientes a una misma serie. Para el caso de una realización (muestra), el símbolo $r(k)$ identifica al coeficiente de autocorrelación estimado de observaciones separadas por k periodos dentro de la serie. Estos periodos se conocen como "tiempos de retraso" (lag).

El coeficiente estimado de autocorrelación es una medida que nos dice qué tan estricta es la relación estadística entre pares ordenados de observaciones. Un valor de -1, implica una perfecta correlación negativa y de +1, perfecta correlación positiva. Si $r(k) = 0$ entonces z_{t+k} y z_t no están correlacionadas.

La expresión que permite calcular el coeficiente de autocorrelación estimado es:

$$r(k) = \frac{\sum_{t=1}^{n-k} (z_t - \bar{z})(z_{t+k} - \bar{z})}{\sum_{t=1}^n (z_t - \bar{z})^2}$$

donde $z - \bar{z} = \bar{z}_t$

Box y Jenkins (Bowerman y O'Connell, 1979) sugieren utilizar un máximo número de correlaciones estimadas útiles igual a $n/4$ aproximadamente, donde n es el número de observaciones. En este trabajo se utilizó un programa de computadora para calcular $r(k)$ para $k = 1, 2, 3, \dots, n/4$. Donde k es el número de periodos de tiempo (días, meses, etc) que separan los pares ordenados de datos usados para calcular cada $r(k)$.

La función de autocorrelación aplicada a variables ambientales proporciona un criterio acerca de la persistencia de los valores que toma la variable de interés. Si la función permanece positiva, dicha persistencia existe. Si por ejemplo, la función de autocorrelación de concentración de plomo en aire permanece positiva para tiempos de retraso de 24 horas, puede concluirse que valores altos (o bajos) tenderán a persistir por periodos de un día aproximadamente. Si en cambio, a valores altos (o bajos) le siguen valores bajos (o altos) un tiempo de retraso k , la función de autocorrelación toma valores negativos. Un valor del coeficiente igual a cero indica ausencia de persistencia (correlación).

Cuando los valores de $r(k)$ disminuyen rápidamente al aumentar el tiempo de retraso k , o cuando $r(k)$ se hace cero después de un valor dado del tiempo de retraso k , la serie en cuestión presenta cierta periodicidad. Si por el contrario, los valores de $r(k)$ disminuyen muy lentamente al aumentar el tiempo de retraso k , no es posible concluir a ese respecto. En general, si se desea

conocer el patrón de comportamiento será necesario llevar a cabo un análisis por espectro de poder, procedimiento que permitirá obtener información sobre periodicidad difícilmente detectables por series de tiempo.

En las Figs. IV-8 y IV-9, se graficaron coeficientes de autocorrelación contra tiempo de retraso (24 h), para el Pb. Se observa que en la época de lluvias, para la zona de Tacuba, se presenta una persistencia de los valores, no así en la época de estiaje, hecho que pone en evidencia una variación estacional. Sin embargo, en Ciudad Universitaria (zona SO del área metropolitana), los valores del coeficiente de autocorrelación en el período considerado toman valores muy cercanos a cero y no es posible concluir sobre periodicidad.

Para el Cd, zona de Tacuba, Fig. IV-10, es posible visualizar una persistencia de valores por debajo del promedio durante los primeros días de julio. A partir de entonces los valores del coeficiente toman valores cercanos a cero. Para la C. Universitaria, Fig IV-11, zona SO del área metropolitana del Valle de México, los coeficientes de autocorrelación toman valores cercanos a cero en todo el período considerado.

Para el Zn, Fig. IV-12, zona noroeste, Tacuba, las conclusiones son análogas que para el Cd en la misma zona y período, ya que el comportamiento es similar. En cambio, en la zona SO, Fig. IV-13, los valores del coeficiente de autocorrelación se mantienen cercanos a cero en todo el período considerado.

Fig.IV-8. Autocorrelacion estimada para Pb.

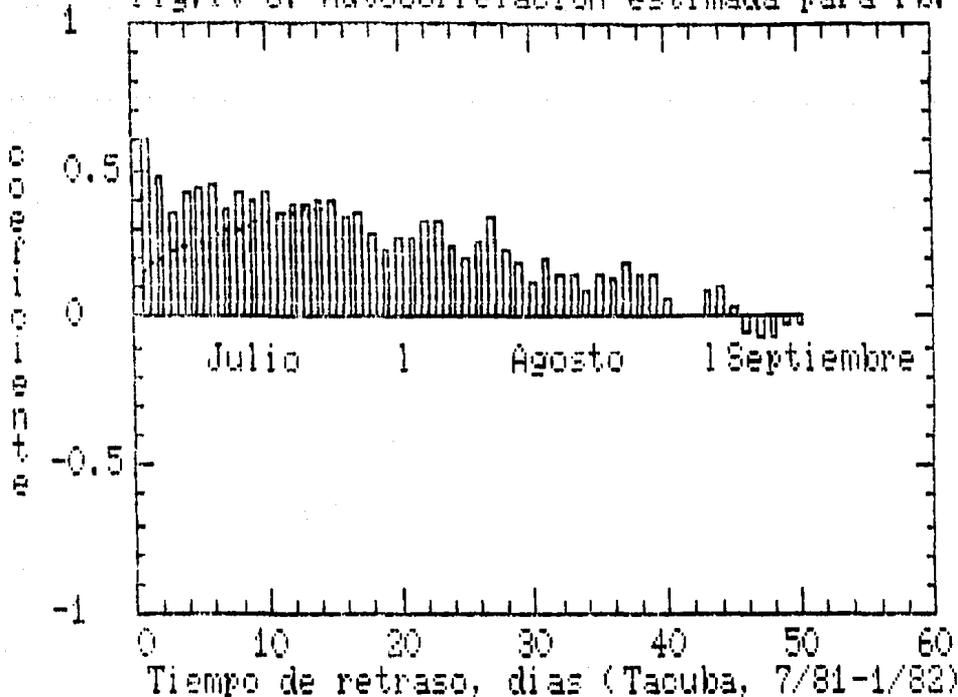


Fig.IV-9. Autocorrelacion estimada para Pb.

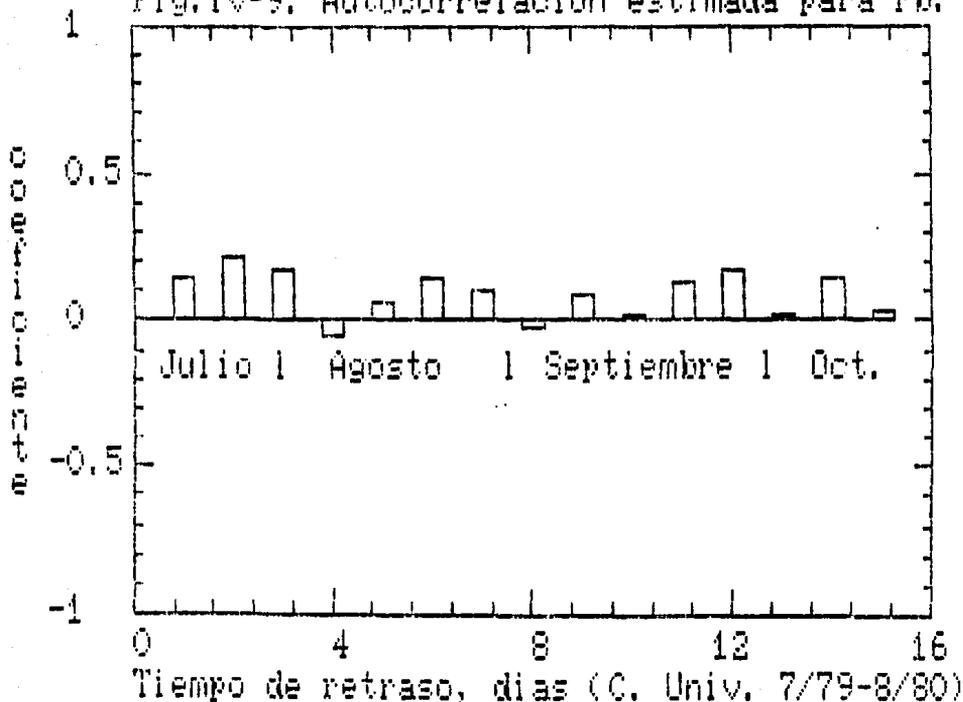


Fig.IV-10. Autocorrelacion estimada para Cd.

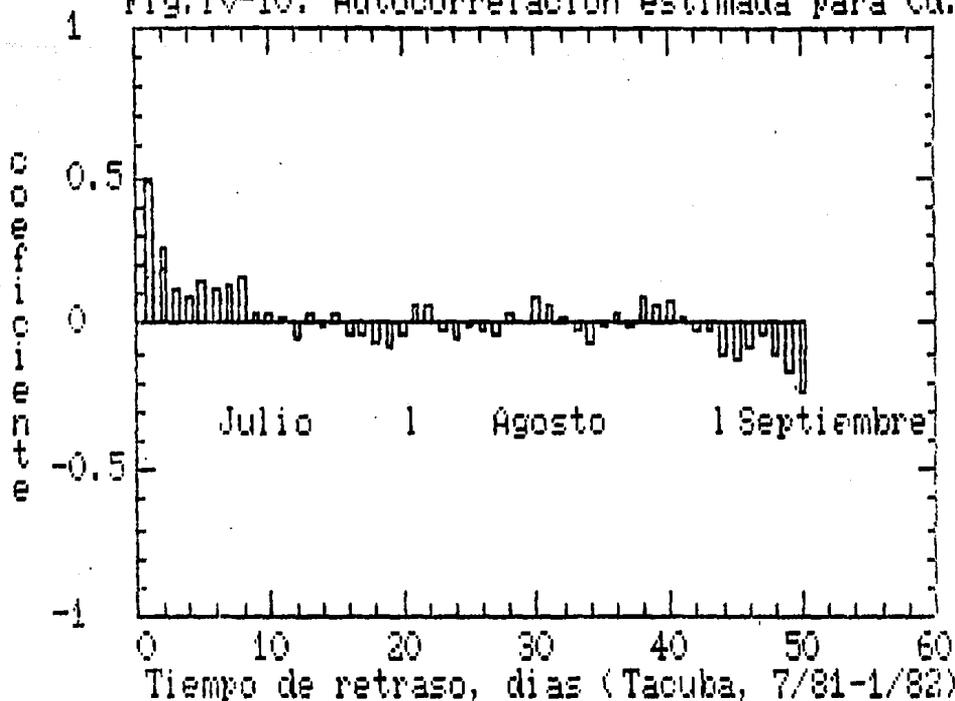


Fig.IV-11. Autocorrelacion estimada para Cd.

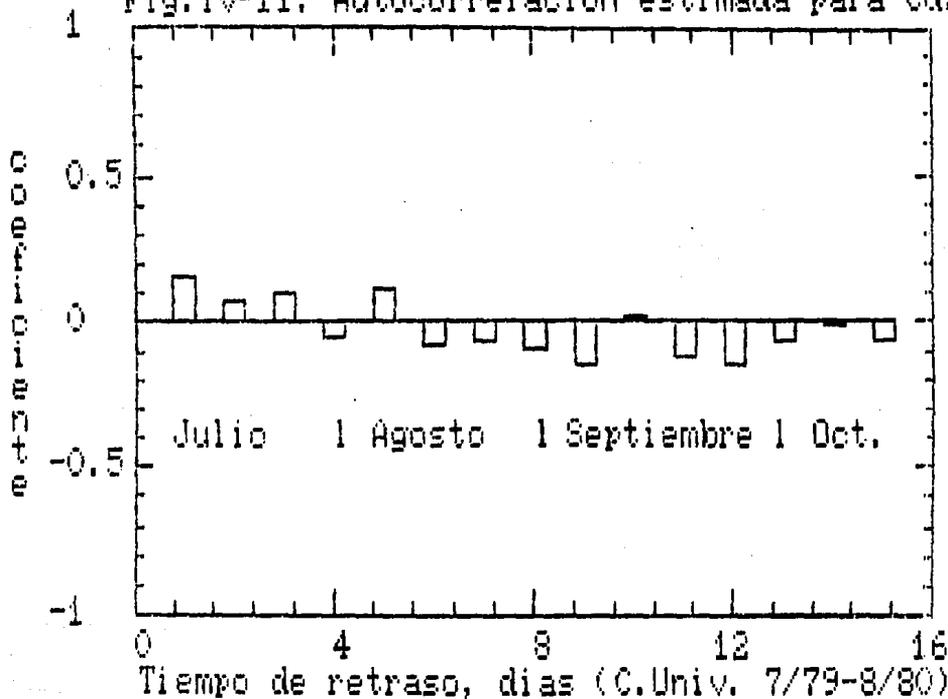


Fig.IV-12. Autocorrelacion estimada para Zn.

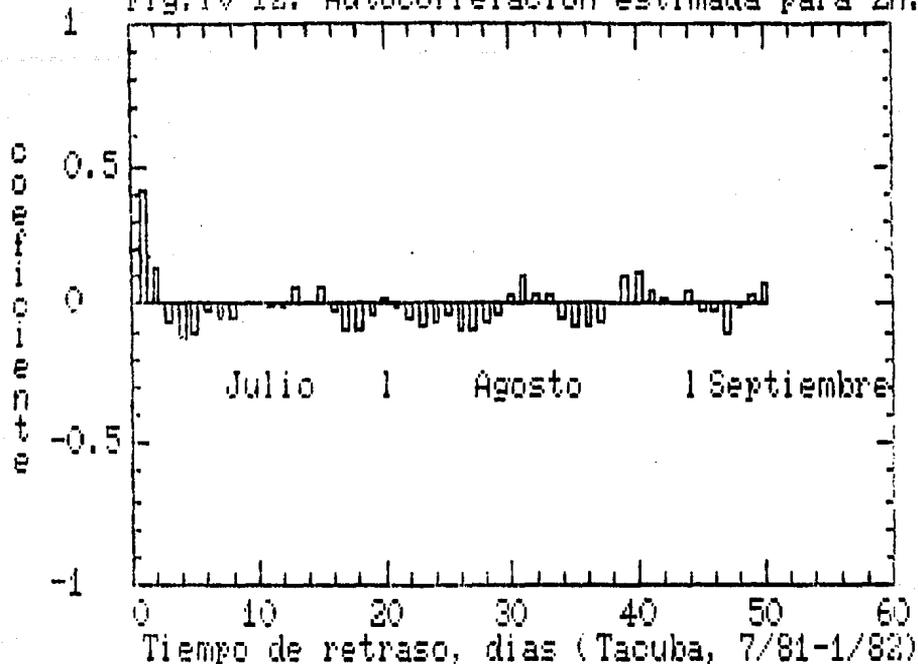
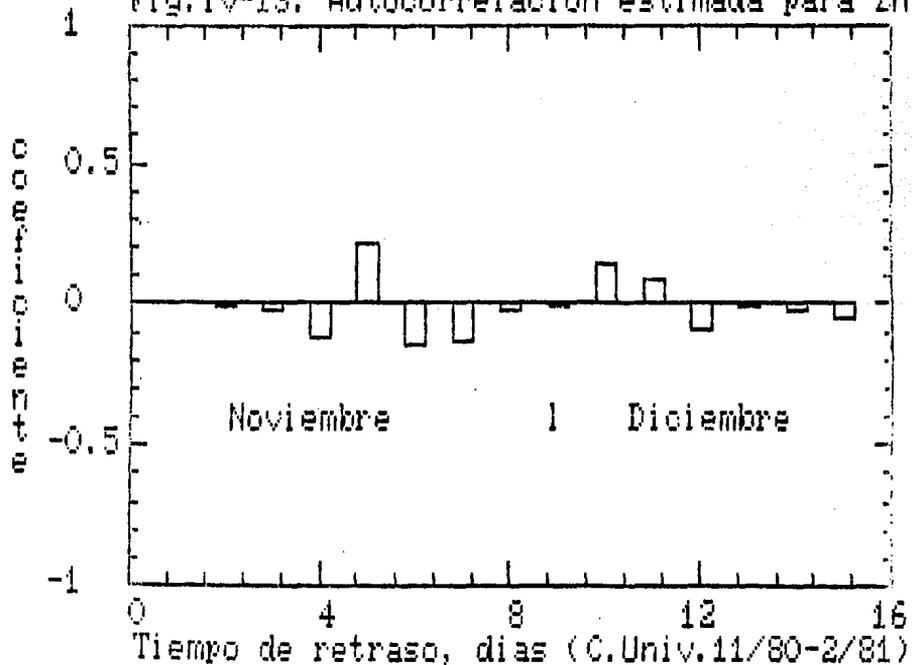


Fig.IV-13. Autocorrelacion estimada para Zn.



En las Figs. IV-14 a IV-19 se graficaron los resultados de otro tipo de análisis de series de tiempo que nos provee información acerca de valores de concentración promediados durante distintos periodos referidos a valores máximos permisibles considerados para el presente estudio. Para plomo, $1.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (tres meses), norma propuesta por la Environmental Protection Agency; para cadmio, $0.002 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (24 horas) ; para zinc, $0.67 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (24 horas). Estas últimas, normas propuestas por el U.S. Dept. of Health, Education and Welfare (1989), (Salazar et al, 1981).

En las Figs. VI-14 y IV-15 se graficaron los promedios geométricos trimestrales relativos a la norma de $1.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, de modo que la primera barra a la izquierda de cada figura representa la concentración promedio relativa correspondiente al trimestre enero-febrero-marzo de 1986, la siguiente, al trimestre febrero-marzo-abril, y así sucesivamente hasta la barra correspondiente al valor 13 en las abscisas que representa el valor de concentración promedio del trimestre enero-febrero-marzo de 1987 relativo a la norma considerada para Pb. La longitud de cada barra está dada por la diferencia entre el valor promedio correspondiente a un trimestre menos el de la norma. Cuando dicho valor es positivo la barra se encuentra sobre la recta cuya ordenada es la concentración especificada para la norma y cuando es negativo, por debajo de la misma. De las figuras mencionadas, se infiere que para la Estación F. Angeles (SO del Valle de México) los valores promedios trimestrales estuvieron muy por debajo del valor máximo permisible durante todo este periodo. Para

Fig. IV-14. Valores referidos a la norma

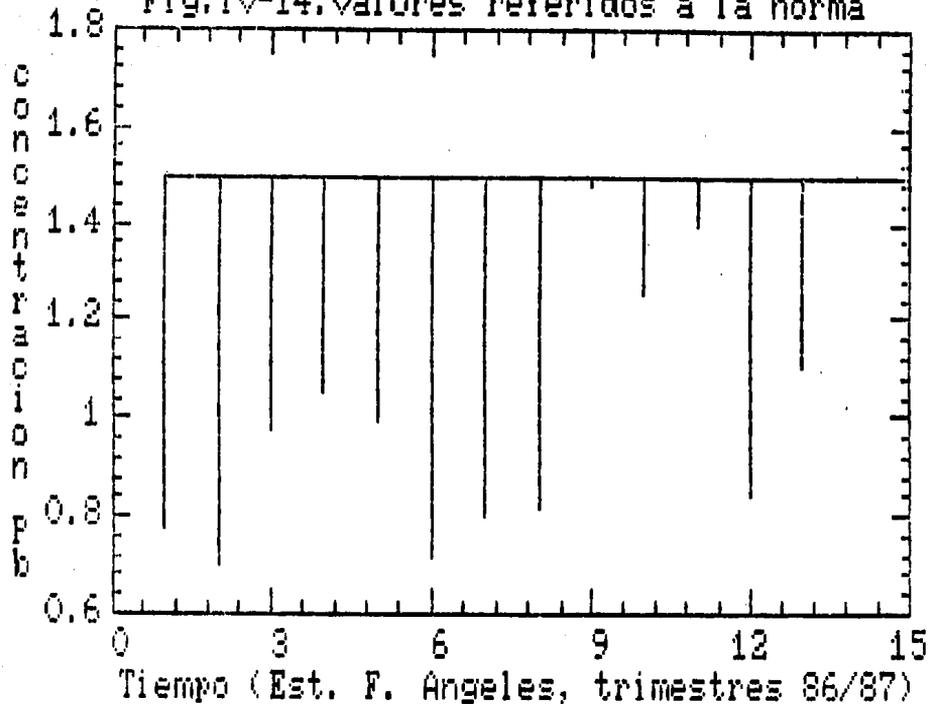
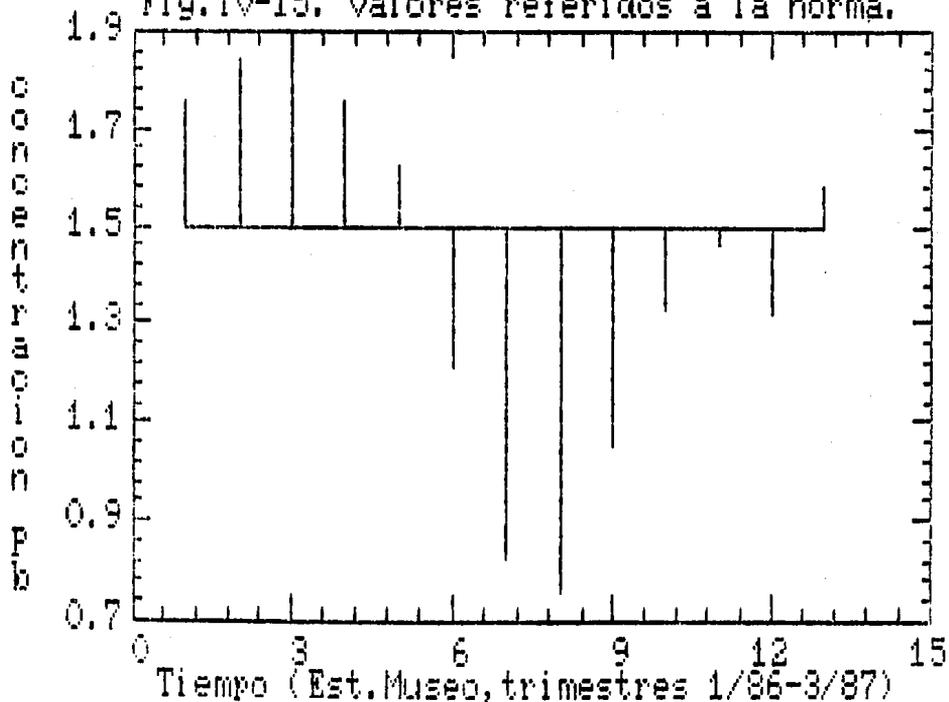


Fig. IV-15. Valores referidos a la norma.



la Estación Museo (Zona Centro) las concentraciones promedios para los trimestres enero-febrero-marzo 1986 hasta mayo-junio-julio 1986 estuvieron por encima de la norma, a partir del trimestre 6 (junio-julio-agosto 1986) y hasta el 12 (diciembre 86-enero 87-febrero 87) los promedios se abaten por debajo del permisible, notándose un incremento en el trimestre 13 (enero-febrero-marzo 1987).

Las Figs. IV-16 a IV-19 se graficaron siguiendo el mismo criterio. En estos casos cada barra representa la concentración relativa para periodos consecutivos de 24 horas ya que los valores máximos permisibles tanto para cadmio como para zinc, están referidos a periodos de esa magnitud.

IV -3. PARAMETROS ESTADISTICOS DE INTERES.

Como los valores de concentración de este tipo de contaminantes tienden a distribuirse lognormalmente es más útil el empleo de medias y desviaciones estándar geométricas, sin embargo, es común encontrar en la bibliografía (Saltzman et al, 1985) datos reportados de medias y desviaciones estándar aritméticas, de manera que resulta conveniente calcular estas últimas con propósitos comparativos.

En los cuadros siguientes se presentan los valores tabulados de las medias aritméticas y geométricas, desviaciones estándar aritméticas y geométricas calculadas teóricamente para todos los conjuntos de datos analizados. En cada caso, se dan los valores máximo y mínimo de concentraciones respectivos. Todos los valores de concentración están dados en $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Fig.IV-15.Valores referidos a la norma.

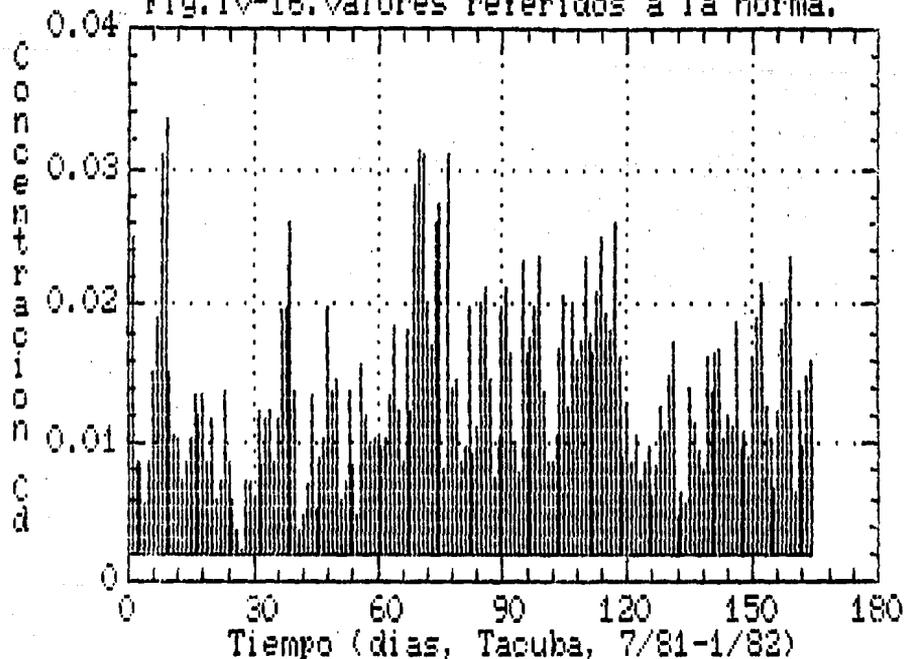
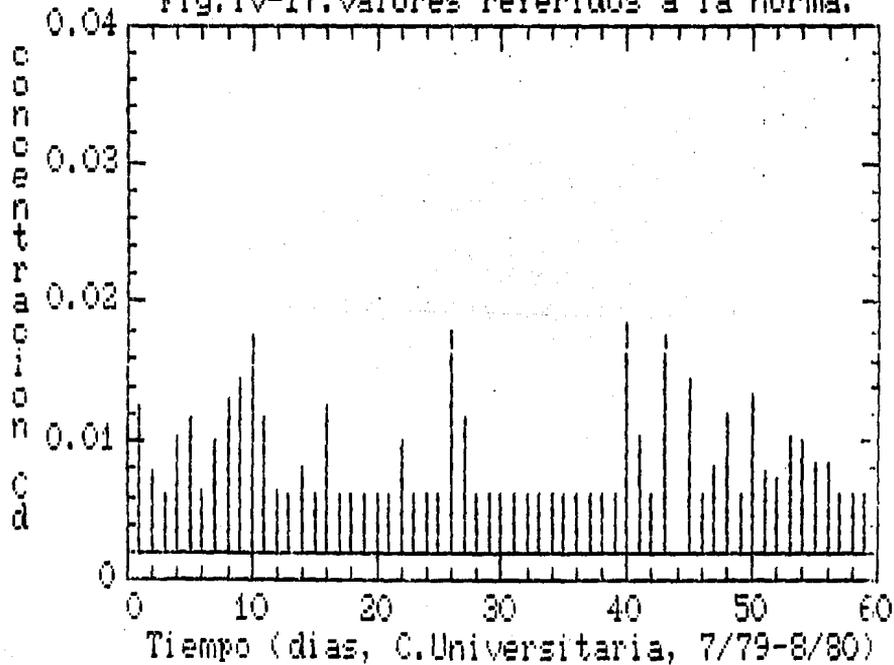
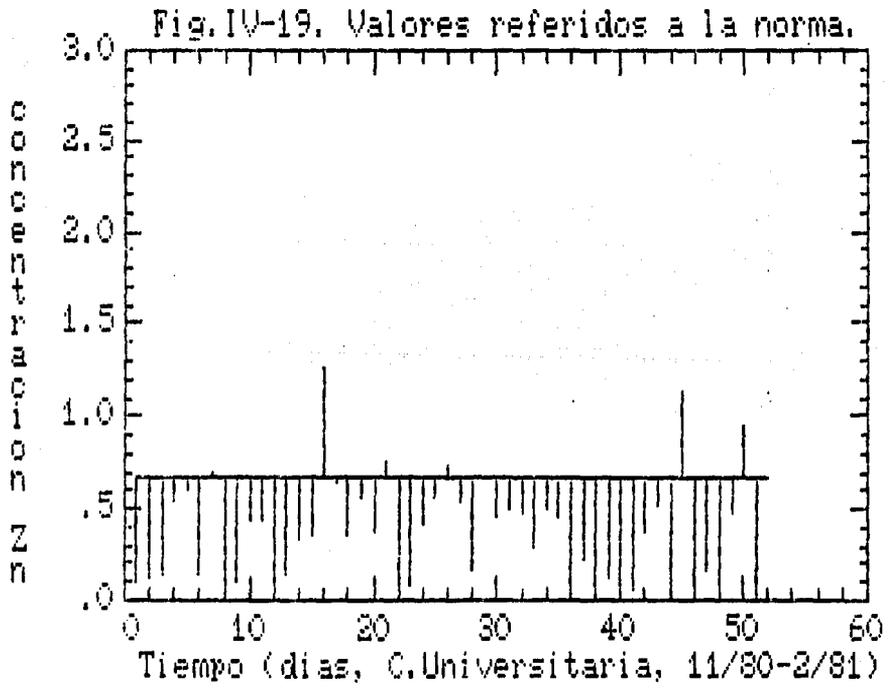
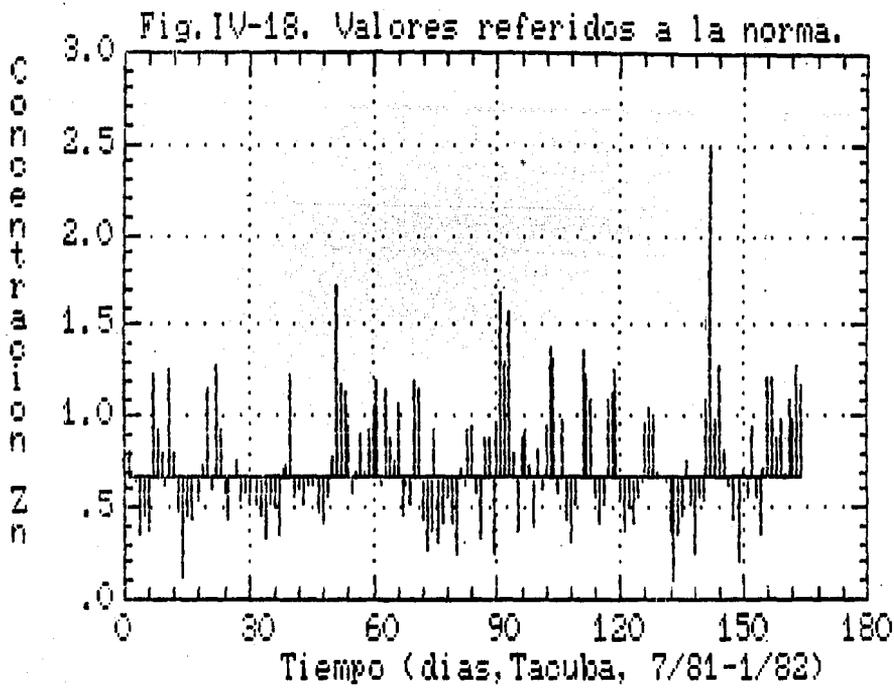


Fig.IV-17.Valores referidos a la norma.





En el Cuadro IV-4, se observa como entre 1980 y 1982, tanto en el NO (Tacuba) como en el SO (C. Universitaria) del Valle de México, se registraron valores máximos de 7.124 y 8.500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ respectivamente, y como a partir de 1986 estos niveles se abatieron en un 50% aproximadamente. En cuanto a los valores de medias geométricas, si bien se mantuvieron por debajo del valor de referencia, no resulta válido compararlos con este último ya que se refieren a periodos más prolongados, con excepción del valor 2.511 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ reportado para C. Universitaria. El incremento de 2.475 a 8.500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en la zona soroeste se debió probablemente a un aumento de la densidad de tráfico.

Para cadmio, Cuadro IV-5, los valores promedios reportados para las zonas NO y SO son 6 y 4 veces mayores respectivamente a al valor máximo permisible para 24 horas. Siendo mayores los periodos considerados, esto implica que los niveles de contaminación por este metal son comparativamente muy elevados.

Para zinc, Cuadro IV-6, aun cuando los valores de medias geométricas no superen el valor de referencia, también en este caso los periodos de promediado fueron mayores al considerado para la norma, de manera que resulta válido suponer que el nivel de contaminación por la presencia de zinc en la atmósfera es comparativamente muy elevado.

Cuadro IV- 4

Plomo						
Lugar Período	Media Arit.	Desv. Est Arit.	Media Geom.	Desv. Est. Geom.	Mínimo	Máximo
Tacuba 81/82	2.1166	1.1348	1.8697	1.6367	0.479	7.124
C. Univ. 79/80	1.044	0.4496	0.9474	1.5813	0.233	2.473
C. Univ. 80/81	2.9466	1.5916	2.5116	1.8602	0.295	8.500
F. Ang. 86-87	1.0858	0.7799	0.8653	1.9802	0.180	4.443
Museo 86-87	1.6075	0.8059	1.3383	1.9823	0.206	3.850
Villa 86-87	1.6036	0.8035	1.3136	1.9056	0.188	3.380
Netza 86-87	0.7113	0.4952	0.5567	2.1994	0.094	2.249

Cuadro IV- 5

Cadmio						
Lugar Período	Media Arit.	Desv. Est Arit.	Media Geom.	Desv. Est. Geom.	Mínimo	Máximo
Tacuba 81/82	0.0136	0.0063	0.0122	1.6185	0.002	0.033
C. Univ. 79/80	0.0087	0.0035	0.0081	1.4216	0.006	0.018

Cuadro IV- 6

Zinc						
Lugar Período	Media Arit.	Desv. Est Arit.	Media Geom.	Desv. Est. Geom.	Mínimo	Máximo
Tacuba 81/82	0.7499	0.3485	0.6730	1.6232	0.100	2.504
C. Univ. 80/81	0.3671	0.2905	0.2069	5.7030	0.001	1.248
C. Univ. 79/80	0.4337	0.2524	0.3253	2.7188	0.003	1.024

En las figuras IV-20, IV-21, IV-22 y IV-23, se graficaron los valores de medias y desviaciones estándar geométricas para distintos conjuntos de datos, obtenidos para iguales periodos de muestreo, con propósitos comparativos. Se observa que para Pb, independientemente del período considerado, los niveles de concentración en la zona NO del Valle de México son siempre mayores que aquéllos para la zona SO. Para Cd y Zn, se repite esta situación.

Fig.IV-20. Medias y desviaciones estandar, Pb

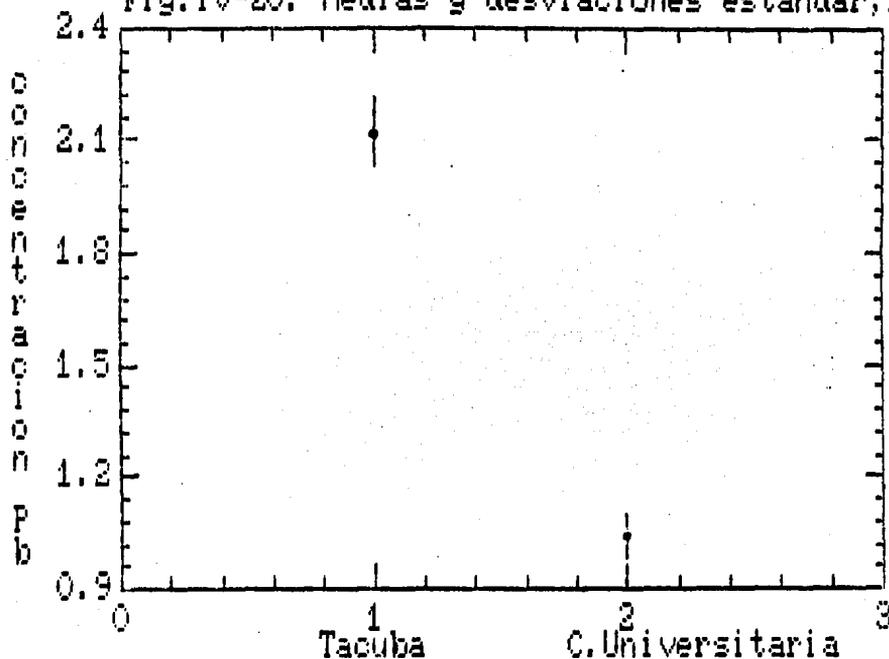
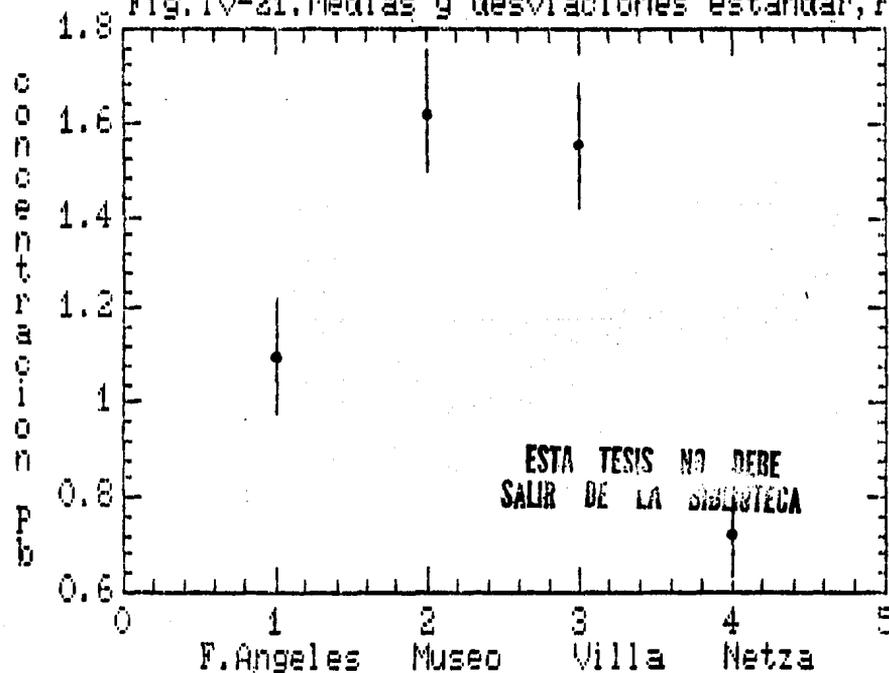


Fig.IV-21. Medias y desviaciones estandar, Pb



(X 10⁻⁴) Fig. IV-22. Medias y desviaciones estandar, Cd

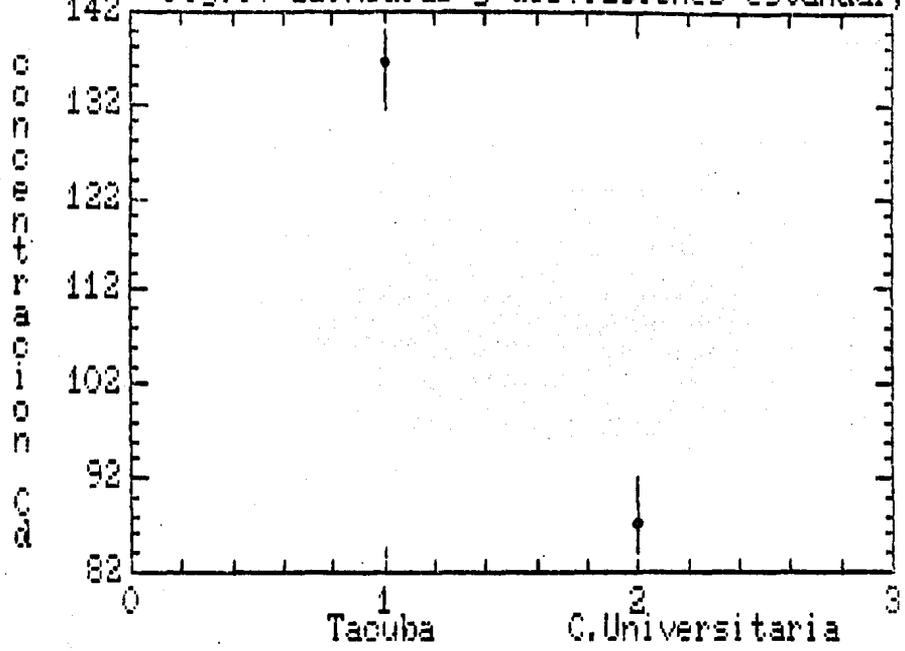
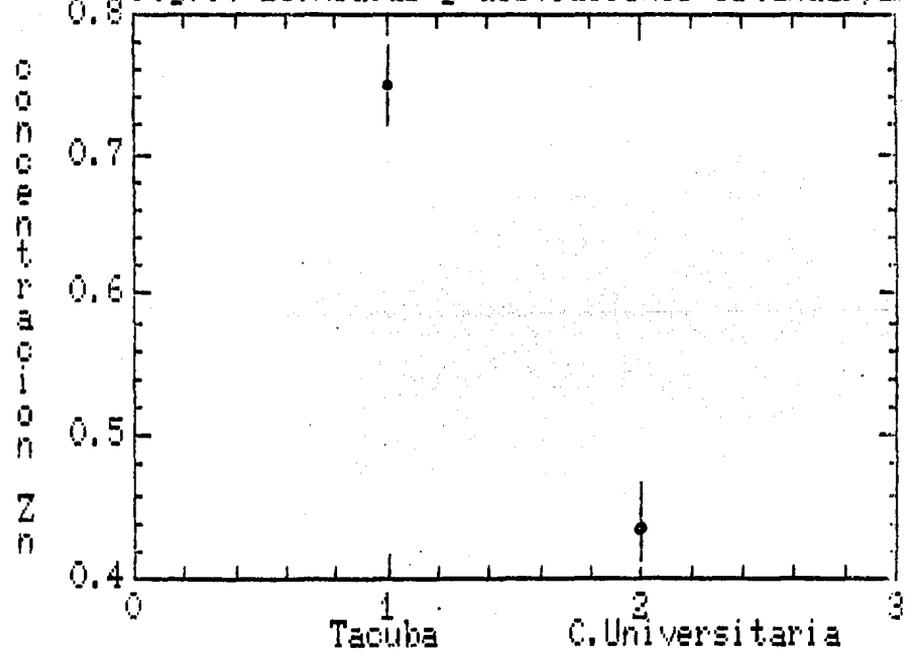


Fig. IV-23. Medias y desviaciones estandar, Zn



V.- CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

En este trabajo se analizaron datos de concentraciones de Pb, Cd y Zn presentes en la atmósfera del Valle de México reportados para varios periodos, por estaciones de monitoreo con diferentes características, utilizando métodos de análisis con distintas sensibilidades. No obstante lo anterior, los resultados alcanzados mediante su análisis permitieron obtener conclusiones válidas acerca del comportamiento temporal de los valores de concentración de plomo, cadmio y zinc, de la distribución estadística de los mismos y de la correlación entre valores sucesivos de concentraciones.

La disminución del contenido de plomo en la gasolina trajo como consecuencia una disminución de la concentración de plomo en aire, hecho que confirma la hipótesis de que son las emisiones vehiculares la principal fuente antropogénica de este contaminante en la atmósfera.

Del estudio comparativo con niveles observados en otras ciudades del mundo, se concluye que aún después de la reducción del contenido de plomo en la gasolina, éstos continúan siendo relativamente altos, especialmente para la zona NO del Valle de México, ya que al plomo de origen vehicular se añade el aportado por emisiones de industrias localizadas en esa zona que utilizan sales de plomo como catalizadores, estabilizantes y pigmentos.

Al analizar el comportamiento de las concentraciones de plomo según el día de la semana, periodo enero 1986- diciembre 1987, se observan niveles altos para los días sábado (zona SO), atribuibles

posiblemente a una mayor velocidad de circulación de los vehículos por disminución de la densidad de tráfico, lo que favorece la descarga del plomo acumulado en el escape. En cambio, para la zona centro (estación Museo) se observa un pico para los días jueves como resultado de una mayor actividad urbana.

El estudio de la variación de niveles de concentración de plomo según los meses del año y de su fluctuación alrededor de los niveles máximos permisibles, permite concluir que el efecto de "lavado" por acción de las lluvias es importante.

Como resultado del análisis de autocorrelación de datos sucesivos para Pb, se deduce que existe persistencia de valores por debajo del valor promedio de las observaciones para periodos de 24 horas durante la época de lluvias.

Las comparaciones gráficas de valores de concentraciones promedios y sus respectivas desviaciones estándar, revelan que el problema de contaminación por plomo se ve agudizado en la zona NO donde las actividades comercial e industrial son más intensas.

A fin de abatir los niveles de este contaminante en la atmósfera se recomienda reducir a cero el contenido de aditivos a base de plomo en la formulación de la gasolina.

Para cadmio, los valores reportados tanto para la zona de Tacuba (NO), como para Ciudad Universitaria (SO), son relativamente muy superiores a los de cualquier otra ciudad del mundo. Estas elevadas concentraciones son atribuibles a la incineración de residuos en tiraderos de basura así como a emisiones provenientes de refinerías de petróleo y otras industrias.

Del análisis de fluctuaciones de los valores de concentración alrededor del máximo valor permisible y de los coeficientes de autocorrelación para Cd, se concluye que existe un patrón de comportamiento tal que permite considerar que la lluvia no afecta los niveles de concentración y que éstos dependen de los mecanismos de emisión y dispersión asociados a las inversiones térmicas y a las tolvaneras en época de estiaje. El comportamiento para ambas zonas de estudio es análogo lo que implica que no son las condiciones meteorológicas las que juegan un papel preponderante en las fluctuaciones de las concentraciones sino la no-especificidad de las fuentes de emisión.

Para cadmio, se puede concluir que las concentraciones promedios se hallan, independientemente de la época del año considerada y de la zona de muestreo, siempre por arriba del valor máximo permisible. Es necesario reglamentar la calidad de las emisiones industriales en lo que respecta a este contaminante y prohibir la quema de basura en los tiraderos.

En el caso del zinc, cuya presencia en el aire ambiente es atribuible fundamentalmente al desgaste de llantas, incineración de desechos y polvo natural del suelo, aun cuando en la zona SO los valores promedios diarios están por debajo de la norma, en la zona NO ésta es frecuentemente rebasada, ya que a las fuentes mencionadas se le añaden las de origen industrial.

Finalmente, las comparaciones gráficas de valores de concentraciones promedios y sus respectivas desviaciones estándar para Cd y Zn en distintas zonas y periodos de muestreo, ponen en

evidencia que el problema de contaminación por la presencia de estos metales se agudiza en la zona de mayor actividad industrial.

De los resultados de pruebas de "bondad de ajuste" de los datos de concentración para las distribuciones lognormal, gamma y Weibull, se puede concluir que aquellos conjuntos de datos provenientes de poblaciones con distribución lognormal, presentan también un buen ajuste para las otras distribuciones consideradas, lo que confirma el hecho de que no existe una única distribución que ajuste un mismo conjunto de datos de concentración de metales en la atmósfera.

El cambio sustancial ocurrido en la década de los setentas relativo al desarrollo industrial del país, y en especial, en el Valle de México, ha provocado una alteración de los patrones de contaminación atmosférica. Los riesgos que representan las emisiones de metales pesados al aire ambiente, son todavía motivo de controversia. En consecuencia, es necesario implementar medidas efectivas de control y abatimiento de los niveles de concentración de estos contaminantes potencialmente tóxicos reduciendo a cero la concentración de plomo en la gasolina, penalizando la quema intencional de basura en los tiraderos, reglamentando la calidad de las emisiones industriales y, en el mejor de los casos, relocalizando a las fábricas contaminantes.

VI .-BIBLIOGRAFIA

Annegarn H.J, C.C Madiba, J.W. Winchester, S. Bauman, J.P.F. Sellshop: *PIXE analysis of time sequence "streaker" filters from Johannesburg*. Nucl. Instrum. Methods. Vol. 181. pp 435-440. 1981.

Barfoot K.M., Vargas A.C., Jaidar A., Garcia Santibañez F., Fuentes Gea V., Macarther J.D. : *Mexico City air particulate pollution, a multielemental survey*. Atmospheric Environment, Vol. 18, No . 2, pp 467-471. 1984.

Barras R.C, J. W. Robinson: *Standard Methods of Chemical Analysis*. Van Nostrand- Reinhold. Sixth Edition. Vol. 3, Part B. 1966.

Bartkiewicz S. A : *Standard Methods of Chemical Analysis*. Van Nostrand- Reinhold. Sixth Edition. Vol. 3, Part B. 1966.

Bailey, Clark, Ferris, Krause, Strong: *Chemistry of the Environment*. Chapter 14. pp 361-405. Academic Press. 1978.

Boueres L.C.S., C.M.Orsini: *Fine and coarse elemental components in the urban aerosol of Sao Paulo, Brasil*. Nucl. Instrum. Methods. Vol 181. pp 417-424. 1981.

Bowerman B.L, R.T O'Connell : *Forecasting and time series*. Duxbury Press. 1979.

Bravo A.H, Perrin G.F, Sosa E.R, Torres J.R : *Efecto del cambio de la formulacion de gasolina sobre los niveles en la atmosfera de plomo y ozono en la ciudad de Mexico*. Centro de Ciencias de la Atmósfera. UNAM. 1986.

Caruso E., G.M. Braga Marcazzan, P. Redealli: *PIXE investigation of element concentration and particle size distribution in Milan atmospheric aerosols.* Nucl. Instrum. Methods. Vol.181. pp 425-429. 1981.

Chow T.J., J.L. Earl: *Lead Aerosols in the atmosphere: Increasing Concentrations.* Science, Vol. 169, pp 577-580. 1970.

Eisenreich S.J., N.A. Metzger, N.R. Urban : *Response of atmospheric lead to decreased use of lead in gasoline.* Environ. Sci. Technol. Vol. 20, No. 2, 1986.

Escalona L , E. Sanhueza: *Elemental analysis of the total suspended matter in the air in downtown Caracas.* Atmospheric Environment. Vol. 15, pp 61-64. 1981.

Fassett D.W.: *Metals in the Environment: Cadmium.* Chapter 3. pp 61-106. Academic Press. 1980 .

Fuentes G.V., A.E. Sigler, A.C. Vargas : *Análisis de la contaminación del aire por partículas en Ciudad Universitaria .* III Congreso Nacional de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. 1982.

Georgopoulos P.G.,J.H. Seinfeld : *Statistical distributions of air pollutant concentrations.* Environ. Sci. Technol. Vol.16. No. 7, 1982.

Grana G.R.: *Evaluación del grado de contaminación atmosférica en la zona de la ENCB respecto de la cantidad total de PST y algunos metales.* Tesis Profesional, ENCB, IPN, México. 1983.

Hald A. : *Statistical Theory with Engineering Applications.* John Wiley & Sons. 1952.

Hall S.K.: Pb : *Pollution and Poisoning*. Environmental Science and Technology. Vol 6. Num. 1. pp 31-35. 1972.

Hammerle R.H., W.R. Pierson: *Sources and elemental composition of aerosol in Pasadena, California by energy-dispersive X-ray fluorescence*. Environ. Sci. Technol. Vol 9. pp 1058-1068. 1975.

Hochheiser S., F. J. Burmann, G.B. Morgan: *Atmospheric Surveillance. The current state of air monitoring technology*. Environmental Science and Technology. Vol. 5, No. 8, pp 678-684. 1971.

Khandikan R.N., D.N. Kelkar, K.G. Vohra: *Lead, cadmium, zinc, copper and iron in the atmosphere of Greater Bombay*. Atmospheric Environment. Vol 14. pp 457-461. 1980.

Kleinman M.T., Pasternak B.S., Eisenbud M., Kneip T.: *Identifying and estimating the relative importance of sources of airborne particulates*. Environ. Sci. Technol. Vol.14. No.1. 1980.

Livett E.A: *Geochemical Monitoring of Atmospheric Heavy Metal Pollution: Theory and Applications*. Advances in Ecological Research. Vol. 18, 1988.

Miller I., J.E. Freund : *Probabilidad y Estadística para Ingenieros*. Reverté. 1973.

Morgan G.B: *Monitoring the quality of ambient air*. Environmental Science and Technology. pp 352-357. 1977.

Pankrantz A : *Forecasting with univariate Box-Jenkins models*. John Wiley & Sons. 1983.

- Perry R., R. J. Young : *Handbook of Air Pollution Analysis*. Chapman and Hall. 1977.
- Rich L G : *Environmental Systems Engineering*. McGraw Hill. 1973.
- Salazar S., Bravo J.L, Falcón, Y. : *Sobre la presencia de algunos metales pesados en la atmosfera de la Ciudad de Mexico*. Geofísica Internacional, Vol. 20-1, pp 41-54. 1981.
- Saltzman B.E., J. Cholak, L.J. Shafer, D.W. Yeager, B.G.Meiners. J. Svetilk.: *Concentrations of six metals in the air of eight cities*. Environmental Science and Technology. Vol. 19, No. 4, pp 328-333. 1985.
- Schweitzer G. E, S. C. Black : *Monitoring statistics*. Environ. Sci. Technol. Vol. 19. No. 11. 1985.
- Seinfeld J.H: *Air Pollution*. pp 24-25. McGraw Hill. 1975.
- Shnee R.D.: *Development of an air quality standard for lead from community studies*. Environ. Sci. Technol. Vol 16. No.5. 1982.
- Tiao G.C., Hillmer S. C.: *Statistical models for ambient concentrations of CO, Pb and sulfates based in LACS data*. Environ. Sci. Technol. Vol. 12. No.7. July 1978.
- Trindade H.A., Pfeiffer W.C., Londres H, Costa-Ribeiro C.L. : *Atmospheric concentrations of metals and total suspended particulate in Rio de Janeiro*. Environ. Sci. Technol. Vol.15. No. 1. 1981.
- Waldron H.A.: *Metals in the Environment: Lead*. Chapter 6. pp 155-191. Academic Press. 1980.