

01190



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERIA

[Handwritten signature]

EVALUACION Y CONTROL DE BENCENO EN LA
ATMOSFERA DE LA ZONA METROPOLITANA DE LA
CIUDAD DE MEXICO.

T E S I S

PARA OBTENER EL TITULO DE:

DOCTOR EN INGENIERIA

P R E S E N T A :

M. en I. RODOLFO SOSA ECHEVERRIA

DIRECTOR DE TESIS: DR. HUMBERTO BRAVO ALVAREZ



MEXICO, D.F.

2001



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 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.

MIEMBROS DEL JURADO

Dr. Humberto Bravo Alvarez, Director de Tesis

Dra. Georgina Fernández Villagómez

Dra. Liliana Saldivar Osorio

Dr. Helio Flores Ramírez

Dr. Federico García Jiménez

Dr. Pedro Martínez Pereda

Dr. Javier Miranda Martín del Campo

DEDICATORIA

A mi querida esposa Lolita por su amor y apoyo incondicional

A mi hijo Rodolfito por su cariño y motivación para seguir buscando nuevas metas

A mi madre Elda Echeverría por su esfuerzo y amor siempre mostrados, gracias a lo cual logré salir adelante

A la memoria de mi padre Antonio Sosa y de mi abuelita Candelaria Mendoza.

A mis hermanos Alina y Antonio por su motivación y apoyo

A mis tíos Ady y Humberto por su cariño y apoyo

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Humberto Bravo Alvarez, Jefe de la Sección de Contaminación Ambiental (SCA) del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM, por la dirección de mis estudios de Doctorado y por su apoyo total en mi formación profesional desde la realización de mi servicio social en 1984.

A la Dra. Georgina Fernández Villagómez y a la Dra. Liliana Saldivar Osorio, que como parte de mi Comité Doctoral durante varios años me apoyaron y guiaron para la conclusión de mis estudios.

A los miembros del Jurado Doctoral ampliado: Dr. Helio Flores Ramírez, Dr. Federico García Jiménez, Dr. Pedro Martínez Pereda, y Dr. Javier Miranda Martín del Campo, por sus valiosas aportaciones y recomendaciones al trabajo final de tesis.

Al Biol. Pablo Sánchez Alvarez por su apoyo en la realización de los muestreos en la unidad habitacional, así como por su entusiasta colaboración como parte del grupo de trabajo de la SCA.

El presente trabajo es el resultado de la colaboración entre la SCA y el Centro Nacional de Investigación y Capacitación Ambiental (CENICA), en cuyo laboratorio se realizó la parte analítica. Por lo anterior agradezco a la Ing. Emma Bueno López y a la Dra. Laura González Ríos su colaboración y profesionalismo mostrado en la realización de los análisis en el laboratorio de Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs) del CENICA, así como su participación en la elaboración de publicaciones conjuntas. Al Ing. Víctor Gutiérrez Avedoy Director del CENICA, y al Dr. Adrián Fernández Bremauntz del Instituto Nacional de Ecología, por su interés y apoyo. A la memoria del Dr. Gabriel de Icaza del Río, Exsubdirector de Calidad del Aire del CENICA, por que su ejemplo siempre perdure. Al Ing. Miguel Angel Delgadillo y al Quím. Francisco Abascal, Subdirector y Exsubdirector de laboratorios del CENICA, respectivamente. Al Dr. Alfonso García Gutiérrez, por haber sido uno de mis mejores profesores en la DEPFI, y haberme permitido conocer por primera vez los laboratorios del CENICA. A la Agencia de Cooperación Internacional de Japón (JICA)

Por su apoyo y motivación a la M. en C. Teresa Gamboa Rodríguez, a la Biol. Mónica Jaimes Palomera, y al Dr. Rogelio Soto Ayala, deseándoles un brillante futuro en su vida profesional

A la Universidad Nacional Autónoma de México que me ha formado, apoyado y brindado la oportunidad de entregarle un poco de lo mucho que me ha dado. Especialmente a la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería, y al Centro de Ciencias de la Atmósfera

CONTENIDO

Contenido.....	1
Glosario de Términos.....	3
Lista de Tablas.....	4
Lista de Figuras.....	5
Resumen Ejecutivo.....	7
1.- INTRODUCCIÓN.....	10
Meta.....	11
Objetivos.....	11
Actividades Realizadas.....	11
2.- ANTECEDENTES.....	13
2.1.- La contaminación atmosférica en la ZMCM.....	13
2.2.- Importancia de la contaminación atmosférica por COVs.....	15
2.3.- Contaminación atmosférica por COVs en la ZMCM.....	18
3.- EL BENCENO Y SU TOXICIDAD.....	22
3.1.- Características del benceno.....	22
3.2.- El benceno como cancerígeno.....	22
3.3.- Niveles permisibles de benceno en la atmósfera.....	23
3.3.1.- Ambiente Laboral.....	23
3.3.2 - Aire Ambiente.....	23
4.- GASOLINERÍAS COMO FUENTES DE EMISIÓN DE COVs.....	25
4.1.- Características de la gasolina.....	25
4.2.- Evidencia de cáncer causado por exposición a gasolina.....	25
4.3.- Emisiones en gasolineras.....	25
4.3.1 - Compuestos Orgánicos Volátiles.....	25
4.3.2 - Benceno.....	26
5.- METODOLOGÍA DE MUESTREO Y ANÁLISIS.....	29
5.1 -Métodos de Muestreo y Análisis.....	29
5.1.1.- Métodos existentes para el muestreo y análisis de COVs.....	29
5.1.2 - Implementación de la metodología de muestreo y análisis.....	31
5.1.3 - Método TO14.....	32
5.1.4.- Método TO15.....	34
5.1.5 - Método de muestreo y análisis utilizado.....	34
5.2 -Diseño Experimental.....	37
5.2.1.- Sitios de muestreo y número mínimo de muestras.....	37
5.2.2 - Aseguramiento de calidad.....	39
5.3 - Realización de muestreos y análisis.....	41
6.- RESULTADOS OBTENIDOS.....	47
6.1 - Número de muestras obtenidas.....	47
6.2 - Concentraciones de benceno y tolueno en la atmosfera.....	47

6.3.-Condiciones Meteorológicas.	54
7.-EVALUACIÓN DE RESULTADOS.....	55
7.1.- Niveles de benceno en la atmósfera.....	55
7.2 - Relación tolueno/benceno	58
7.3 - Correlación entre la concentración de benceno y tolueno en la atmósfera con condiciones meteorológicas.....	58
7.4.- Precisión del método de muestreo y análisis aplicado.....	63
7.5- Variación de las concentraciones de benceno y tolueno en la atmósfera con respecto a los sitios de muestreo.....	64
7.6.- Variación de las concentraciones de benceno y tolueno en la atmósfera con respecto a los días de la semana.....	64
7.7.- Variación de las concentraciones de benceno y tolueno en la atmósfera con respecto al tiempo de muestreo.....	66
7.8.- Variación de las concentraciones de benceno y tolueno en la atmósfera dependiendo del punto de muestreo en la gasolinería.....	67
8.- ESTRATEGIAS DE CONTROL.....	69
8 1 - Antecedentes.	69
8.2.- Acciones para prevenir y controlar la contaminación atmosférica por COVs en la ZMCM.	69
8.3.- Comentarios generales.	81
9.- CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	75
9.1.- Conclusiones y recomendaciones referentes al muestreo y análisis de COVs.....	83
9.2.- Conclusiones y recomendaciones referentes a estrategias de control de COVs	84
10.- BIBLIOGRAFÍA.....	85
ANEXOS.....	96
1 - Cromatogramas obtenidos durante una serie de análisis.....	96

GLOSARIO DE TÉRMINOS

- 1.- CCA: Centro de Ciencias de la Atmósfera
- 2.- CCAI: Centro de Ciencias de la Atmósfera, muestreo integrado.
- 2.- CENICA: Centro Nacional de Investigación y Capacitación Ambiental
- 3.- CMPCCAVM: Comisión Metropolitana para la Prevención y Control de la Contaminación Ambiental en el Valle de México
- 4.- COVs: Compuestos Orgánicos Volátiles
- 5.- FID: Detector de Ionización de Flama
- 6.- GAS: Gasolinería, Estación de Servicio
- 7.- GC: Cromatografía de Gases
- 8.- HC: Hidrocarburos
- 9.- HCNM: Hidrocarburos no Metano
- 10.- IMP: Instituto Mexicano del Petróleo
- 11.- JICA: Agencia de Cooperación Internacional de Japón
- 12.- LNLA: Laboratorio Nacional de los Álamos
- 13.- MS: Espectrometría de Masas
- 14.- NNCA: Norma Nacional de Calidad del Aire
- 15.- NOx: Óxidos de nitrógeno
- 16.- PICCA: Programa Integral contra la Contaminación Atmosférica
- 17.- ppb: partes por billón. 1000 ppb= 1 ppm
- 18.- ppm: partes por millón
- 19.- ppt: partes por trillón. 1000 ppt= 1 ppb
- 20.- PROAIRE: Programa para Mejorar la Calidad del Aire en el Valle de México 1995-2000
- 21.- SCA: Sección de Contaminación Ambiental
- 22.- SUMMA: Método de tratamiento de la superficie interior del cánister
- 23.- UH: Unidad Habitacional
- 24.- USEPA: Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos
- 25.- ZMCM: Zona Metropolitana de la Ciudad de México

LISTA DE TABLAS

- 2.1 - Clasificación de contaminantes atmosféricos peligrosos por su presión de vapor a 25 °C.
- 2.2.- Número de contaminantes atmosféricos peligrosos conforme a su clase de volatilidad.
- 2.3.- Categorización de áreas que no cumplen con la NNCA para ozono.
- 4.1.- Factores de emisión de COVs en gasolineras.
- 4.2.- Factores de emisión de benceno en gasolineras.
- 5.1.- Métodos para la determinación de compuestos orgánicos tóxicos en la atmósfera.
- 5.2.- Compuestos a determinar por el método TO-14A de la EPA.
- 5.3.- Composición del gas estándar empleado.
- 5.4.- Promedio y desviación estándar en la determinación del tiempo de retención y área integrada de los cromatogramas.
- 5.5.- Programa de muestreo y análisis de COVs.
- 6.1 - Número de muestras, réplicas y duplicados.
- 6.2.- Condiciones meteorológicas durante los días de muestreo.
- 7.1 - Concentraciones promedio durante el total de muestreos.
- 7.2 - Relación tolueno/benceno en los diferentes sitios de muestreo
- 7.3 - Porcentaje de las diferencias relativas de las concentraciones de benceno.
- 7.4.- Concentraciones promedio de benceno por sitio de muestreo para los diferentes días de la semana.
- 7.5 - Concentraciones promedio de tolueno por sitio de muestreo para los diferentes días de la semana

LISTA DE FIGURAS

- 2.1.- Evolución de la contaminación atmosférica en la ZMCM.
- 4 1 - Fuentes de emisión en gasolineras.
- 4 2.- Diferentes formas de llenado de tanques de almacenamiento.
- 5.1 - Diagrama de flujo del sistema de análisis de COVs.
- 5.2.- Localización de sitios de muestreo de COVs.
- 5 3.- Calibración del sistema de análisis de COVs mediante dilución del gas estándar.
- 5.4.- Muestreo instantáneo con cánister, y muestreo integrado de 24 horas con muestreador programable en la azotea del CCA.
- 5 5.- Muestreo con cánister a nivel del cliente en la gasolinera.
- 5.6.- Muestreo con cánister en dos puntos de la gasolinera, a nivel del cliente y a nivel del despachador.
- 5.7.- Sistema de análisis de COVs del CENICA, que consta de controlador de humedad, trampa de concentración por adsorción, cromatógrafo de gases con detector de ionización de flama, e integrador.
- 5 8.- Sistema de limpieza de cánisters del CENICA, que consta de bomba de alto vacío, nitrógeno humidificado para presurización, reostatos, mantillas de calentamiento, y conexión para la limpieza de 4 cánisters simultáneamente.
- 6 1 - Concentraciones de benceno y tolueno en la atmósfera para cada una de las series de muestreo
- 7 1 - Concentraciones de benceno y tolueno en la atmósfera por series y sitios de muestreo
- 7.2 - Histogramas de las concentraciones de benceno y tolueno por sitio de muestreo
- 7 3 - Correlación entre la concentración de benceno y tolueno con la temperatura
- 7 4 - Correlación entre la concentración de benceno y tolueno con la humedad relativa
- 7 5 - Correlación entre la concentración de benceno y tolueno con la velocidad del viento
- 7 6 - Correlación entre la concentración de benceno y tolueno con la dirección del viento
- 7 7- Correlación entre la concentración de benceno y tolueno con la precipitación

RESUMEN EJECUTIVO

La contaminación atmosférica en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM) se hizo evidente desde la década de los años sesenta y ha alcanzado en la actualidad dimensiones considerables. Estando bien documentado que nuestra Ciudad sufre problemas críticos de contaminación atmosférica debido a ozono y partículas, los esfuerzos que se han dirigido a la evaluación y control de compuestos orgánicos volátiles (COVs) se han enfocado en gran medida a estudios de precursores de ozono. Sin embargo al presentar la ZMCM emisiones potenciales importantes de contaminantes atmosféricos tóxicos, también debe existir el interés en compuestos como el benceno para el cual existe suficiente evidencia sobre sus efectos cancerígenos en humanos.

Debido a la necesidad de determinar los niveles de COVs en la atmósfera de la ZMCM, y en específico benceno por su toxicidad, se desarrolló la presente investigación en la Sección de Contaminación Ambiental (SCA) del Centro de Ciencias de la Atmósfera (CCA) de la UNAM y el Centro Nacional de Investigación y Capacitación Ambiental (CENICA), laboratorio en el cual se llevó a cabo el trabajo analítico. De esta manera se unieron esfuerzos entre dos instituciones altamente especializadas, para el conocimiento de un problema de contaminación atmosférica prioritario en la ZMCM.

La evaluación de los niveles de este contaminante (benceno) en la atmósfera, se llevó a cabo aplicando el método TO-15 de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA) para el muestreo y análisis de COVs. Las muestras de aire ambiente fueron colectadas en contenedores de acero inoxidable con recubrimiento especial (cánisters), y analizadas, previa concentración en una trampa multiadsorbente, mediante un cromatógrafo de gases con detector de ionización de flama

Los sitios seleccionados para el muestreo, fueron tres y se encuentran localizados en el área suroeste de la ZMCM. Estos sitios son: una estación de servicio (gasolinería), el Centro de Ciencias de la Atmósfera (CCA) dentro de Ciudad Universitaria, y una unidad habitacional (Copilco-Universidad), todos ellos presentando diferente actividad y ubicados en la misma área. En estos sitios fueron colectadas muestras de tipo instantáneo (grab) durante la mañana (7-8 a.m.), habiéndose seleccionado esta hora del día por presentar los mayores niveles de COVs. Adicionalmente en el CCA fueron realizados muestreos integrados de 24 horas, simultáneamente con los muestreo instantáneos

La frecuencia de muestreo se diseñó para efectuarla cada 6 días, habiéndose iniciado la serie de muestreos el día jueves 12 de agosto. Para lograr tener un estudio estadísticamente representativo se realizaron más de 30 series de muestreos por sitio y en diferentes días. Al final de las campañas de muestreo se realizaron 33 series, comprendiendo el periodo del 12 de agosto al 14 de noviembre de 1999, y del 10 de julio del año 2000 al 20 de febrero del 2001

Durante cada día o serie de muestreo para un sitio en específico se tomó un duplicado, al cual se le realizó una réplica del análisis. Este sitio se fue cambiando cada serie de muestreo y a partir de la serie 14 a todas las muestras se les analizó dos veces

La precisión de la metodología aplicada fue determinada mediante el porcentaje de la diferencia relativa (PDR) de las concentraciones de benceno, que es un indicador recomendado. El PDR fue determinado entre los muestreos en duplicado y los análisis en réplica. La comparación de las concentraciones de los análisis en réplica caracteriza la precisión analítica, mientras que la comparación de concentraciones de las muestras en duplicado caracteriza la precisión tanto del muestreo como del análisis. Los resultados indicaron un RPD del 10 % o menor en el caso de las réplicas para los muestreos instantáneos en los tres sitios de muestreo, mientras que para el muestreo integrado en el CCA fue del 18%, debido a que los niveles de concentración aquí presentes fueron muy bajos, y una pequeña variación en los valores de concentración contribuye de mayor manera en comparación con aquellos sitios en donde los valores son elevados. Los PDR para duplicados indican valores de 14 % o menores para el caso del CCA y la unidad habitacional, mientras que para la gasolinería resulta de 24 %.

Existe diferencia significativa de las concentraciones de benceno y tolueno encontradas entre los diferentes sitios de muestreo, comparando la gasolinería con la unidad habitacional, y con el CCA. Aunque los valores promedio encontrados en UH son ligeramente mayores a los del CCA, no hay diferencia significativa entre ambos sitios.

El nivel promedio de benceno en la atmósfera determinado a partir de los muestreos integrados de 24 horas en el CCA, es de 1.7 ppb, que aunque se encuentra en niveles similares a los encontrados en otras ciudades del mundo, está por arriba de la norma de calidad del aire existente en otros países (Japón y Reino Unido) que es de 1ppb.

Evaluar la factibilidad de establecer en México una norma de calidad del aire para benceno, conociendo que es un compuesto cancerígeno, no se podría dar una absoluta seguridad de protección a la salud, por lo cual continuamente se tendría que ir haciendo cada vez más estricta dicha norma o nivel recomendado.

Al encontrar niveles de benceno por arriba de lo recomendado es necesario hacer énfasis en el control de emisiones por fuentes móviles, y en la recuperación de vapores en estaciones de servicio.

La disminución de las emisiones por evaporación en estaciones de servicio se ha venido dando de manera continua y progresiva en la ZMCM, existiendo por normatividad el uso de sistemas de control a nivel Fase I como Fase II. Sin embargo al presentarse niveles críticos de benceno, es necesario verificar las condiciones de operación de estos sistemas y en un momento dado requerir mayor eficiencia.

La existencia en la ZMCM de un parque vehicular con muchos años de antigüedad, ocasiona que los avances tecnológicos de reducción de emisiones y optimización de consumo de combustible, sean inaplicables. Cabe mencionar que más del 60 % de los vehículos que circulan en la ZMCM carecen de convertidor catalítico.

Los niveles a los cuales ya existe un riesgo potencial para la salud requieren mediciones del orden de partes por trillón (ppt), por lo que las metodologías de muestreo y análisis deberán de seguir evolucionando.

Se requiere realizar estudios de exposición personal en nuestro país, y resulta urgente para el caso de los despachadores de gasolina, para tomar a la brevedad posible las medidas preventivas y correctivas pertinentes.

Es necesario llevar a cabo el inventario de contaminantes tóxicos atmosféricos en la ZMCM, y en especial el de benceno. Lo anterior sería de gran ayuda para identificar y entender la presencia de este contaminante en la atmósfera y fundamentar eficientemente las estrategias de control

Evaluar los combustibles con respecto a su reactividad y toxicidad de sus emisiones antes de su distribución, tomando en cuenta las características del parque vehicular y las condiciones de la Ciudad de México.

La participación de la ciudadanía en todas las medidas para combatir la contaminación atmosférica en la ZMCM, se debe dar no sólo como una obligación, sino también por convencimiento viendo, que en primera instancia es en beneficio de su salud y la de los suyos.

1.- INTRODUCCIÓN

La importancia de un estudio a fondo sobre los Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs) en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM) se fundamenta tanto por su reactividad como por su toxicidad, conforme a los siguientes aspectos:

I- Los COVs constituyen, dependiendo de su reactividad, un factor esencial en la formación de ozono. Este último representa un problema prioritario en la ZMCM, ya que:

a).- A pesar de los esfuerzos que se han venido dando para combatir la contaminación atmosférica por ozono, ésta no ha disminuido. Por el contrario, desde mediados de los años 80 los niveles de este contaminante se han elevado considerablemente hasta llegar a valores potenciales de daños significativos a la salud (Bravo *et al* 1987; Bravo *et al* 1988; Bravo *et al* 1997a). Desde 1987 a la fecha se tienen alrededor de 330 días al año por arriba de la norma de calidad del aire para ozono por lo cual se requiere de medidas urgentes que consideren los aspectos técnico científicos para la solución de este grave problema de contaminación atmosférica en la ZMCM (Aldana *et al* 1999a).

b).- La Comisión Metropolitana para la Prevención y Control de la Contaminación Ambiental en el Valle de México (CMPCCAVM), señala que el Programa Integral contra la Contaminación Atmosférica (PICCA) implica inversiones por más de 14 248 millones de nuevos pesos, de los cuales hasta junio de 1994 se había ejercido el 54 % (CMPCCAVM, 1994). Aunque dicha inversión no se ha enfocado del todo al problema del ozono, los logros obtenidos con respecto a este contaminante han sido mínimos, y en el peor de los casos estrategias tendientes a disminuir otros contaminantes dieron como resultado un aumento en los niveles de ozono (Bravo *et al* 1987-2000). Actualmente se tiene el "Programa para Mejorar la Calidad del Aire en el Valle de México 1995-2000" (PROAIRE), el cual reconoce el grave problema de contaminación atmosférica por ozono existente en la ZMCM, y señala que por la alta relación HC/NO_x que se tiene, las acciones dirigidas a disminuir eficazmente los niveles de ozono se enfoquen a la reducción tanto de hidrocarburos reactivos como de NO_x. Sin embargo, siendo algunos de los COVs tóxicos, su disminución es igualmente importante.

II.- Gran parte de los COVs están identificados por sus características específicas como "contaminantes atmosféricos peligrosos". Es importante destacar su toxicidad, existiendo varios COVs con propiedades carcinogénicas, como es el caso del benceno (Clean Air Act Amendments 1990).

Existe un riesgo potencial a la salud, dependiendo de la fuente de COVs en particular, así como de las condiciones y niveles en que estos compuestos se encuentren. Casos importantes a señalar son la presencia de emisiones de COVs en gasolineras, industria química y petroquímica, así como en estacionamientos y avenidas. En el caso específico del benceno éste es clasificado con un alto nivel de riesgo como precursor de cáncer (Shipp y Allen 1994, Naugle y Pierson 1991, Paustenbach *et al* 1990).

Debido a la necesidad de determinar los niveles de COVs en la atmósfera de la ZMCM, y en específico del benceno por su toxicidad, se desarrolla la presente investigación en la Sección de Contaminación Ambiental (SCA) del Centro de Ciencias de la Atmósfera

(CCA) de la UNAM y el Centro Nacional de Investigación y Capacitación Ambiental (CENICA) De esta manera se unen esfuerzos entre dos instituciones altamente especializadas, para el conocimiento de un problema de contaminación atmosférica prioritario en la ZMCM.

META

Evaluar las concentraciones de benceno en la atmósfera para el caso de la zona suroeste de la Ciudad de México y proponer estrategias para su control.

OBJETIVOS

Determinar las concentraciones de benceno en la atmósfera de tres sitios de la zona suroeste de la Ciudad de México.

Determinar la precisión de la metodología de muestreo y análisis aplicada, mediante el muestreo por duplicado y análisis en réplica.

Relacionar la concentración de benceno en la atmósfera con la concentración de tolueno obtenida en las mismas muestras.

Comparar las concentraciones de benceno obtenidas con los niveles recomendados de exposición en aire ambiente, así como con aquéllos que representan riesgo para la salud.

Establecer el posible impacto sobre las concentraciones de benceno en la atmósfera, por las estrategias de control llevadas a cabo en la ZMCM

Proponer nuevas estrategias para el control de benceno en la ZMCM, adecuando o reforzando las existentes

ACTIVIDADES REALIZADAS

El desarrollo del trabajo se llevó a cabo conforme a las actividades que a continuación se presentan:

a).- Recopilación de información:

Recopilación de información, investigación bibliográfica. Procesamiento de información.

b).- Selección y aplicación de la metodología de muestreo y análisis:

Selección de la metodología de muestreo y análisis. Adquisición y compra del equipo de muestreo y análisis. Instalación del equipo de muestreo y análisis. Entrenamiento en el manejo de las técnicas de muestreo y análisis. Realización de pruebas preliminares. La aplicación de la metodología de muestreo y análisis sufrió un giro en esta etapa, estableciéndose un proyecto de colaboración conjunta con el Centro Nacional de Investigación y Capacitación Ambiental (CENICA), para llevar a cabo en sus instalaciones el análisis de muestras así como la limpieza de cánisters

c).- Diseño experimental:

Selección de sitios y periodos de muestreo. Determinación del número mínimo de muestras. Establecimiento de procedimientos y pruebas estadísticas. Establecimiento del procedimiento de aseguramiento de calidad. Análisis de muestras réplica y muestras duplicado

d).- Muestreo de COVs en la ZMCM:

Preparación del equipo de muestreo. Preparación de los sitios de muestreo. Realización de los muestreos.

e).- Análisis de COVs:

Preparación y acondicionamiento del equipo de análisis. Realización del análisis de COVs. Como ya se mencionó anteriormente los análisis de COVs se realizaron en el CENICA.

f).- Análisis de resultados:

Procesamiento de resultados obtenidos. Aplicación de pruebas estadísticas.

g).- Discusión de la información obtenida:

Discusión sobre ajuste y posibles mejoras a la metodología aplicada. Discusión sobre la variación de las concentraciones encontradas de COVs en la atmósfera, tanto para periodos de muestreo como para sitios seleccionados en la ZMCM.

h).- Revisión de estrategias de control:

Análisis de las estrategias llevadas a cabo en la ZMCM para el control de precursores de ozono y específicamente para COVs.

i).-Conclusiones y recomendaciones:

Conclusiones y recomendaciones con respecto a la aplicación de la metodología de muestreo y análisis de COVs en la ZMCM. Conclusiones y recomendaciones con respecto a los niveles de COVs encontrados en la atmósfera de la ZMCM. Conclusiones y recomendaciones con respecto a las estrategias para el control de la contaminación atmosférica en la ZMCM

2.- ANTECEDENTES

2.1.- La contaminación atmosférica en la ZMCM.

El problema de la contaminación atmosférica en la ZMCM se hizo evidente en la década de los sesentas y ha alcanzado en la actualidad dimensiones considerables.

No obstante cabe mencionar que desde los años setenta se han venido dando algunas acciones para atender este problema. En 1978, el Departamento del Distrito Federal, en coordinación con la extinta Subsecretaría de Mejoramiento del Ambiente, llevó a cabo la Primera Reunión de Expertos, invitando a especialistas de diversos países, a fin de evaluar los programas y acciones que debían llevarse a cabo para controlar el problema del deterioro atmosférico originado por oxidantes fotoquímicos y otros contaminantes.

En 1979, en una reunión del gabinete presidencial organizada por el Jefe del Ejecutivo Federal, se firma el acuerdo que establece el Programa Coordinado para el Mejoramiento de la Calidad del Aire en el Valle de México 1979-1982.

Años más tarde, en 1986, debido a los altos valores de ozono que se presentaron en la ZMCM, la recién creada Subsecretaría de Ecología, propone a través de un Acuerdo Presidencial, las Veintiún Medidas para Controlar la Contaminación en el Valle de México, mismas que meses después se ven ampliadas en el Programa Cien Acciones Necesarias en Ecología de alcance nacional y cubriendo además otros problemas ambientales.

Para 1989, de nueva cuenta se logra la participación de expertos mexicanos y extranjeros y se presenta a la opinión pública el Programa Integral contra la Contaminación Atmosférica en la Zona Metropolitana del Valle de México (PICCA), contando con un apoyo económico sustancial de diversas agencias internacionales (DDF 1989).

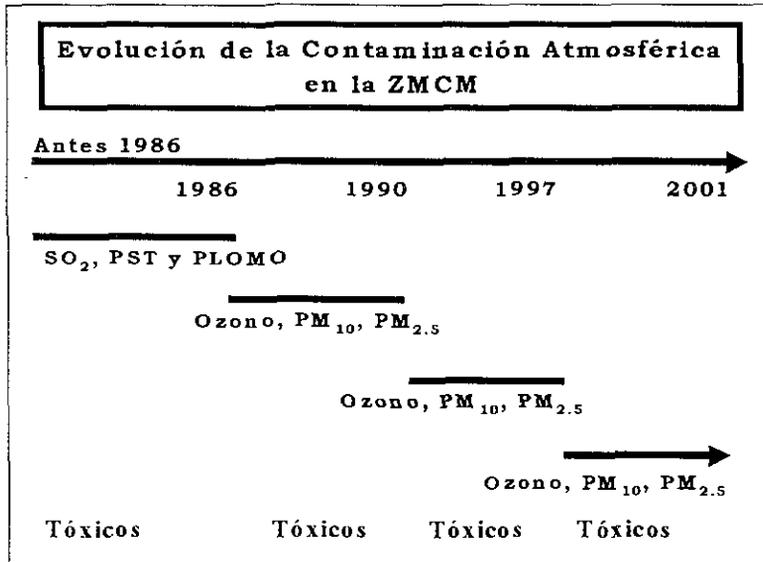
Desde 1987 a la fecha se rebasó la norma de calidad del aire para ozono en un promedio de 330 días al año (PROAIRE 1996, Bravo et al 1998). Además los datos más recientes denotan una tendencia a rebasar la norma anual de partículas, tanto como partículas suspendidas totales (PST) como fracción respirable (PM10) (INE 1996).

Para hacer frente a este problema, en marzo de 1996 se presentó a la opinión pública, el Programa para el Mejoramiento de la Calidad del Aire en el Valle de México, 1995-2000 (PROAIRE) Preparado por la Comisión para la Prevención y Control de la Contaminación ambiental en la Zona Metropolitana del Valle de México.

Este programa es uno más de los que a través de las últimas dos décadas ha establecido el Gobierno Federal conjuntamente con las autoridades locales. En dicho programa se reconoce un incremento dramático en el comportamiento de las concentraciones máximas diarias de ozono a partir de 1986. Se puede señalar que no ha cumplido con las expectativas creadas puesto que a la fecha no se ha logrado el control efectivo en el principal problema de contaminación atmosférica del área: elevadas concentraciones de ozono con alta frecuencia y duración, partículas suspendidas totales y partículas fracción respirable (Aldana *et al* 1999a)

De manera esquemática se presenta la evolución de la contaminación atmosférica en la ZMCM en la figura 2.1.

Figura 2.1.- Evolución de la contaminación atmosférica en la ZMCM.



Bravo et al 2001

A pesar de que se han realizado esfuerzos y de que se han destinado numerosos recursos para reducir el problema de la contaminación atmosférica en la ZMCM, es fácil demostrar que se ha tenido poco éxito a la fecha con respecto a ozono, debido entre otros factores a situaciones como las siguientes:

- a).- La falta de verdadera voluntad política para resolver los problemas de fondo donde la contaminación o el deterioro ambiental sólo es la consecuencia de problemas más graves por los que atraviesa nuestra ciudad.
- b).- Los recursos asignados para llevar a cabo las acciones propuestas han sido escasos, inoportunos y mal aplicados
- c).- La carencia de evaluaciones técnicas serias y completas de las acciones propuestas, o a su instrumentación precipitada aún en contra de la opinión de especialistas, que en su momento se opusieron a ellas por considerarlas no científicamente fundamentadas.
- d) - La falta de seguimiento de cada una de las medidas.

A este respecto se podrían mencionar ejemplos como:

La disminución del contenido de plomo en la gasolina en 1986 y la sustitución del combustóleo en las dos plantas termoeléctricas de la ZMCM por gas natural, así como el cierre de las instalaciones de Loreto y Peña Pobre, medidas todas ellas enfocadas a reducir los niveles de óxidos de azufre, partículas y plomo, pero cuyo efecto colateral fue el incremento de las concentraciones de precursores de ozono. Dichos aspectos fueron advertidos antes de la instrumentación de las medidas cuyos resultados se han demostrado en estudios posteriores a la implantación de tales acciones

El uso de gasolinas oxigenadas en vehículos sin convertidor catalítico que redujo sustancialmente la emisión de monóxido de carbono y de plomo, incrementando asimismo los niveles de contaminantes precursores de ozono (Bravo et al 1997b, 2000a y b).

El error de volver permanente una medida buena de carácter temporal (Un día sin auto) y el consecuente incremento de vehículos en circulación.

El cierre de una importante fuente de reductores atmosféricos como lo fue la Refinería 18 de Marzo, medida que como consecuencia modificó el comportamiento reactivo de la atmósfera de la ZMCM.

Se puede afirmar que en las acciones llevadas a cabo hasta el presente, no se ha considerado la complejidad de la química atmosférica de la ZMCM, por lo cual estas han dado como resultado un incremento neto de las concentraciones de ozono representando un serio problema de salud pública (Bravo *et al* 1993, 1997a, 1998a).

2.2.- Importancia de la contaminación atmosférica por COVs.

Los diversos estudios sobre contaminación atmosférica se han enfocado en un principio a los denominados "contaminantes criterio" que son: partículas, bióxido de azufre, monóxido de carbono, ozono y bióxido de nitrógeno. Lo anterior por estar presentes tales contaminantes en zonas urbanas, además de existir los estudios científicos al respecto que demuestran su relación concentración-efecto en la salud, denominados "criterios de calidad del aire"

Sin embargo en los últimos tiempos ha cobrado gran importancia e interés el estudio de contaminantes atmosféricos peligrosos y en especial de los compuestos tóxicos, encontrándose dentro de éstos un gran número de Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs).

La importancia del estudio de los COVs consiste no solamente en el potencial de toxicidad que tiene cada compuesto dependiendo de sus características, sino además de su papel determinante como precursores de ozono.

Por lo anteriormente expuesto, se estableció la necesidad de contar con métodos de muestreo y análisis mucho más específicos para la determinación y especiación de hidrocarburos, a diferencia de cómo se venía manejando la clasificación de éstos en hidrocarburos reactivos (hidrocarburos no metano) e hidrocarburos no reactivos (metano).

En los Estados Unidos existe un gran avance tanto en las metodologías de evaluación como de control de COVs, no obstante esto no se hubiera llevado a cabo sin la reglamentación al respecto. En las Enmiendas a la Ley del Aire Limpio (*Clean Air Act*) de 1990, se crea el Título III, referente a "Contaminantes Atmosféricos Peligrosos", destacando las siguientes acciones (Lee 1991)

a) - Se enlistan 189 Contaminantes Atmosféricos Peligrosos (HAPs), para los cuales la USEPA establecerá categorías de fuentes industriales en los próximos 10 años

Estos compuestos se dividen en dos grandes grupos (orgánicos e inorgánicos), que a su vez se clasifican de acuerdo a su presión de vapor a 25 °C (volatilidad) (Tabla 2.1). En la tabla 2.2 se presenta el número de contaminantes atmosféricos peligrosos de acuerdo a su clasificación por volatilidad (Winberry 1999).

Tabla 2.1.- Clasificación de los contaminantes atmosféricos peligrosos por su presión de vapor a 25 °C

Clasificación por su volatilidad	Intervalo de presión de vapor (mm Hg)
Muy volátiles	>380
Volátiles	0.1 a 380
Semivolátiles	10^{-7} a 0.1
No volátiles	$<10^{-7}$

Tabla 2.2.- Número de contaminantes atmosféricos peligrosos conforme a su clase de volatilidad.

Clase de volatilidad	Número de contaminantes
Compuestos orgánicos muy volátiles	15
Compuestos inorgánicos muy volátiles	6
Compuestos orgánicos volátiles (COVs)	82
Compuestos inorgánicos volátiles	3
Compuestos orgánicos semivolátiles	64
Compuestos inorgánicos semivolátiles	2
Compuestos orgánicos no volátiles	5
Compuestos inorgánicos no volátiles	12
TOTAL	189

Los COVs representan el grupo con un mayor número de contaminantes atmosféricos peligrosos (43%), encontrándose incluidos el benceno y el tolueno. Cabe mencionar que para el caso de los contaminantes atmosféricos el término "peligroso", se refiere a su toxicidad, y no se deberá confundir con otras clasificaciones ambientales en donde este término es más amplio. Por ejemplo en el caso de residuos peligrosos, esta asignación se otorga por sus características CRETIB (Corrosividad, reactividad, explosividad, toxicidad, inflamabilidad, y bioinfecciosidad).

b) - Se requiere que todas las fuentes grandes apliquen estándares considerando la Tecnología de Control Máxima Alcanzable, para reducir las emisiones de contaminantes atmosféricos peligrosos

c) - Se crea el concepto de riesgo residual, donde las instalaciones que emitan sustancias cancerígenas pueden ser sujetas a una regulación adicional si el riesgo para los individuos mayormente expuestos es superior a uno en un millón, aún después de la aplicación de la Tecnología de Control Máxima Alcanzable. Sin embargo la evaluación de un nivel de riesgo de esta magnitud puede requerir de un monitoreo de concentraciones del orden

de partes por trillón (ppt). Por ejemplo en el caso del benceno se tendrán que reducir sus concentraciones a niveles menores de 7 ppt (Paustenbach *et al* 1990).

d).- Se requiere que la USEPA promulgue un listado y valores límites permisibles para al menos 100 contaminantes atmosféricos que presenten un alto riesgo por fuga accidental, además de regulaciones para la prevención y detección de fugas accidentales. Se requiere preparar e implementar planes de administración de riesgos que especifiquen procedimientos de detección en las instalaciones.

Al benceno se le clasifica con un alto nivel de riesgo como compuesto cancerígeno, teniendo un valor de riesgo de $8.3 \times 10^{-6} (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$ (Paustenbach *et al* 1990, Shipp y Allen 1990, Naugle y Pierson 1991).

Algunos países como el Reino Unido y Japón manejan una norma de calidad del aire anual para benceno de entre 1 y 5 ppb, no obstante al reconocerse el benceno como un compuesto cancerígeno y genotóxico se recomienda reducir al mínimo su presencia en la atmósfera (EPAQS 1991, EA 1999).

En el Título I del Clean Air Act (USEPA), referente a medidas para lograr o mantener las Normas Nacionales de Calidad del Aire (NNCA), y específicamente en la sección correspondiente a "medidas adicionales para las áreas en donde no se cumpla con la NNCA para ozono", es importante poner atención en los siguientes aspectos:

a).- La ley le da autoridad a la USEPA para actuar en aquellas regiones en donde no se hubiese logrado cumplir la NNCA, como en el caso del ozono, lo anterior también procede para partículas y monóxido de carbono.

b).- Se categorizan las áreas que no cumplen con la NNCA, de acuerdo con la siguiente tabla.

Tabla 2.3.- Categorización de áreas que no cumplen con la NNCA para Ozono

AREA	VALOR DE DISEÑO ppm	TIEMPO DE CUMPLIMIENTO
Marginal	de 0.121 a 0.138	3 años
Moderada	de 0.138 a 0.160	6 años
Seria	de 0.160 a 0.180	9 años
Severa	de 0.180 a 0.280	15 años
Extrema	de 0.280 y valores mayores	20 años

c) - Se clasifican las fuentes como principales, dependiendo del tipo de área en donde se encuentren. En las áreas identificadas como "extremas", como es el caso de la Ciudad de los Angeles, se considerará fuente principal aquella que emita anualmente 10 toneladas de compuestos orgánicos volátiles y óxidos de nitrógeno. En las regiones serias,

se considerarán aquellas fuentes que emitan anualmente más de 50 toneladas, mientras que para las áreas "moderadas" y "marginales" se tiene un valor establecido de 100 toneladas.

d) - Se requiere ampliar los Sistemas de Monitoreo, sobre todo en las regiones clasificadas como: serias, severas y extremas. Se mejorará el monitoreo ambiental de ozono, compuestos orgánicos volátiles y óxidos de nitrógeno, así como el monitoreo de emisiones de estos dos últimos compuestos.

En el Título II correspondiente a Fuentes Móviles destaca el requerimiento a partir de 1995 de gasolinas reformuladas en las nueve ciudades de los Estados Unidos con mayores problemas de contaminación atmosférica fotoquímica. Tales combustibles no deberán de contener más del 1 por ciento de benceno, 25 por ciento de aromáticos, y 15 por ciento menos de contaminantes atmosféricos tóxicos y COVs (Lee 1991).

El benceno es un compuesto poco reactivo, por lo cual el interés de su control radica más en su toxicidad que como precursor de ozono. Asimismo el benceno, o la relación de éste con otros compuestos, también es tomado en cuenta como indicador en la evaluación de estrategias ambientales como es el caso de la reformulación de gasolinas (Main *et al* 1998a y b; Holliday y Park 1997).

2.3.- Contaminación Atmosférica por COVs en la ZMCM.

En México existen determinaciones de hidrocarburos totales por parte de la Sección de Contaminación Ambiental del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM desde los años 80 (Bravo *et al* 1988), no obstante se señala la necesidad de llevar a cabo determinaciones sobre la especiación de este tipo de compuestos. Asimismo se estimó una emisión de 1,080 toneladas de COVs diariamente en la ZMCM (Bravo *et al* 1992).

De 1991 a 1993 se llevaron a cabo algunas campañas de monitoreo de hidrocarburos como parte del Proyecto Global sobre la Calidad del Aire en la Ciudad de México, realizado por el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) y el Laboratorio Nacional de Los Álamos (LNLA) (Ruíz *et al* 1993; Ruíz *et al* 1996).

La primera campaña consistió en el uso de tubos de muestreo para hidrocarburos y aldehídos (tubos Supelco de Carbotrap), con análisis por cromatografía de gases y espectrometría de masas para el caso de los hidrocarburos, mientras que para los aldehídos se empleó cromatografía de líquidos de alta resolución. Por presentarse, en el caso de hidrocarburos, algunos problemas con las eficiencias de desorción los resultados solamente cubrieron el aspecto cualitativo, lográndose identificar alcanos desde el propano hasta C-12, compuestos aromáticos, alcoholes, cetonas y poliaromáticos. Los niveles de formaldehído encontrados para la Ciudad de México estuvieron muy por arriba de los niveles encontrados en Los Angeles CA.

En 1992 el IMP y el LNLA emplearon tubos de adsorción para el muestreo de HC y aldehídos, así como un monitor portátil de fotoionización para la determinación de HC totales. Los resultados de las mediciones de HC por tubos de adsorción fueron nuevamente cualitativos, mientras que los valores de aldehídos encontrados fueron similares a los de la campaña anterior.

En marzo de 1992 se llevó a cabo en la Ciudad de México y como parte del Proyecto Global con el LNLA, un estudio para la especificación de hidrocarburos, en el cual participaron el Departamento del Distrito Federal (DDF), el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP), la Secretaría de Desarrollo Social (SEDESOL), y la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA). En este estudio las muestras fueron colectadas en cánisters y los muestreos se tomaron en 6 sitios de la ZMCM. Se consideró un periodo de muestreo del 6 al 24 de marzo y de las 6 a las 9 de la mañana. El análisis de más de 200 hidrocarburos fue llevado a cabo en los laboratorios de la USEPA en Estados Unidos mediante cromatografía de gases con detección por ionización de flama.

Entre los hallazgos más importantes se tiene que:

- a).- los niveles de hidrocarburos no metano (HCNM) encontrados en la ZMCM son mayores que los valores detectados en Estados Unidos y otros países para sitios similares;
- b).- la relación promedio encontrada de COVs/NOx de 35 para la ZMCM, es el doble de las máximas reportadas en zonas urbanas de los Estados Unidos (considerando propano y butano).
- c).- Se obtuvieron niveles elevados de propano y butano
- d) - Los niveles encontrados de benceno representan un riesgo para la salud, por ser éste un compuesto cancerígeno.

La campaña de 1993 fue similar a la de 1992. Se tomaron tanto muestras en cánisters como en tubos de adsorción empleándose los sustratos apropiados. Los resultados de NMHC y formaldehído fueron similares a los determinados en los años anteriores. El muestreo con tubos de adsorción se realizó en la mañana en periodos de 12 minutos. Con lo anterior se pudieron detectar mayores concentraciones de hidrocarburos cerca de las 9:00 a.m.

Otro instrumento empleado fue el analizador de absorción diferencial OPSIS UV, que fue localizado en la zona de La Merced y operado durante una semana. Además de compuestos orgánicos como: benceno, tolueno, formaldehído, para-xileno, estireno y fenol, este equipo puede determinar otros gases como son: bióxido de azufre, bióxido de nitrógeno, y ácido nítrico. Aunque los valores encontrados para formaldehído fueron similares a los detectados por otras metodologías, los valores de benceno y tolueno resultaron menores. Por tal razón se recomendó aplicar un aseguramiento de calidad mediante calibraciones y muestras cruzadas con otras técnicas de monitoreo. Actualmente los resultados generados por el equipo de percepción remota (OPSIS), se encuentran en proceso de validación por la Red Automática de Monitoreo Atmosférico del GDF.

Posteriormente el mismo IMP ha continuado con el estudio de COVs en la atmósfera de la ZMCM clasificándolos por su importancia dependiendo de los niveles en que se encuentran, así como por su potencial de reactividad (Arriaga *et al* 1996). Sin embargo se requiere considerar sobre todo un mayor número de olefinas por su alta reactividad.

Estudios recientes sobre la evaluación de los perfiles de las concentraciones de COVs debido a emisiones vehiculares en la ZMCM, han encontrado niveles promedio de benceno y tolueno de 1.8 y 4.3 ppbC, respectivamente (Mugica 1999, Mugica *et al* 1998 y 2001).

Los estudios sobre la determinación de COVs en la atmósfera de la ZMCM realizados por el IMP son pioneros en México y constituyen un gran esfuerzo para el conocimiento de dichos compuestos; sin embargo, en gran medida tales investigaciones son realizadas como contratistas de Petróleos Mexicanos y en el caso de generarse información que pudiera afectar sus intereses, ésta no es divulgada con la amplitud, forma y en el tiempo que se requieren para darle solución al problema de contaminación atmosférica que se padece.

PEMEX ha realizado diversas acciones para mejorar los combustibles que se consumen en la ZMCM, como ha sido la reformulación de gasolinas y la disminución del contenido de azufre en el Diesel (Leal 1992). Para el caso de gasolinas desde 1996 se ha venido reduciendo paulatinamente el contenido de plomo, habiéndose logrado en 1992 la presencia en el mercado de gasolina sin plomo (Magna), y para 1998 la eliminación de gasolina con plomo (Nova).

En el PROAIRE se menciona que al encontrarse la relación HC/NO_x en la ZMCM entre 13 y 50 (considerando las concentraciones de propano y butano), las acciones dirigidas a disminuir eficazmente los niveles de ozono se deben enfocar a la reducción de NO_x, sin embargo conviene recordar que siendo algunos de los COVs tóxicos, su disminución inmediata es igualmente importante. Anteriormente ya se había señalado la importancia de conocer esta relación para el caso específico de la ZMCM (Bravo *et al* 1987). Recientemente se sugirió mejorar el inventario de emisiones, ya que resultados preliminares indican que ciertas estimaciones de óxidos de nitrógeno pueden estar elevadas (Young *et al* 1997).

El benceno es un compuesto clasificado por la Agencia Internacional de Investigación sobre el Cáncer como carcinógeno del Grupo 1, lo que significa que existe suficiente evidencia científica para probar una relación positiva entre la exposición al tóxico y el desarrollo de cáncer. Más específicamente, se ha encontrado que los trabajadores expuestos al benceno tienen una mayor probabilidad de desarrollar leucemia aguda que la población en general. Asimismo se sabe que el benceno tiene efectos hematológicos, inmunológicos y sobre el sistema nervioso central.

En estudios de exposición realizados en Los Angeles se encontró que la principal fuente de exposición al benceno es el cigarro (39%), y la principal fuente de benceno en la atmósfera son las emisiones de los vehículos automotores (82%), así como las pérdidas por evaporación de hidrocarburos durante el manejo, distribución, almacenamiento y abastecimiento de gasolina. A pesar de que el contenido de benceno en la gasolina en México es relativamente bajo (menos del 2%), debido a su toxicidad y alto consumo de combustible en la ZMCM, es necesario incrementar su medición y realizar estudios de exposición para poder llevar a cabo un análisis de riesgo que indique el porcentaje de la población que se encuentra expuesta a niveles inaceptables de este compuesto.

Con relación al marco normativo, a la fecha se han publicado 4 Normas Oficiales Mexicanas para el control de COVs y una referente a las especificaciones de los combustibles. Las normas referentes al control de emisiones consideran separadores de aceite-agua de las

refinerías de petróleo, carrocerías nuevas en planta y dos para estaciones de servicio que se especifican a continuación:

NOM-092-ECOL-1995 Que regula la contaminación atmosférica y establece los requisitos, especificaciones y parámetros para la instalación de sistemas de recuperación de vapores de gasolina en estaciones de servicio y de autoconsumo ubicadas en el Valle de México.

NOM-093-ECOL-1995. Que establece el método de prueba para determinar la eficiencia de laboratorio de los sistemas de recuperación de vapores de gasolina en estaciones de servicio y autoconsumo.

En México existen estudios en donde se señala la importancia y necesidad de evaluar técnicamente toda estrategia tendiente a mejorar la calidad del aire, y sobre todo considerar sus efectos colaterales negativos. Tal es el caso del uso de gasolinas reformuladas en vehículos sin convertidor catalítico o en mal estado, así como la emisión de contaminantes atmosféricos tóxicos, tanto por el escape de vehículos como por evaporación (Bravo *et al* 1997b, 1998b, 2000 a y b; Aldana *et al* 1999 a y b).

3.- EL BENCENO Y SU TOXICIDAD

3.1.- Características del benceno.

El benceno es un compuesto orgánico cíclico que consta de 6 átomos de carbono y 6 de hidrogeno. A temperatura ambiente se encuentra como líquido, pero por ser un compuesto volátil se evapora rápidamente. Prácticamente todo el benceno que se encuentra en la atmósfera es de origen antropogénico, teniendo como fuente principal el uso de combustibles derivados del petróleo y en especial de la gasolina utilizada en vehículos automotores. Existen otras fuentes como el consumo de tabaco, lo que representa una fuente importante de exposición personal. El benceno es destruido en la naturaleza mediante reacciones químicas en la atmósfera, sin embargo estas reacciones toman varios días. Es claro que la presencia de este contaminante se dé en calles o avenidas y que sus niveles disminuyen conforme se aleja uno de las vías de comunicación, estando totalmente influenciados por la densidad del tráfico vehicular.

Debido a sus propiedades de resonancia, el benceno es altamente estable para ser un hidrocarburo no saturado. Sin embargo reacciona con otros compuestos, principalmente por sustitución y en menor grado por adición. Algunas reacciones pueden romper la molécula o formar grupos insertados en la molécula.

Determinaciones experimentales indican que el benceno es un compuesto poco reactivo en la atmósfera. La reactividad se determina comparando la influencia que tienen diferentes hidrocarburos sobre la velocidad de oxidación del óxido nítrico (NO) a dióxido de nitrógeno (NO₂), o la velocidad de degradación relativa de varios hidrocarburos cuando reaccionan con radicales hidroxilo (OH), oxígeno atómico u ozono (Andersson *et al* 1992; Carter 1994). Por ejemplo, con base en la prueba de oxidación del NO, la reactividad fotoquímica del benceno fue determinada y es diez veces menor a la del propileno y un tercio de la del n-hexano. Se considera que el benceno forma fenoles y compuestos con anillos insertados cuando reacciona con los radicales hidroxilo, y forma quinona y compuestos con anillos insertados cuando reacciona con hidrogeno aromático. Otros compuestos que se predice son formados a partir de reacciones indirectas con benceno en la atmósfera incluyen aldehidos, peróxidos, y epóxidos. La fotodegradación del NO₂ produce oxígeno atómico, el cual puede reaccionar con el benceno para formar fenoles (USEPA 1998a).

3.2.- El benceno como cancerígeno.

Se ha demostrado que el benceno es causante de cáncer, tanto en animales como en humanos. El benceno se encuentra clasificado como cancerígeno en humanos por instituciones como la EPA (Environmental protection Agency), la ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienist), y la IARC (International Agency for Research on Cancer)

Estudios llevados a cabo en animales han demostrado y sin lugar a dudas los efectos cancerígenos del benceno, así como sus efectos toxicológicos sobre la médula ósea. Tales efectos se presentan a través de los metabolitos del benceno, los cuales son producidos primeramente en el hígado y entonces transportados a la médula ósea, así como a otros órganos y tejidos (Mehlman 1994)

El benceno es una sustancia mutagénica existiendo varios estudios que indican aberraciones cromosómicas en las células de la médula ósea en humanos, quienes han estado ocupacionalmente expuestos a este contaminante.

La información más reciente sobre el benceno como causa de cáncer en humanos, está basada en un número determinado de casos de leucemia en personas ocupacionalmente expuestas. Estos estudios datan desde 1928, habiéndose determinado que el benceno es causante de todo tipo de leucemia. Entre otros tipos de cáncer, además de la leucemia, el benceno produce: cáncer en los pulmones, hígado, estómago, esófago, faringe, e intestino (Mehlman 1994).

Debido a los efectos genotóxicos y cancerígenos del benceno, resulta imposible determinar una concentración a la cual la población puede estar expuesta sin riesgo, y más difícil aún que existan los métodos para la detección de niveles tan bajos.

3.3.- Niveles permisibles de benceno en la atmósfera.

3.3.1.- Ambiente Laboral.

Al conocerse desde hace muchos años la toxicidad del benceno, se requirió establecer niveles máximos permisibles de este contaminante en ambiente laboral. En 1939, Hunter reportó que el benceno causa cáncer en humanos. En 1948 el Instituto Americano del Petróleo (API) publicó un documento titulado "API Toxicology Review: Benzene", preparado por P. Drinker y ampliamente circulado a las compañías petroleras. En este reporte se señalaba: "ya que el cuerpo humano no presenta tolerancia alguna hacia el benceno y que existe una amplia variación en cuanto a la susceptibilidad individual, se considera que la única concentración de exposición absolutamente segura para benceno es cero" (Mehlman 1994).

En los Estados Unidos el valor límite permisible (TLV-TWA: Threshold Limit Value-Time Weighted Average) para un periodo de 8 horas de benceno era de 100 ppm en 1946, 50 ppm en 1947; 35 ppm en 1948; 10 ppm en 1977; 1 ppm en 1988; y en 1990 se recomendó disminuir este nivel a 0.1 ppm

En México se encuentra vigente la Norma Oficial mexicana NOM-010-STPS-1994, relativa a las condiciones de seguridad donde se produzcan, almacenen o manejen sustancias químicas capaces de generar contaminación en el medio ambiente laboral. Para el caso del benceno se tiene una concentración ponderada en el tiempo (8 horas) de 10 ppm, y una concentración para exposición de corto tiempo de 25 ppm.

3.3.2.- Aire Ambiente.

El benceno, por ser genotóxico y cancerígeno, es considerado como un contaminante atmosférico muy peligroso. Por esta razón resulta imposible hablar de una concentración a la cual la población pudiera estar expuesta sin que esto representara riesgo alguno para su salud. Sin embargo algunos países han adoptado para fines prácticos un estándar de calidad del aire

que considera concentraciones relativamente pequeñas pero que a su vez puedan ser detectadas con la metodología de muestreo y análisis existente. En el Reino Unido y Japón se cuenta con un estándar de calidad del aire de 1 ppb como promedio anual (EPAQS 1991, EA 1999).

En los Estados Unidos, para el caso de contaminantes peligrosos como el benceno, se ha adoptado el concepto de nivel de riesgo. Para el benceno se tiene $8.3 \times 10^{-6} (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$ ó $27.7 \times 10^{-6} (\text{ppb})^{-1}$ (Paustenbach *et al* 1990, Shipp y Allen 1994).

4.- GASOLINERÍAS COMO FUENTES DE EMISIÓN DE COVs

4.1.-Características de la gasolina.

La gasolina se produce a partir de petróleo crudo por una variedad de procesos de refinación los cuales dan y modifican el carácter de ésta. La gasolina constituye una de las mezclas más complejas a la cual los seres humanos se encuentran expuestos (contiene arriba de 1000 compuestos). La composición puede variar dependiendo del país, de la ciudad o región geográfica, la estación del año, requerimientos de cumplimiento, mezclado en refinerías, y tipo de crudo. Los hidrocarburos en la gasolina consisten del 60 al 70% de alcanos, del 25 al 30% de aromáticos, y del 5 al 10% de olefinas.

En México la gasolina no debe de contener más del 30% en volumen de aromáticos, 12.5 % de olefinas y 2% de benceno (NOM 086).

4.2.-Evidencia de cáncer causado por exposición a gasolina.

Una de las mayores inquietudes relacionada con la exposición a vapores de gasolina se dio al presentarse el desarrollo de cáncer en ratas y ratones. Estos animales fueron expuestos a vapores de gasolina durante dos años y tuvieron un incremento significativo en el número de tumores. Aunque diversos estudios se han realizado en animales, algunas investigaciones demuestran el efecto cancerígeno de la gasolina en humanos. Por ejemplo, se ha encontrado que la exposición a vapores de gasolina genera una mayor probabilidad de padecer cáncer renal (Mehlman 1994).

4.3.-Emisiones en gasolineras.

4.3.1.-Compuestos Orgánicos Volátiles.

Las estaciones de servicio o gasolineras presentan emisiones de COVs durante sus operaciones, las cuales se dividen en dos áreas: el llenado del tanque de almacenamiento subterráneo (Etapa I), y la bomba de suministro de combustible a los vehículos (Etapa II). La primera fuente importante es el llenado de los tanques subterráneos de almacenamiento. La gasolina se transporta comúnmente a las estaciones de servicio mediante pipas o carros tanque de 30,000 litros. Las emisiones de COVs se generan cuando los vapores de gasolina en el tanque de almacenamiento se desplazan a la atmósfera por la gasolina que está siendo cargada al tanque. Como en otras pérdidas durante la carga, las emisiones durante el llenado del tanque dependen de distintas variables, que incluyen el método y velocidad de llenado, la configuración del tanque, así como la temperatura, presión de vapor y composición de la gasolina, y por supuesto el equipo de control de vapores en esta operación.

Una segunda fuente de emisiones evaporativas en las gasolineras es la respiración del tanque de almacenamiento subterráneo. Este tipo de pérdidas ocurre diariamente y son atribuibles a la evaporación de la gasolina y cambios en la presión atmosférica y temperatura. La frecuencia con la cual la gasolina se comercializa y se retira del tanque permitiendo la entrada de aire para favorecer la evaporación, tiene además un efecto aditivo sobre la cantidad de emisiones a la atmósfera.

El suministro de combustible a los vehículos es una actividad que también produce emisiones evaporativas. Durante el suministro las emisiones provienen del vapor desplazado del tanque del automóvil por despacho de gasolina y por derrame. La cantidad de vapor desplazado dependerá de la temperatura de la gasolina, temperatura del auto-tanque, RVP de la gasolina, la velocidad de servicio, y el tipo de equipo de control de vapores aplicado.

Las emisiones evaporativas de gasolina que se presentan en una estación de servicio (USEPA 1999c), se indican en la tabla 4.1 y se muestran en la figura 4.1. La figura 4.2 muestra los diferentes tipos de llenado del tanque de almacenamiento.

Tabla 4.1.- Factores de emisión de COVs en gasolineras.

Fuente de emisión	Emisión: mg/L
Llenado del tanque subterráneo	
Llenado sumergido	880
Llenado mediante rocío	1,380
Llenado sumergido balanceado	40
Respiración del tanque subterráneo y vaciado	120
Operaciones de suministro de combustible	
Perdidas por desplazamiento (sin control)	1,320
Perdidas por desplazamiento (con control)	132
Derrame	80

4.3.2.-Benceno.

Las emisiones de benceno en gasolineras, como parte de las emisiones totales de COVs, se darán bajo las mismas condiciones descritas en la sección 4.3 1. dentro de las operaciones principales que generan emisiones de benceno en un gasolinera destacan el llenado del tanque subterráneo y el suministro de combustible a vehículos. En la tabla 4.2 se presentan los factores de emisión de benceno en gasolineras (USEPA 1998a)

Tabla 4 2.- Factores de emisión de benceno en gasolineras

Fuente de emisión	Emisión: mg/L
Llenado del tanque subterráneo	
Llenado sumergido	7.9
Llenado mediante rocío	12.4
Llenado sumergido balanceado	0.4
Respiración del tanque subterráneo y vaciado	1.1
Operaciones de suministro de combustible	
Perdidas por desplazamiento (sin control)	11.9
Perdidas por desplazamiento (con control)	1.2
Derrame	0.76

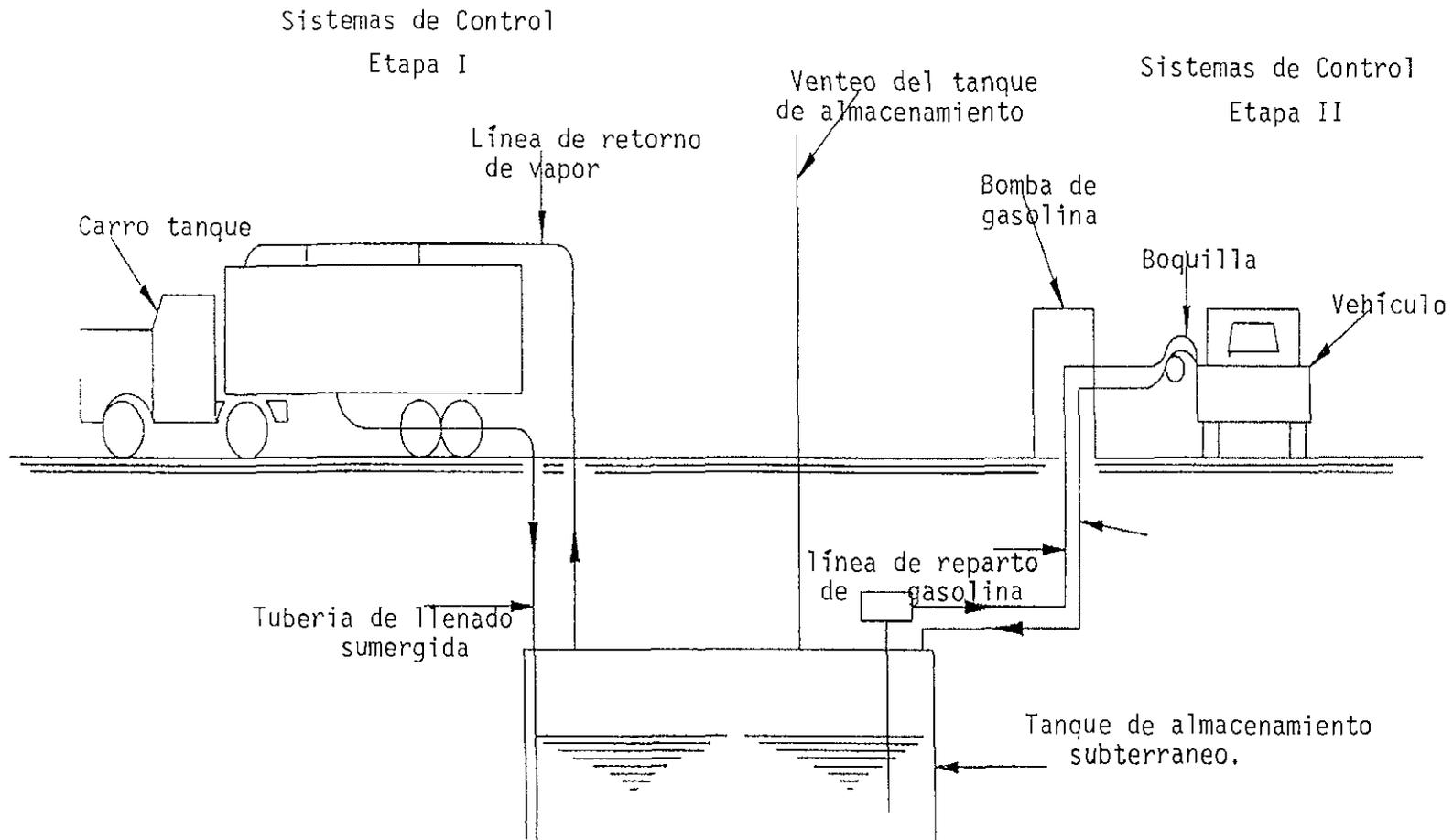


Figura 4.1.- Fuentes de emisión en gasolineras.

USEPA 1999 c.

5.-METODOLOGÍA DE MUESTREO Y ANÁLISIS

5.1.- Métodos de Muestreo y análisis.

5.1.1.- Métodos existentes para el muestreo y análisis de COVs.

La necesidad de evaluar los COVs de una manera precisa y exacta ha llevado al desarrollo de diversos métodos de muestreo y análisis. Las diferentes fuentes de emisión de dichos compuestos también han originado el desarrollo de nuevos métodos para satisfacer requerimientos específicos debido a las condiciones de los sitios a muestrear (Cardin y Deschenes 1993). Como ejemplos se pueden citar: aire ambiente, ambiente laboral, emisiones fugitivas, suelos contaminados, áreas inaccesibles o peligrosas de muestrear, drenajes (Corsi *et al* 1992), plantas de tratamiento de aguas (Schroeder *et al* 1993), etc.

Para el caso específico del aire ambiente (Maeda *et al* 1995), los COVs se clasifican en:

- (a).- COVs con alto potencial de formación de ozono y de peroxiacetil nitrato.
- b).- COVs que se conoce que son tóxicos, formando parte de los contaminantes atmosféricos peligrosos.
- c).- COVs con alto potencial de destrucción de la capa de ozono.
- d).- COVs que contribuyen al efecto de invernadero.
- e).- COVs como contaminantes secundarios, ésto es, formados en la atmósfera a partir de la oxidación fotoquímica de hidrocarburos.

Una de las instituciones que más ha estudiado estos compuestos, así como generado varios métodos de muestreo y análisis es la USEPA. Los métodos han sido identificados como TO (Toxic Organic), y a la fecha existen 17 que se aplican al aire ambiente (Tabla 5.1).

Tabla 5.1.- Métodos para la determinación de Compuestos Orgánicos Tóxicos en la atmósfera

NUMERO DEL METODO	DESCRIPCIÓN	TIPOS DE COMPUESTOS A DETERMINAR
TO-1	Adsorción en TENAX y análisis GC/MS	Volátiles, orgánicos no polares (Por ejemplo: hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos clorados). Teniendo puntos de ebullición en el intervalo de 80°C a 200°C
TO-2	Adsorción en carbón de malla molecular y análisis GC/MS	Muy volátiles, orgánicos no polares (por ejemplo: cloruro de vinilo, benceno, tolueno) teniendo puntos de ebullición en el intervalo de -15° a 120°C
TO-3	Trampa criogénica y análisis GC/FID o ECD	Volátiles, orgánicos no polares teniendo puntos de ebullición en el intervalo de -10° a 200°C.
TO-4	Muestreo de altos volúmenes PUF y análisis GC/ECD	Plaguicidas organoclorados y PCBs
TO-5	Muestreo con burbujeador conteniendo Dinitrofenil-hidrazina y análisis HPLC/UV	Aldehídos y cetonas
TO-6	Cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC)	Fosgeno.
TO-7	Adsorción en termosorb/N	N-Nitrosodimetilamina
TO-8	Muestreo con burbujeador conteniendo hidróxido de sodio y análisis HPLC	Cresol/Fenol
TO-9A	Muestreo de altos volúmenes PUF y análisis por cromatografía de gases de alta resolución/espectrometría de masas de alta resolución (HRGC/HRMS)	Dioxina
TO-10A	Muestreo de altos volúmenes PUF y análisis GC/ECD	Plaguicidas
TO-11A	Adsorción en cartucho y análisis HPLC	Formaldhído
TO-12	Preconcentración criogénica y detección directa por ionización de flama (PDFID)	Compuestos orgánicos No-metano (NMOC)
TO-13A	Adsorción PUF/XA-2 y análisis GC/HPLC	Hidrocarburos aromáticos polinucleares (PAHs)
TO-14A	Muestreo con cánisters y análisis GC/MS. Trampa criogénica	Compuestos orgánicos volátiles (COVs)
TO-15	Muestreo con cánister y análisis GC/MS Trampa multiadsorbente	Compuestos orgánicos volátiles (COVs)
TO-16	Monitoreo de trayectoria abierta, FTIR. -	Compuestos orgánicos volátiles (COVs)
TO-17	Muestreo con tubos adsorbentes y análisis GC/MS	Compuestos orgánicos volátiles (COVs)

Para el caso de otras fuentes o condiciones de muestreo diferentes al aire ambiente se han desarrollado metodologías entre las cuales se puede mencionar para el caso de fugas: determinación *in situ* con monitores portátiles (Berkley *et al* 1992, Hosler *et al* 1992), encerramiento temporal (Boehler *et al* 1991). En el caso de suelos contaminados: cámaras de flujo (Eklund 1992, Reinhart y Cooper 1992), cuya aplicación también se ha extendido a plantas de tratamiento de aguas residuales. El monitoreo en sitios de difícil acceso o que representen algún riesgo para el personal técnico de muestreo, se puede realizar por sistemas de monitoreo de percepción remota. Estos sistemas realizan la determinación de concentraciones mediante la evaluación de la atenuación de energía en diferentes espectros; tal atenuación será proporcional a la concentración del contaminante de interés (Grant *et al* 1992). También se tienen reportados niveles importantes de COVs y específicamente de benceno, por consumo doméstico de agua contaminada con gasolina (Lindstrom *et al* 1992).

La evaluación cada vez más precisa de la especiación de COVs en las mismas fuentes de contaminación, ha motivado el desarrollo de tecnologías de medición de estos compuestos, tanto en fuentes móviles como fuentes fijas (Burse *et al* 1991), observándose que todas utilizan de algún modo la cromatografía de gases. Lo anterior también ha sido ocasionado, para el caso de los Estados Unidos, por la estricta reglamentación ambiental (Scataglia y Massengale 1992, CAAA 1990).

Actualmente los métodos de muestreo y análisis de COVs tienden a automatizarse, partiendo de los 17 métodos TO ya señalados, para el caso de aire ambiente (Yokouchi *et al* 1986; Maeda *et al* 1995, 1998; Cardin y Deschenes 1993, Milne *et al* 1992).

5.1.2.- Implementación de la metodología de muestreo y análisis

Desde hace algunos años se ha venido trabajando en la puesta en operación de la metodología de muestreo y análisis de COVs (conforme al método TO14 de la USEPA), en la Sección de Contaminación Ambiental (SCA) del Centro de Ciencias de la Atmósfera (CCA). Sin embargo por motivos de insuficiente asignación presupuestal la adquisición del equipo necesario se fue dando poco a poco y es hasta 1998 cuando la metodología de muestreo y análisis se logró operar.

La metodología instalada en la SCA del CCA se refiere a la "Determinación de Compuestos Orgánicos Volátiles en el Aire Ambiente mediante Muestreo con Cánister y Análisis por Cromatografía de Gases", conforme al método TO14 (EPA 1988) y partir de 1997 del TO14A (EPA 1997a). El sistema de análisis de COVs consta de: conexión de cánisters, unidad de concentración criogénica, dispositivo de inyección (criofocus), cromatógrafo de gases con detector de ionización de flama, integrador, computadora para el control de la unidad criogénica, y gases de apoyo (nitrógeno líquido, aire, helio e hidrógeno cromatográficos; aire de alta pureza, y gas de calibración)

La instalación del cromatógrafo de gases y de la unidad criogénica, fue realizada por separado por personal técnico especializado de las empresas fabricantes, como son Perkin Elmer y Nutech, respectivamente. Se recibió entrenamiento en el manejo del equipo. La implementación y operación integral del sistema de análisis de COVs fueron realizadas por el ponente

En el periodo comprendido de septiembre de 1997 a octubre de 1998 se realizaron, en el sistema de análisis de COVs de la SCA, 107 pruebas con el estándar de benceno y tolueno para aplicar las condiciones para lograr su mejor separación. De octubre a diciembre de 1998 se llevaron a cabo 34 pruebas para familiarizarse con el análisis de estándar, muestra y mezcla de estándar-muestra. En esta última serie de pruebas se logró obtener la concentración de benceno y tolueno para cinco muestras colectadas en la azotea del CCA, cuyos resultados estuvieron entre 3 y 6 ppb para el caso del benceno, y entre 5 y 13 ppb para tolueno. La secuencia de análisis consistió en: estándar (benceno y tolueno), muestra, y mezcla muestra-estándar.

Por limitaciones presupuestales, así como por la dificultad de realizar adecuadamente las labores de investigación por el cierre parcial de la UNAM durante 1999 a febrero del 2000, fue necesario llevar a cabo las actividades de análisis de muestras y limpieza de cánisters en las instalaciones del Centro Nacional de Investigación y Capacitación Ambiental (CENICA).

Los muestreos fueron llevados a cabo por personal de la UNAM, mientras que los análisis fueron realizados en las instalaciones del CENICA. Con este apoyo se complementó el análisis de especiación de hidrocarburos y la limpieza de cánisters, supliéndose la falta de presupuesto de la SCA del CCA para realizar estas actividades.

5.1.3.- Método TO14A de la USEPA, "Determinación de COVs en aire ambiente mediante muestreo en cánister y análisis por cromatografía de gases" (EPA 1997a).

El muestreo se lleva a cabo en dispositivos esféricos de acero inoxidable denominados "cánisters", cuya utilización ha cobrado gran auge en los últimos años, además de estar fundamentado su uso en una estricta investigación (McClenny *et al* 1991). La parte interior del cánister se prepara mediante el proceso de electropulido "SUMMA" o equivalente con el fin de limpiar la superficie y reducir el número de sitios activos de adsorción. El cánister se pone a vacío para que de esta manera se pueda llenar con aire ambiente una vez que se lleva al campo para su muestreo. Asimismo, se puede tener una bomba para presurizar el cánister con aire ambiente. El muestreo puede ser instantáneo (grab) o integrado para periodos de tiempo específicos (1 hora, 3 horas, 24 horas, etc.). Al final del muestreo la válvula del cánister se cierra y éste se transporta al laboratorio para el análisis de COVs (EPA 1997 a y b). El método TO14A se aplica para la lista de COVs que aparece en la Tabla 5.2 (EPA 1997a). Estos compuestos han sido almacenados exitosamente en cánisters durante varios días, y determinados en niveles de partes por billón (Kelly y Holdren 1995). Aunque se recomienda un periodo de tiempo no mayor de 14 días entre muestreo y análisis; en el caso de COVs no polares, como es el caso del benceno, se pueden tener hasta 30 días de intervalo entre muestreo y análisis (Air Toxics LTD 1998).

Tabla 5.2.- Compuestos a determinar por el método TO14A de la EPA.

COMPUESTOS	FORMULA	PESO MOLECULAR	TEMP. EBULL.	TEMP. FUSIÓN	No. CAS
Freon 12	CH_2CF_2	120.91	-29.8	-158.0	75-71-8
Cloruro de metilo	CH_3Cl	50.49	-24.2	-97.1	74-87-3
Freon 114	$\text{ClCF}_2\text{CClF}_2$	170.93	4.1	-94.0	76-14-2
Cloruro de vinilo	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	62.50	-13.4	-1538.0	75-01-4
Bromuro de metilo	CH_3Br	94.94	3.6	-93.6	74-83-9
Cloruro de Etilo	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	64.52	12.3	-136.4	75-00-3
Freon 11	CCl_3F	137.38	23.7	-111.0	75-69-4
1,1-Dicloroetano	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$	96.95	31.7	-122.5	75-35-4
Diclorometano	CH_2Cl_2	84.94	39.8	-95.1	75-09-2
Freon 113	$\text{CF}_2\text{ClCCl}_2\text{F}$	187.38	47.7	-36.4	76-13-1
1,1-Dicloroetano	CH_3CHCl_2	98.96	57.3	-97.0	74-34-3
cis-1,2-Dicloroetileno	$\text{CHCl}=\text{CHCl}$	96.94	60.3	-80.5	156-59-2
Cloroformo	CHCl_3	119.38	61.7	-63.5	67-66-3
1,2-Dicloroetano	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	98.96	83.5	-35.3	107-06-2
Metil cloroformo	CH_3CCl_3	133.41	74.1	-30.4	71-55-6
Benceno	C_6H_6	78.12	80.1	5.5	71-43-2
Tetracloruro de carbono	CCl_4	153.82	76.5	-23.0	56-23-5
1,2-Dicloropropano	$\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$	112.99	96.4	-100.4	78-87-5
Tricloroetileno	$\text{ClCH}=\text{CCl}_2$	131.29	87	-73.0	79-01-6
cis-1,3-Dicloropropeno	$\text{CH}_3\text{CCl}=\text{CHCl}$	110.97	104.3	—	542-75-6
trans-1,3-Dicloropropeno	$\text{ClCH}_2\text{CH}=\text{CHCl}$	110.97	112.0	—	542-75-6
1,1,2-Tricloroetano	$\text{CH}_2\text{ClCHCl}_2$	133.41	113.8	-36.5	79-00-5
Tolueno	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	92.15	110.6	-95.0	108-88-3
1,2-Dibromoetano	$\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	187.88	131.3	9.8	106-93-4
Tetracloroetileno	$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$	165.83	121.1	-19.0	127-18-4
Clorobenceno	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	112.56	132.0	-45.6	108-90-7
Etilbenceno	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$	106.17	136.2	-95.0	100-41-4
m-xileno	$1,3-(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$	106.17	139.1	-47.9	108-38-3
p-xileno	$1,4-(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$	106.17	138.3	13.3	106-42-3
Estireno	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$	104.16	145.2	-30.6	100-42-5
1,1,2,2-Tetracloroetano	$\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$	167.85	146.2	-36.0	79-34-5
o-xileno	$1,2-(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$	106.17	144.4	-25.2	95-47-6
1,3,5-Trimetilbenceno	$1,3,5-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_6$	120.20	164.7	-44.7	108-67-8
1,2,4-Trimetilbenceno	$1,2,4-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_6$	120.20	169.3	-43.8	95-63-6
m-Diclorobenceno	$1,3-\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_4$	147.01	173.0	-24.7	541-73-1
Cloruro de bencilo	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$	126.59	179.3	-39.0	100-44-7
o-Diclorobenceno	$1,2-\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_4$	147.01	180.5	-17.0	95-50-1
p-Diclorobenceno	$1,4-\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_4$	147.01	174.0	53.1	106-46-7
1,2,4-Triclorobenceno	$1,2,4-\text{Cl}_3\text{C}_6\text{H}_3$	181.45	213.5	17.0	120-82-1
Hexaclorobutadieno	C_4Cl_6	260.8	186 (sublim)	-21.0	87-68-3

USEPA 1997a

Durante el análisis, el vapor de agua se reduce en la corriente de la muestra mediante un secador de "Nafion", para después concentrar los COVs en una trampa criogénica. La temperatura de la trampa se incrementa y los COVs colectados se volatilizan y se envían al cromatógrafo de gases para su separación en una columna capilar, y posterior identificación y cuantificación mediante uno o más detectores. El detector utilizado para una gran variedad de hidrocarburos es el de ionización de flama (FID), sin embargo se podrá usar otro tipo de detectores dependiendo de los compuestos a determinar.

5.1.4.- Método TO15 de la USEPA. "Determinación de COVs en aire ambiente mediante muestreo en cánister y análisis por cromatografía de gases/Espectrometría de Masas" (EPA 1997b).

La parte referente al muestreo en el método TO15 es idéntica a la del método TO14A, al igual que los COVs que se pueden determinar (Tabla 5.2).

En el análisis, un volumen conocido de muestra se pasa a través de un sistema de concentración multiadsorbente. El agua contenida en la muestra se reduce mediante purgado en seco con helio, mientras que los COVs se retienen en la trampa multiadsorbente. Una vez que las etapas de concentración y de secado se han llevado a cabo, la trampa se calienta para que los COVs se desadsorban térmicamente y se envíen al cromatógrafo de gases, que puede estar acoplado a un espectrómetro de masas o a un sistema multidetector dependiendo de los compuestos a determinar (EPA 1997b).

5.1.5.- Método de muestreo y análisis utilizado.

El CCA cuenta con equipo de muestreo (4 cánisters y muestreador integrado Weeding & Associates), así como con el personal capacitado para el muestreo.

La capacidad de muestreo se amplió con el préstamo de 8 cánisters por parte del CENICA.

Los muestreos se realizaron conforme a los métodos TO14A y TO15, mediante el empleo de cánisters.

En este proyecto se llevó a cabo el total de los análisis en las instalaciones del CENICA, donde se tiene un sistema continuo de análisis de COVs operando por un método equivalente al TO15 de la USEPA. Dicho sistema de análisis fue instalado y supervisada su operación por especialistas de la Agencia de Cooperación Internacional de Japón (JICA). El sistema consta de las siguientes partes: sistema de dilución dinámica, controlador de humedad, unidad de concentración con trampa multiadsorbente, cromatógrafo de gases con detector de ionización de flama y computadora para el control del sistema e integración de cromatogramas. La primera etapa del análisis consiste en hacer pasar la muestra proveniente del cánister a través del sistema de dilución dinámica e inmediatamente al controlador de humedad que opera a 25 °C. Después, la muestra se preconcentra en una trampa la cual ha sido enfriada a 10 °C por medio de bióxido de carbono líquido. La trampa se encuentra empacada con tenax, alúmina activada y carbón activado. Los COVs se desadsorben térmicamente a 250 °C con helio durante 4 minutos y a un flujo volumétrico de 6 ml./min. El

cromatógrafo de gases realiza la separación de COVs mediante dos columnas conectadas en serie, la primera de alúmina (0.53 mm , 30 m), y la segunda de metil silicon (0.5 mm, 30 m). El programa de temperatura del horno consistió en: temperatura inicial de 40 °C durante 4 minutos, rampa de 8 °C/min hasta 100 °C, rampa de 6 °C/min hasta 240 °C, temperatura de 240 °C durante 10 minutos. Después de ser analizados los cánisters, se deben limpiar mediante calentamiento (a no más de 100 °C), y someter a ciclos de vacío (160 Torr) y presurización con nitrógeno humidificado (0.5 kgf/cm²). Con el sistema de limpieza con que cuenta el CENICA se pueden limpiar 4 cánisters simultáneamente. El tiempo total de duración de cada corrida es de 60 minutos.

Actualmente, el sistema de análisis continuo, toma una muestra de aire ambiente cada hora (que es el tiempo de duración de la corrida en el cromatógrafo), y se analiza inmediatamente. Sin embargo también se requiere utilizar y estabilizar el mismo sistema de análisis para la evaluación de muestras colectadas en cánisters. En la figura 5 1 se presenta el diagrama de flujo de este sistema.

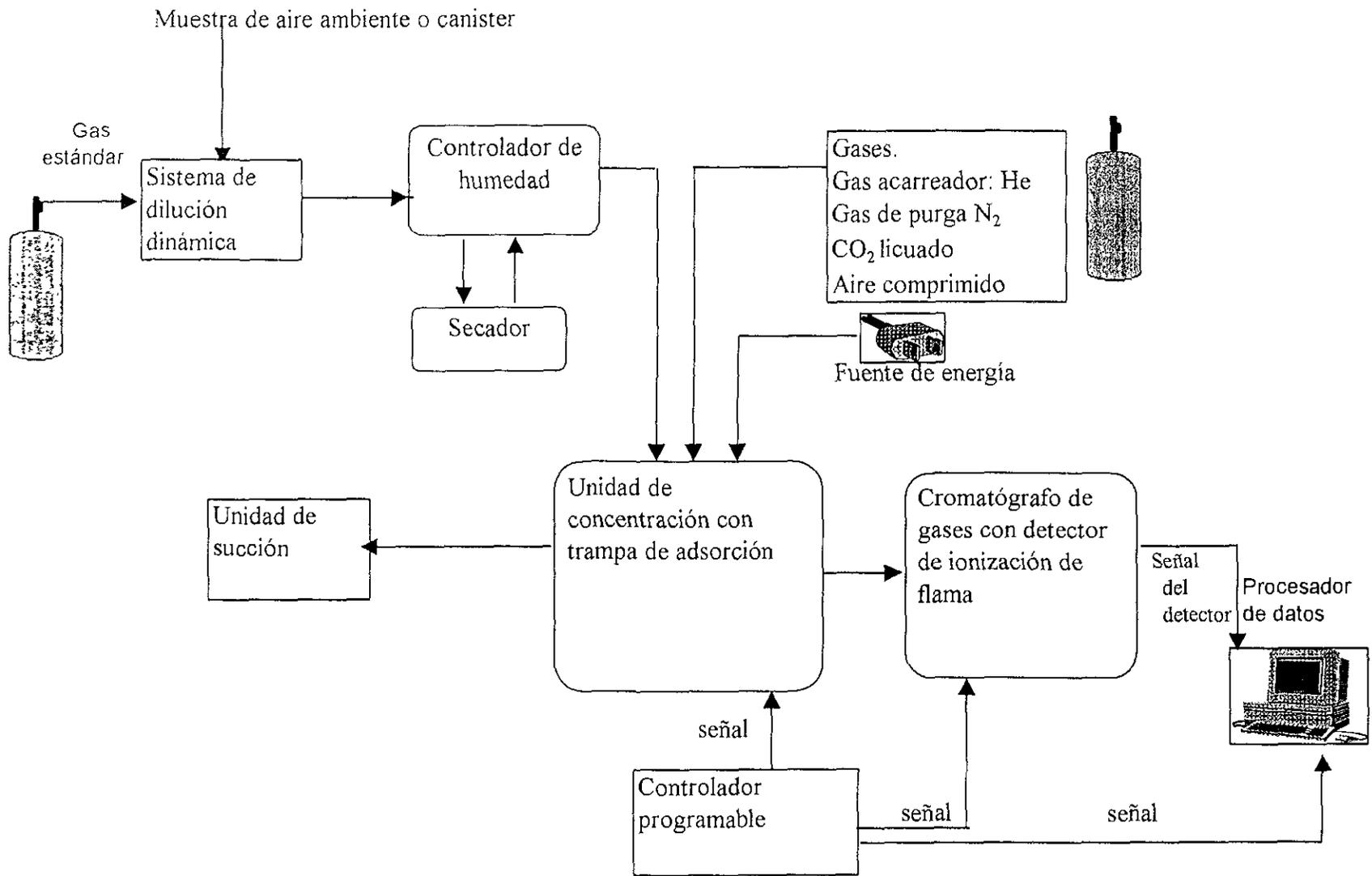


Figura 5 1 - Diagrama de flujo del sistema de análisis de COVs.

5.2.- Diseño Experimental.

5.2.1.- Sitios de muestreo y número mínimo de muestras

Los sitios seleccionados son: la estación de monitoreo de la SCA localizada en el lado oriente de Ciudad Universitaria; la unidad habitacional Copilco Universidad localizada al norte de C.U.; y la gasolinería que se encuentra en la entrada principal de C.U. sobre la Avenida Universidad (como sitio con potencial de emisión de COVs). Por haber suspendido esta gasolinería sus actividades en enero del 2001, a partir de la serie de muestreo número 26 (martes 9 de enero del 2001), los muestreos fueron realizados en la gasolinería más cercana, localizada en el Eje 10 (Las Torres) y Av. Dalias.

Los sitios a mostrar se encuentran en la zona suroeste de la Ciudad de México y son los siguientes:

- 1 - Azotea del Centro de Ciencias de la Atmósfera, UNAM (CCA), localizado en Ciudad Universitaria
- 2.- Azotea de un edificio (Edificio. 8) de la unidad habitacional Copilco-Universidad (UH)
- 3 - Gasolinería Servicio Copilco-CU (GAS), localizada en Av. Universidad junto a la entrada principal a Ciudad Universitaria, y la gasolinería ubicada en el Eje 10 y Av Dalias.

En la figura 5.2 se indican los sitios en donde se realizaron los muestreos de COVs.

Para lograr tener un estudio estadísticamente representativo se obtuvieron 33 muestras por sitio de muestreo, ésto es 33 para GAS, 33 para UH, 57 en el CCA correspondiendo 33 al muestreo instantáneo y 24 al muestreo integrado de 24 horas.

5.2.2.- Aseguramiento de calidad.

Además de la revisión de rutina y calibración del equipo, se verificó la limpieza de los canisters antes de su salida del laboratorio para muestrear, de esta manera se aseguró que no contuvieran impurezas. Esta verificación requirió del análisis cromatográfico del aire de presurización contenido en el canister. En ningún caso, los canisters utilizados presentaron niveles por arriba de los límites de detección correspondientes para benceno y tolueno.

Durante cada serie de muestreo se corrió un blanco, y se calibró el sistema utilizando un gas estándar de 13 compuestos (SAAN Co.). La tabla 5.3 presenta los compuestos y sus concentraciones en el gas estándar.

Tabla 5.3.- Composición del gas estándar empleado.

Número	Compuesto	Peso Molecular	Concentración (ppm)
1	Etano	106.17	1.015
2	Propano	128.26	1.003
3	Propileno	100.20	1.016
4	Butano	114.23	1.007
5	Acetileno	86.18	1.006
6	Pentano	42.08	1.010
7	Hexano	72.15	1.007
8	Heptano	92.14	1.004
9	Benceno	78.11	1.007
10	Octano	58.12	1.011
11	Tolueno	26.04	0.9999
12	Nonano	30.07	1.014
13	o-Xileno	44.1	1.015

El funcionamiento correcto del sistema de análisis fue corroborado mediante la inyección de 23 muestras del estándar, determinándose la variación del tiempo de retención y de la concentración (referida al área integrada de los cromatogramas) para 13 compuestos. Los resultados correspondientes a benceno y tolueno se presentan en la tabla 5.4

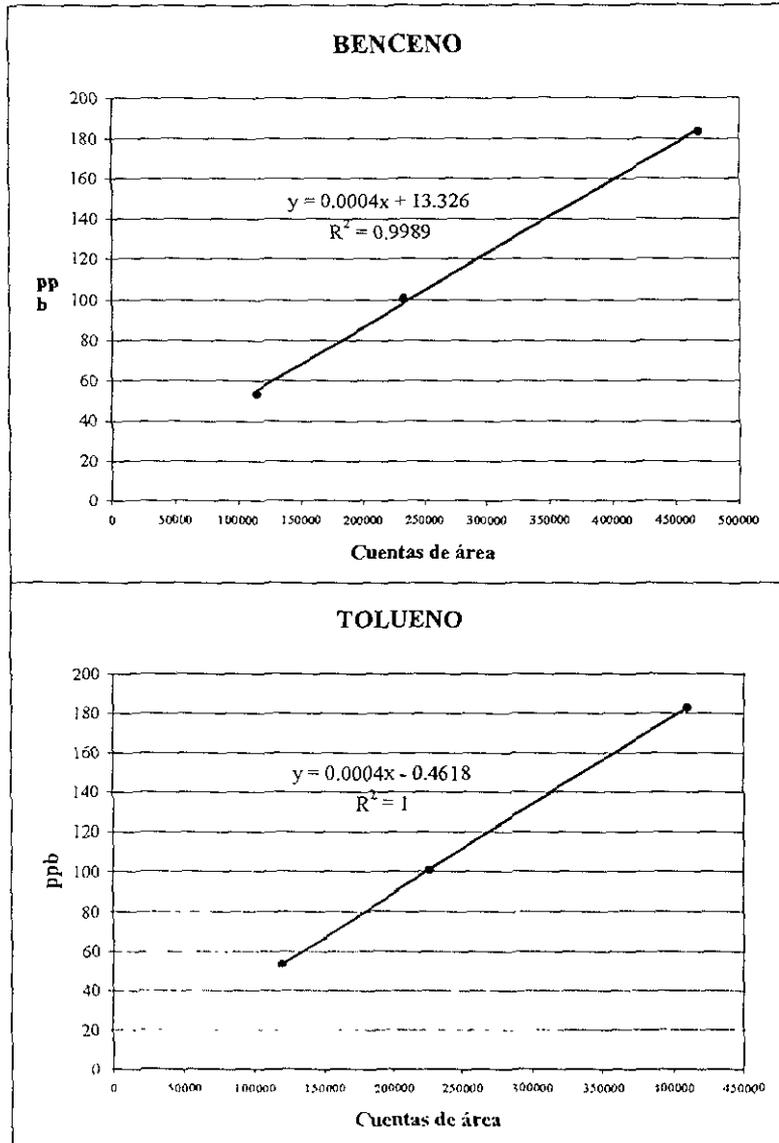
Tabla 5.4 - Promedio y desviación estándar en la determinación del tiempo de retención y área integrada de los cromatogramas

Variable	TR Benceno	CA Benceno	TR Tolueno	CA Tolueno
Promedio	27.6736	277252	32.4387	379219
Desviación estándar	0.01276	7363	0.01147	14986
Desviación estándar de la media	0.00055	320	0.00050	652

TR: tiempo de retención; CA: concentración referida al área integrada de los cromatogramas

Asimismo, la linealidad de la respuesta fue determinada mediante la calibración con tres puntos a partir de la dilución del estándar. Se emplearon 3 diluciones de 180 ml de nitrógeno con 10, 20, y 40 ml de estándar con una concentración de 1 ppm de benceno y tolueno dando excelentes coeficientes de correlación (Figura 5.3)

Figura 5.3.- Calibración del sistema de análisis de COVs mediante dilución del gas estándar.



Con el fin de tener una indicación cuantitativa de la calidad del resultado se hará referencia a la incertidumbre (Miranda 2000). La incertidumbre (ΔC_i) debido al método de análisis cromatográfico ha sido determinada experimentalmente por otros autores (Fujita et al 1994, y Mugica 1999)

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

donde, C_i es la concentración de la especie i

LMD es el límite mínimo de detección del análisis cromatográfico, que para el caso de benceno y tolueno fue de 0.1 ppb

La validación de resultados se llevó a cabo de la siguiente manera

a).- Se realizaron varias revisiones para evitar errores durante la transcripción de los datos a las hojas de cálculo.

b).- Se verificó la consistencia de los datos determinados en muestreos en duplicado o análisis en réplica.

c).- Se identificaron aquellos resultados para su verificación, corrección o remoción cuando sus valores presentaron diferencias significativas. Como es el caso de valores extremos que se pueden deber a errores en la medición.

d).- En caso de duda los análisis se repitieron. Cuando ésto no fue posible debido principalmente a la no conservación de la muestra, los resultados se invalidaron.

e).- Se generaron diversos archivos para constatar los análisis, desde los primeros resultados, hasta los definitivos ya validados.

Durante cada día o serie de muestreo para un sitio específico se tomó un duplicado, al cual se le realizó una réplica del análisis. Este sitio se fue cambiando cada serie de muestreo. A partir de la serie 14 a todas las muestras se les analizó dos veces.

De acuerdo a lo reportado por el Programa de Monitoreo de Contaminantes Atmosféricos Tóxicos en Ambientes Urbanos (UATMP), un indicador recomendado para la estimación de la precisión es el porcentaje de la diferencia relativa (PDR) entre los muestreos en duplicado y los análisis en réplica. La comparación de las concentraciones de los análisis en réplica caracteriza la precisión analítica (con qué precisión el laboratorio analiza las muestras ambientales), y la comparación de concentraciones de las muestras en duplicado caracteriza la precisión del muestreo y del análisis (qué tan precisas son las técnicas de muestreo en campo y las técnicas analíticas de laboratorio).

$$\text{PDR} = \frac{X_1 - X_2}{X} \times 100 \quad \text{donde: } X_1 \text{ es la concentración de la muestra}$$

X_2 es la concentración en la réplica o en el duplicado

X es el promedio aritmético de ambas concentraciones

En el estudio mencionado (EPA 1999), se encontró un PDR para duplicados de 39.7 % o menor, mientras que para réplicas fue de 43.5 %, considerándose resultados excelentes del orden del 20 % ó menores. Por lo anterior este indicador también se utilizó en la presente investigación.

5.3.- Realización de muestreos y análisis

En los tres sitios se realizaron muestreos tipo grab o instantáneos a la hora que se espera la mayor presencia de concentraciones de benceno en la atmósfera. De la revisión de algunos días del monitoreo continuo que lleva a cabo el CENICA en sus instalaciones se encontró que entre las 6 y las 10 de la mañana es cuando se presenta la mayor concentración de benceno y tolueno, por lo cual la hora de toma de muestra se estableció entre las 7 y 8 a m.

En las instalaciones del CCA, además de los muestreos instantáneos, también se realizaron muestreos integrados de 24 horas. En la figura 5.4 se presenta, tanto el muestreo instantáneo como el integrado de 24 horas llevados a cabo en la azotea del Centro de Ciencias de la Atmósfera. El muestreo integrado de 24 horas se llevó a cabo con un muestreador Weeding & Associates con controlador digital de tiempo.

En la figura 5.5 se observa el procedimiento para la toma de muestra en la gasolinería, realizándose el muestreo a una altura promedio de 1.60 metros y lo más cercano a la puerta del vehículo (nivel del cliente).

Figura 5.4.- Muestreo instantáneo con cánister, y muestreo integrado de 24 horas con muestreador programable en la azotea del CCA.



Figura 5.5.- Muestreo con cánister a nivel del cliente en la gasolinería.



La frecuencia de muestreo se diseñó para efectuarla cada 6 días, habiéndose iniciado la serie de muestreos el día jueves 12 de agosto. Se realizaron un total de 33 muestreos por sitio y en diferentes días de acuerdo al programa de muestreo presentado en la Tabla 5.5. Cada día de muestreo comprendió una serie de muestreos instantáneos abarcando la gasolinería (GAS), la unidad habitacional (UH), y el Centro de Ciencias de la Atmósfera (CCA). En este último sitio, además se realizó para cada serie un muestreo integrado de 24 horas.

Tabla 5.5.-Programa de muestreo de compuestos orgánicos volátiles.

Jueves	1 12 Agosto 99 GAS (RyD) UH CCA	8 23 Septiembre GAS UH (RyD) CCA		17 28 Septiembre GAS(R) UH (R) CCA (RyD)	24 23 Noviembre GAS (RyD) UH (R) CCA (R)	31 8 febrero GAS (R) UH (RyD) CCA (R)
Miércoles	2 18 Agosto GAS UH (RyD) CCA	9 29 Septiembre GAS UH CCA (RyD)		18 4 Octubre GAS (RyD) UH (R) CCA (R)	25 6 Diciembre GAS (R) UH (RyD) CCA (R)	32 14 febrero GAS (R) UH (R) CCA(RyD)
Martes	3 24 Agosto GAS UH CCA (RyD)	10 5 Octubre GAS (RyD) UH CCA		19 10 Octubre GAS (R) UH (RyD) CCA (R)	26 9 Enero 2001 GAS (R) UH (R) CCA (RyD)	33 20 febrero GAS (RyD) UH (R) CCA(R)
Lunes	4 30 Agosto GAS (RyD) UH CCA	11 11 Octubre GAS UH (RyD) CCA	13 10 Julio 2000 GAS UH(RyD) CCA	20 30 Octubre GAS (R) UH (R) CCA (RyD)	27 15 enero GAS (RyD) UH (R) CCA (R)	
Domingo	5 5 Septiembre GAS UH (RyD) CCA	12 14 Noviembre GAS UH CCA (RyD)	14 20 Agosto GAS (R) UH (R) CCA (RyD)	21 5 Noviembre GAS (RyD) UH (R) CCA (R)	28 21 Enero GAS (R) UH (RyD) CCA (R)	
Sábado	6 11 Septiembre GAS UH CCA (RyD)		15 9 septiembre GAS (RyD) UH (R) CCA (R)	22 11 Noviembre GAS (R) UH (RyD) CCA	29 27 Enero GAS (R) UH (R) CCA (RyD)	
Viernes	7 17 Septiembre GAS (RyD) UH CCA		16 22 Septiembre GAS(5s)(R) UH (RyD) CCA (R)	23 17 Noviembre GAS (R) UH (R) CCA (RyD)	30 2 febrero GAS (RyD) UH (R) CCA (R)	

GAS. Gasolinería, UH: Unidad Habitacional, CCA: Centro de Ciencias de la Atmósfera
R: Réplica, D: Duplicado

Considerando los tres sitios de muestreo, el muestreo integrado en el CCA, y el muestreo en duplicado, cada serie de muestreo constó de 5 muestreos. Al percatarse de la complejidad y variabilidad de la distribución de emisiones de COVs en la gasolinería, y con el fin de tener un mayor número de puntos de muestreo en este sitio, se realizaron 2 series de muestreos tomando en cuenta 5 puntos (cliente, que es el que rutinariamente se viene realizando; despachador; lado norte, lado sur, y al centro de la gasolinería). En la figura 5.6 se presenta el muestreo en la gasolinería en dos puntos: cliente y despachador.

Figura 5.6.- Muestreo con cánister en dos puntos de la gasolinería, a nivel del cliente y a nivel del despachador.



Después de realizar los muestreos los cánisters fueron transportados al CENICA para su análisis, manteniendo un tiempo entre el muestreo y el análisis no mayor a 15 días.

Como ya se mencionó el sistema de análisis funciona de manera continua, tomando una muestra de aire ambiente cada hora (que es el tiempo de duración de la corrida en el cromatógrafo), para ser analizada inmediatamente. Sin embargo también se requiere utilizar y estabilizar el mismo sistema de análisis para la evaluación de muestras colectadas en cánisters.

Una vez estabilizado el sistema de análisis para la determinación de muestras en cánisters y conforme a la planeación del proyecto, se requirió del análisis de 6 muestras cada 6 días, así como la limpieza de los cánisters y el análisis para la verificación de la misma. Lo anterior ocupa un tiempo aproximado 18 horas de trabajo del sistema de análisis de COVs, por lo cual fue necesaria la coordinación adecuada con el personal del CENICA para interferir al mínimo la operación del sistema continuo de análisis de COVs, así como con los proyectos comprometidos por esta institución. Al final del estudio, se realizaron 33 series de muestreo, comprendiendo el periodo del 12 de agosto al 14 de noviembre de 1999, y del 10 de julio del año 2000 al 20 de febrero del 2001.

El sistema de análisis se presenta en la figura 5.7, mientras que en la figura 5.8 se muestra el sistema de limpieza.

Figura 5.7.- Sistema de análisis de COVs del CENICA, que consta de controlador de humedad, trampa de concentración por adsorción, cromatógrafo de gases con detector de ionización de flama, e integrador.

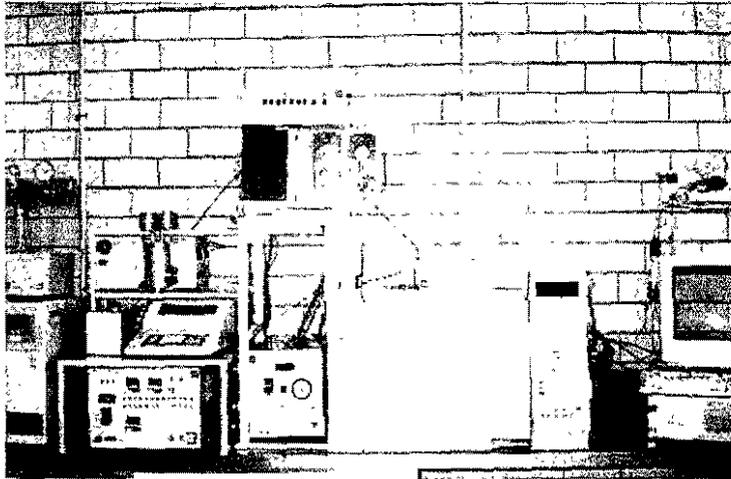


Figura 5.8.- Sistema de limpieza de cánisters del CENICA, que consta de bomba de alto vacío, nitrógeno humidificado para presurización, reostatos, mantillas de calentamiento, y conexión para la limpieza de 4 cánisters simultáneamente.



Con la experiencia de los primeros meses de trabajo conjunto se logró optimizar los tiempos entre muestreo y análisis además de conocer con mayor precisión la capacidad límite de análisis de muestras y de esta manera programar nuevas campañas de muestreo en un futuro. Además, en el segundo semestre del año 2000 entró en operación el automuestreador que tiene la capacidad de analizar 9 cánisters secuencialmente, y con lo cual se optimizó la realización de los análisis.

6.- RESULTADOS OBTENIDOS

6.1.- Número de muestras obtenidas.

En la tabla 6.1 se presentan el número de muestras (que corresponde al número de días muestreados o series de muestreo), réplicas y duplicados para los diferentes sitios y tipos de muestreo.

Tabla 6.1 .- Número de muestras, réplicas y duplicados.

Sitio	No. de días	No. de réplicas	No. de duplicados	Total
CCAI	26	17	0	43
CCA	33	31	11	75
UH	33	31	11	75
GAS	33	31	11	75
TOTAL	123	110	33	268

6.2.- Concentraciones de benceno y tolueno en la atmósfera.

Se realizaron 33 series de muestreo, comprendiendo el periodo del 12 de agosto al 14 de noviembre de 1999, y del 10 de julio del año 2000 al 20 de febrero del 2001. Los resultados referentes a las concentraciones de benceno y tolueno en la atmósfera se presentan para cada una de las series de muestreo de la figura 6.1. Por ser diferentes los órdenes de magnitud de las concentraciones de benceno y tolueno en la atmósfera, dependiendo del sitio de muestreo, la figura 6.1 aparece en escala logarítmica con el propósito de que todas las gráficas presenten los mismos límites inferior y superior.

En el Anexo 1 se muestran a manera de ejemplo, los cromatogramas correspondientes a la última serie de muestreo (Número 33) completa consistente en: estándar, blanco, 4 muestras (GAS, CCA, CCAI y UH), réplicas para cada una de las muestras y un duplicado que en este caso correspondió a GAS

Figura 6.1.- Concentraciones de benceno y tolueno en la atmósfera para cada una de las series de muestreo.

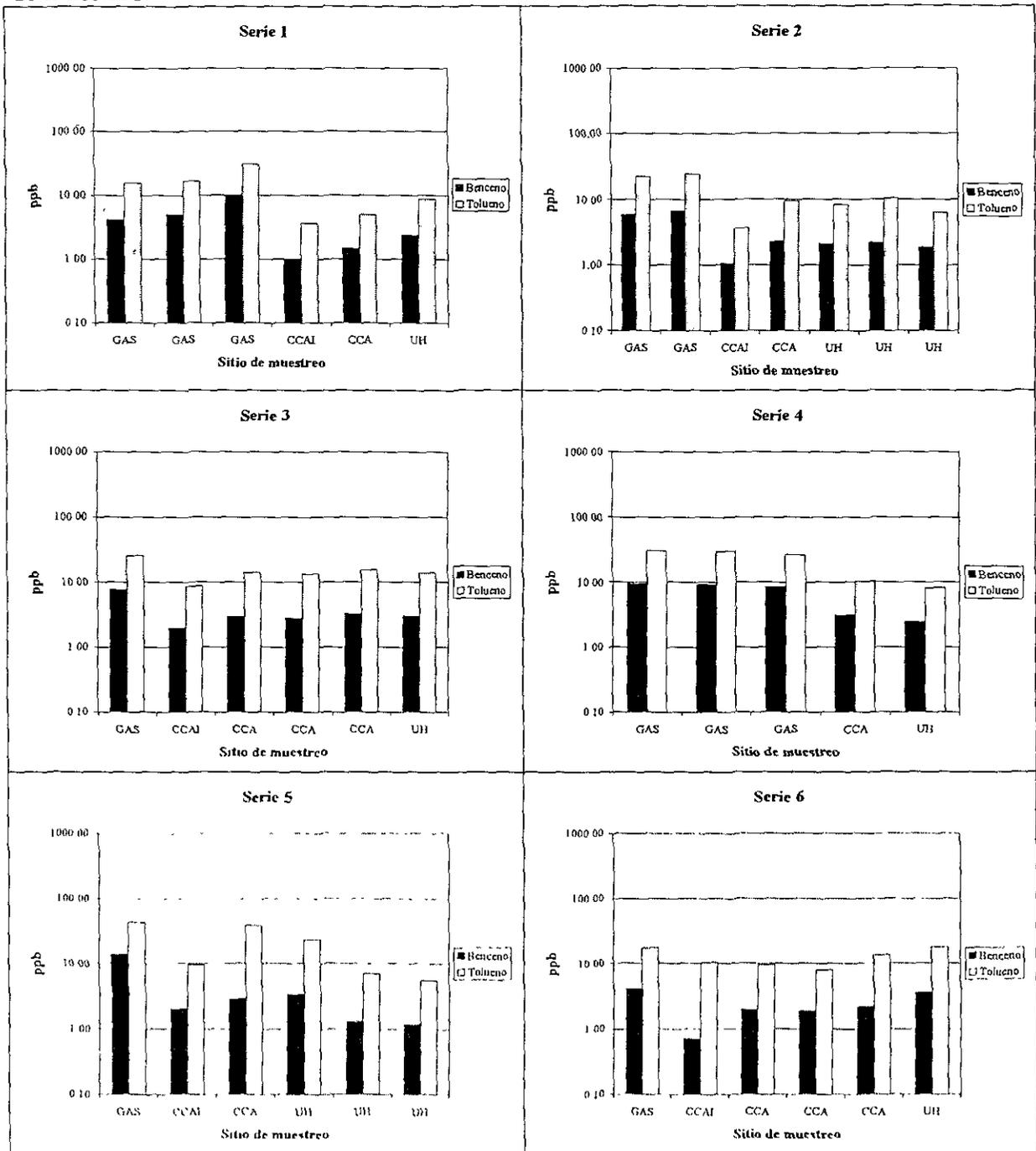


Figura 6.1.- Concentraciones de benceno y tolueno en la atmósfera para cada una de las series de muestreo (Continuación).

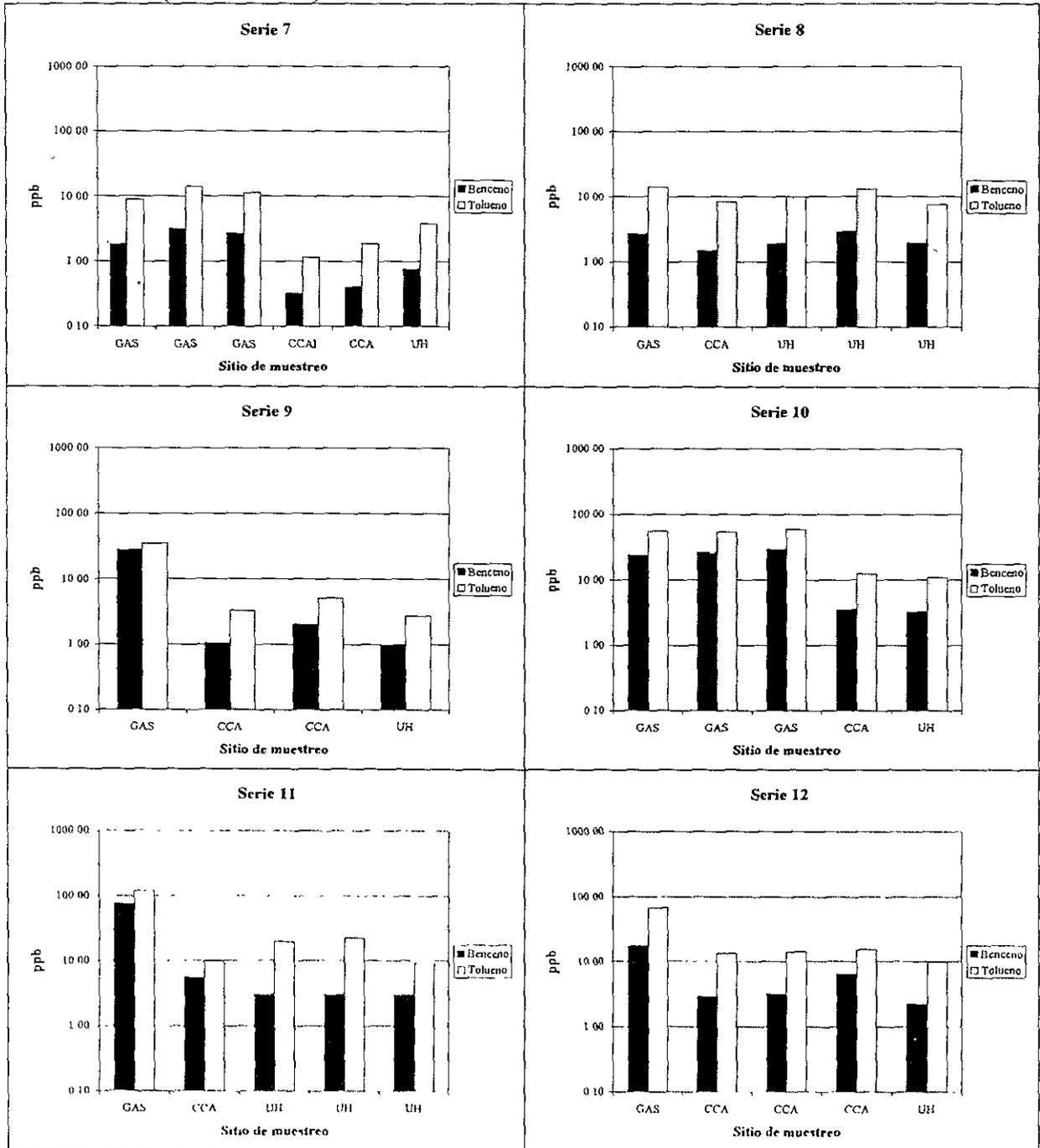


Figura 6.1.- Concentraciones de benceno y tolueno en la atmósfera para cada una de las series de muestreo. (Continuación).

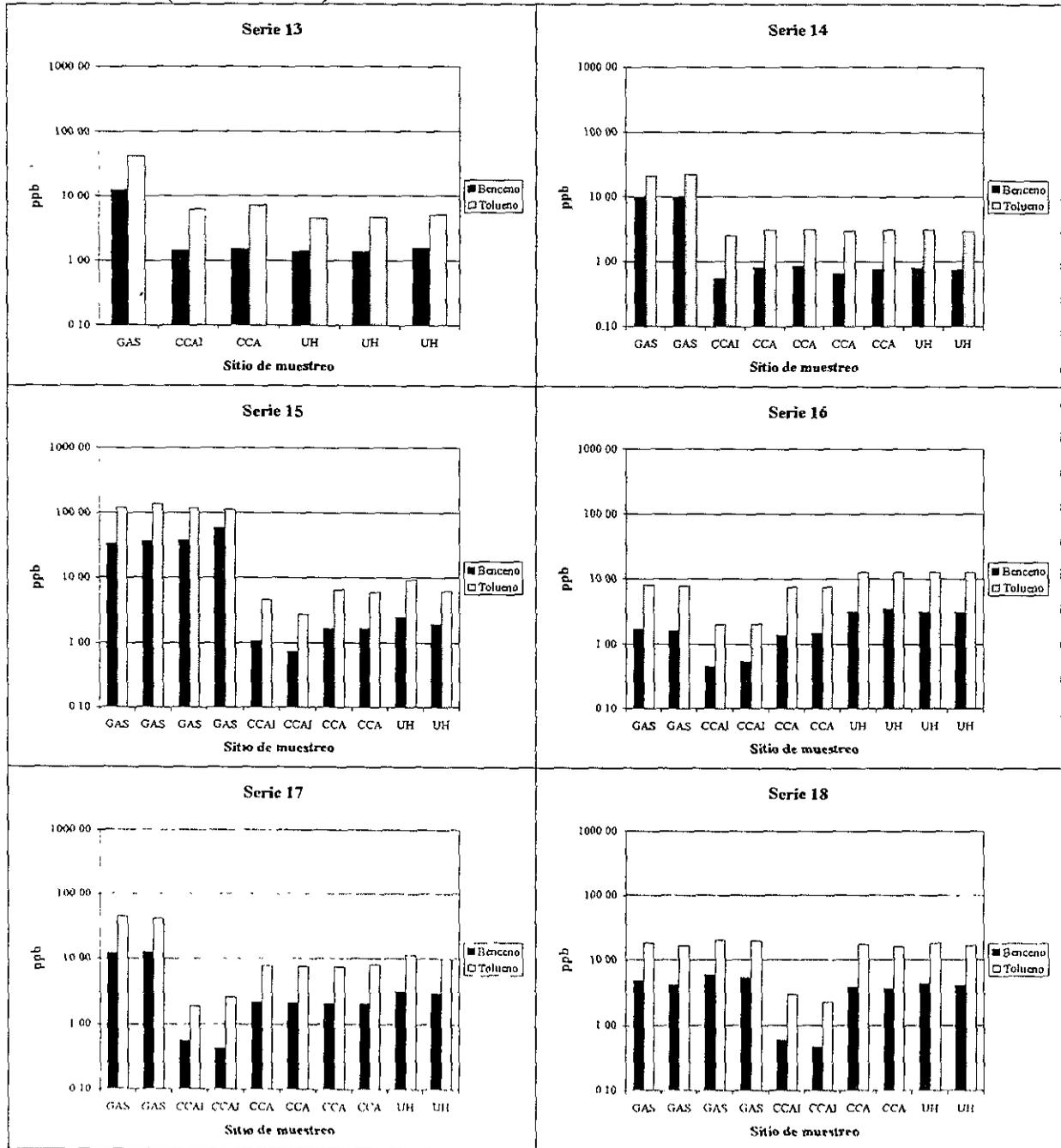


Figura 6.1.- Concentraciones de benceno y tolueno en la atmósfera para cada una de las series de muestreo. (Continuación).

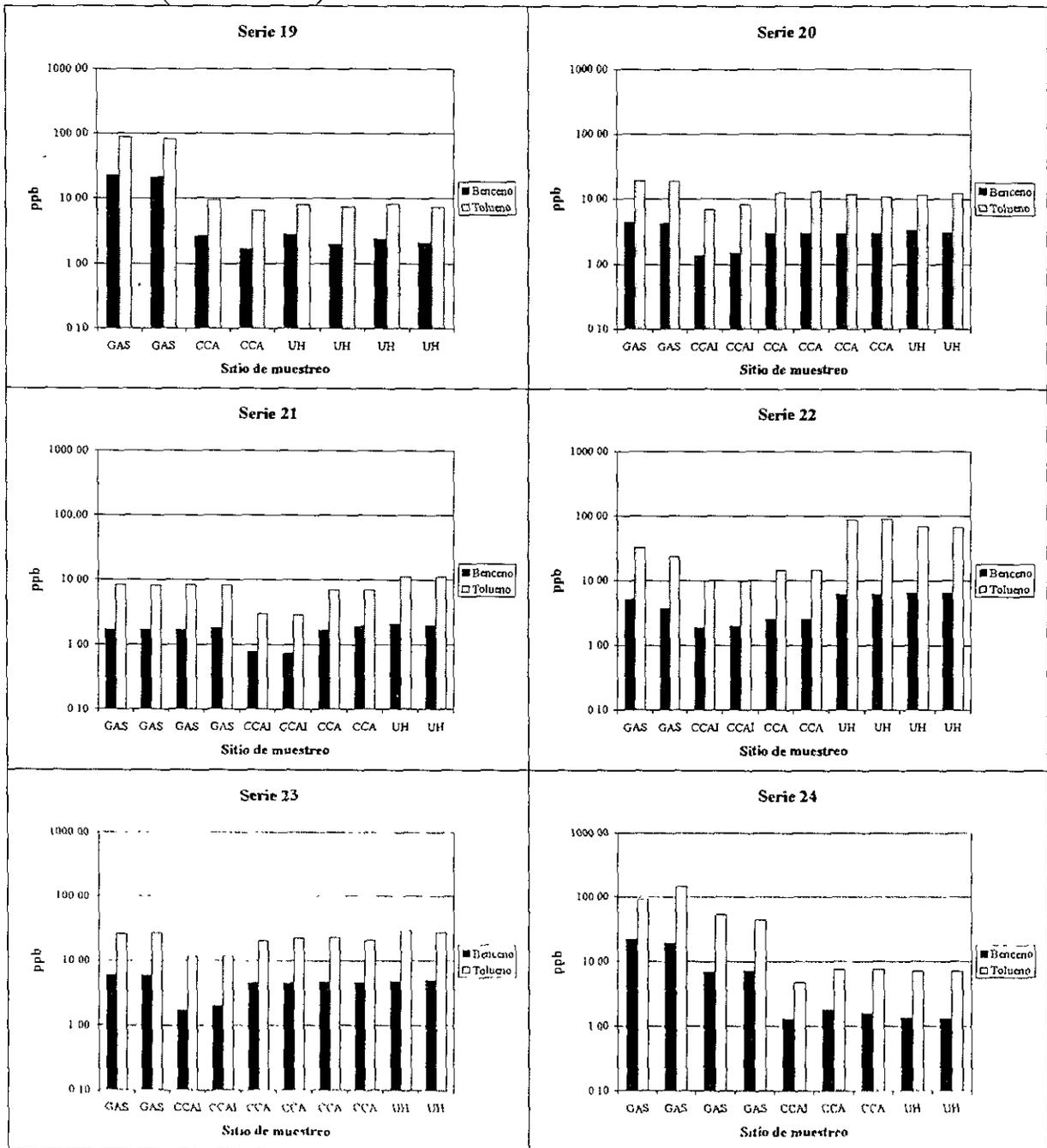


Figura 6.1.- Concentraciones de benceno y tolueno en la atmósfera para cada una de las series de muestreo. (Continuación).

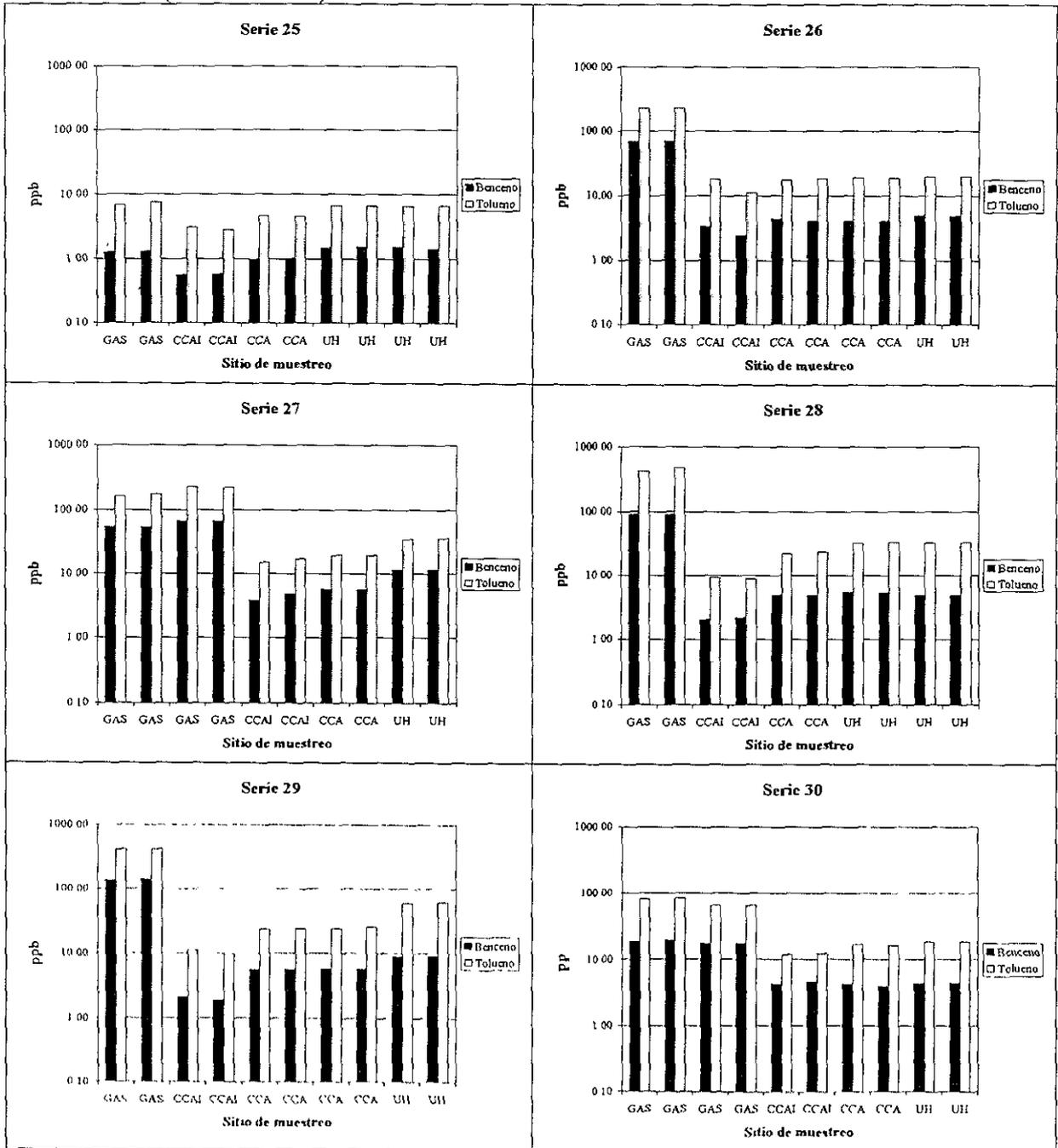
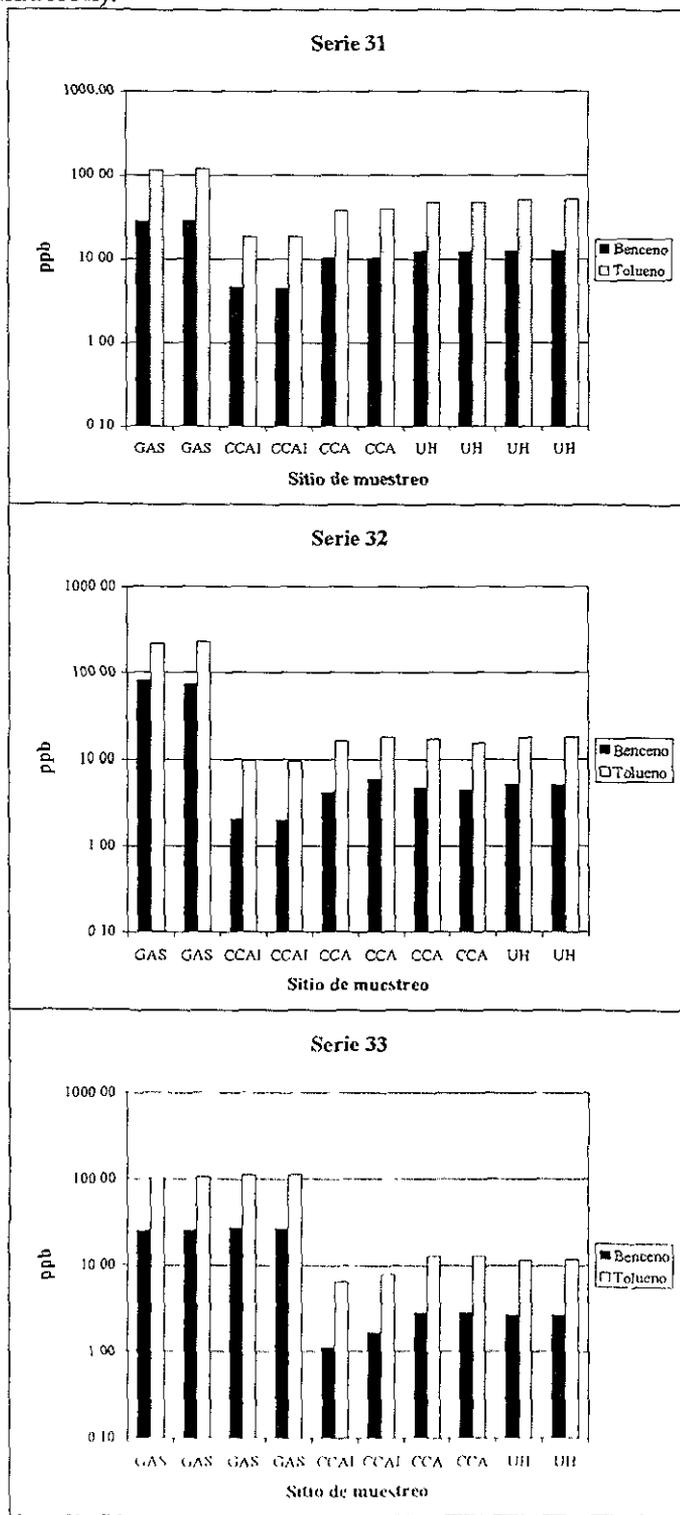


Figura 6.1.- Concentraciones de benceno y tolueno en la atmósfera para cada una de las series de muestreo. (Continuación).



6.3.- Condiciones Meteorológicas.

La concentración de los contaminantes en la atmósfera, va a estar influenciada por las condiciones meteorológicas del lugar, por lo cual es necesario considerarlas en estudios sobre contaminación atmosférica. La SCA-CCA lleva a cabo de manera continua la determinación de variables meteorológicas como: temperatura ambiente, humedad relativa, velocidad y dirección del viento, y precipitación. Los registros se realizan durante periodos de 15 ó 30 minutos. La información para las variables mencionadas fue procesada (promedio de 7 a 9 a.m.) para los días de muestreo y se presentan en la tabla 6.2.

Tabla 6.2.- Condiciones meteorológicas durante los días de muestreo.

Serie de Muestreo	Temperatura Ambiente (K)	Humedad Relativa	Velocidad del Viento (m/s)	Dirección del Viento	Precipitación (mm)
1	286	98,3	0,68	NW(315)	0
2	285,6	94,8	1,41	NW(315)	0
3	285,7	98,9	0,09	SW(225)	0
4	286,2	98	0,13	NE(45)	0
5	286,1	98,8	0,1	SE(125)	0
6	281,7	89	0,43	N(360)	0
7	284,9	92,3	0,48	NW(315)	0
8	283,4	91,6	0,13	NE(45)	0
9	286,1	89,3	1,26	N(360)	0,11
10	284,8	100	1,03	NNW(337)	0,89
11	284,7	96,1	1,33	NW(315)	0
12	279,9	89,8	0,04	NNW(337)	0,22
13	285,7	89	1,24	N(360)	0,2
14	286	89,8	0,7	WNW(292)	0
15	285,5	81,8	0,08	W(270)	0
16	286,2	97,6	0,32	WSW(247)	0,2
17	284,6	91	0,5	WNW(292)	0
18	283,9	88,4	0,08	W(270)	0
19	282,9	91,4	0,4	NNW(337)	0
20	282,8	68	0,08	SW(225)	0
21	283,2	92,4	0,24	NW(315)	0
22	283,6	75,8	0,08	SW(225)	0
23	284,4	86,4	0	NW(315)	0
24	282,6	89,4	0,08	SW(225)	0
25	279	96,6	0	ENE(67)	0
26	282,3	84,8	0,08	W(270)	0
27	280,1	72,2	0,08	WSW(247)	0
28	277,9	77,2	0	SSW(202)	0
29	278	68,4	0,08	W(270)	0
30	280,9	78,2	0,08	S(180)	0
31	280,6	79,2	0	SW(225)	0
32	282	67,4	0,08	WSW(247)	0
33	282,9	78,2	0,08	NNW(337)	0

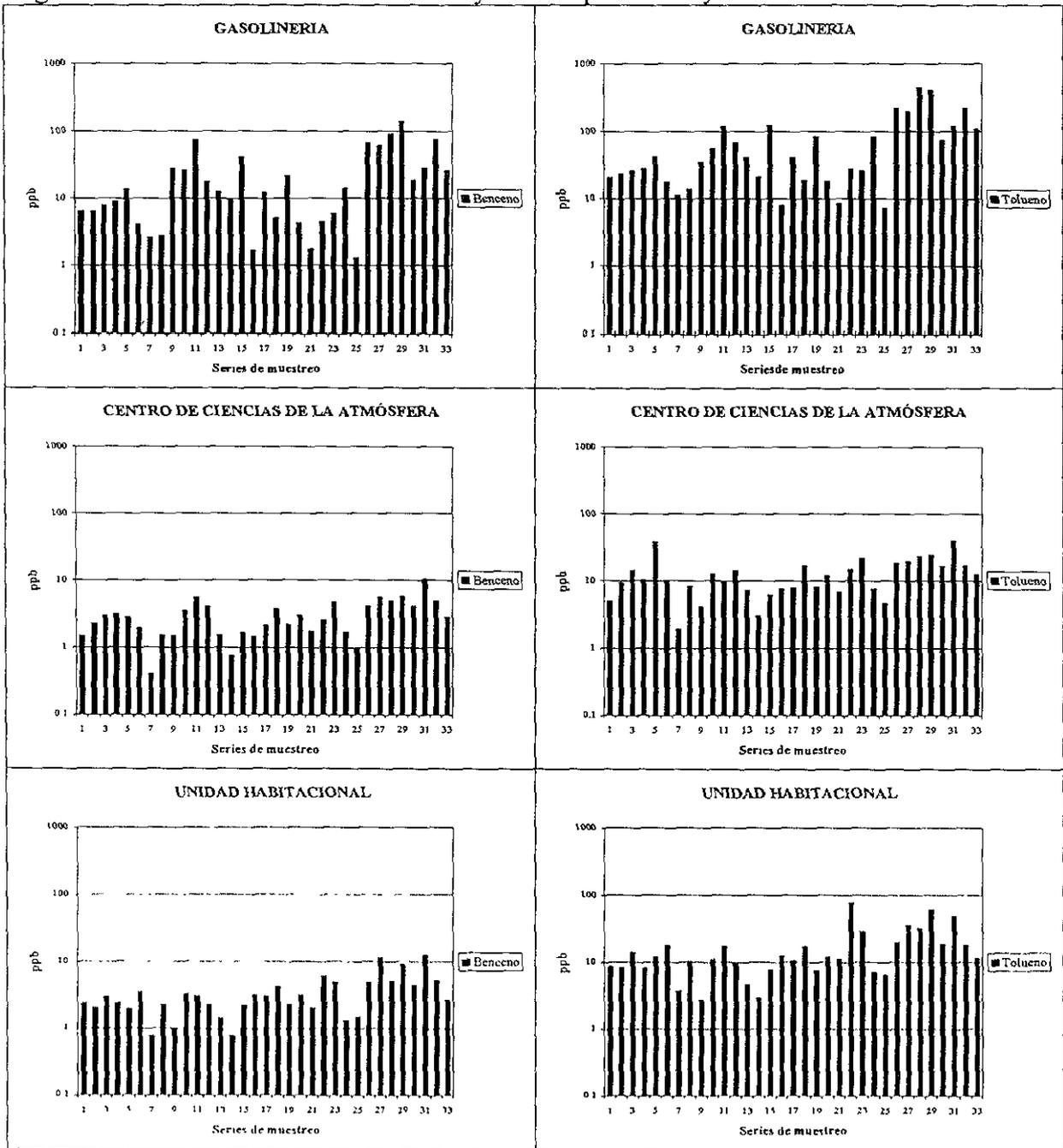
7.- EVALUACIÓN DE RESULTADOS

7.1.- Niveles de benceno en la atmósfera.

Las concentraciones encontradas de benceno en la atmósfera para los sitios CCA y UH representan niveles similares en comparación con los encontrados en otras ciudades del mundo. Sin embargo los valores encontrados en la gasolinería sí están muy elevados, existiendo un alto riesgo para las personas que trabajan en este lugar (despachadores) y en menor medida para las personas que acuden a cargar combustible. Es importante señalar que en otras ciudades los niveles de control en las estaciones de servicio son estrictos, y en algunos casos ya son automatizadas, es decir no hay despachadores, o solamente hay personal encargado cuya exposición a COVs es mínima. Existe una estrecha relación entre los niveles de benceno con los de tolueno en la atmósfera por provenir de las mismas fuentes de emisión, como son: el escape de los vehículos y las emisiones evaporativas, tanto de los vehículos como de la gasolinería (estación de servicio). Por lo anterior el análisis de resultados considerará ambos compuestos.

Las concentraciones de benceno y tolueno resultantes de los muestreos instantáneos, por serie y sitio de muestreo, se presentan en la figura 7.1. Para cada día o serie de muestreo aparece un dato, que en el caso de presentarse réplica y/o duplicado, el resultado final corresponde al promedio de éstos. Por ser diferentes los órdenes de magnitud de las concentraciones de benceno y tolueno en la atmósfera dependiendo del sitio de muestreo, la figura 7.1 aparece en escala logarítmica con el propósito de que todas las gráficas presenten los mismos límites inferior y superior.

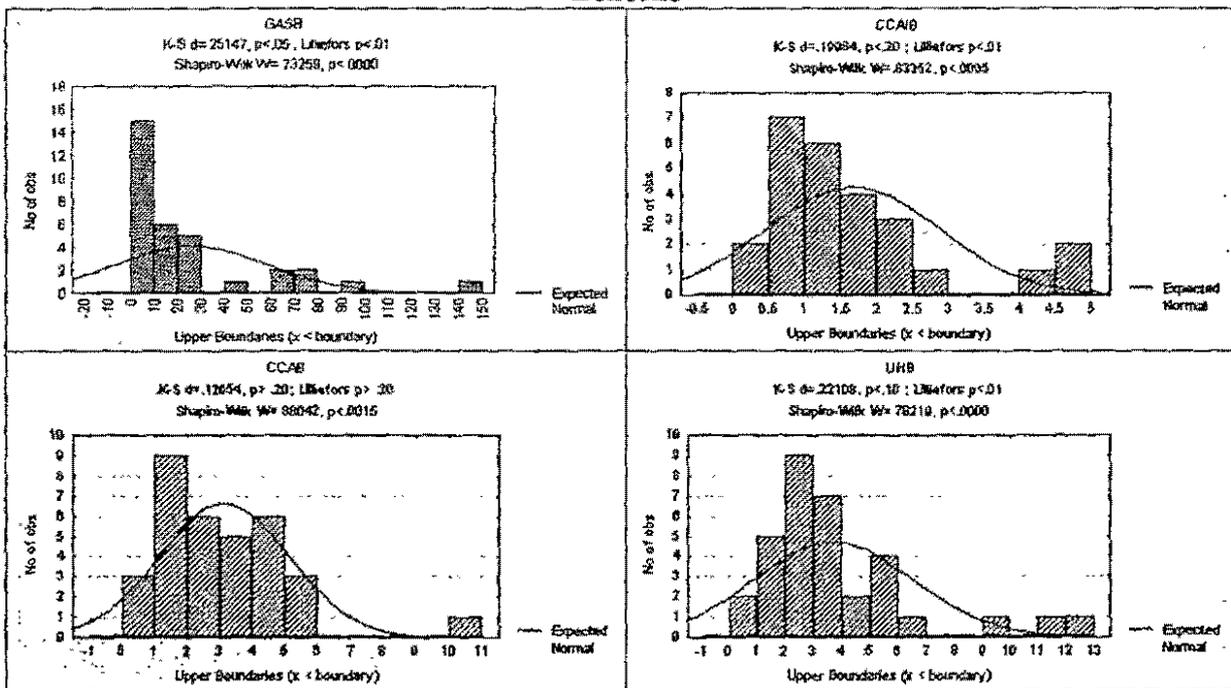
Figura 7.1.- Concentraciones de benceno y tolueno por series y sitios de muestreo



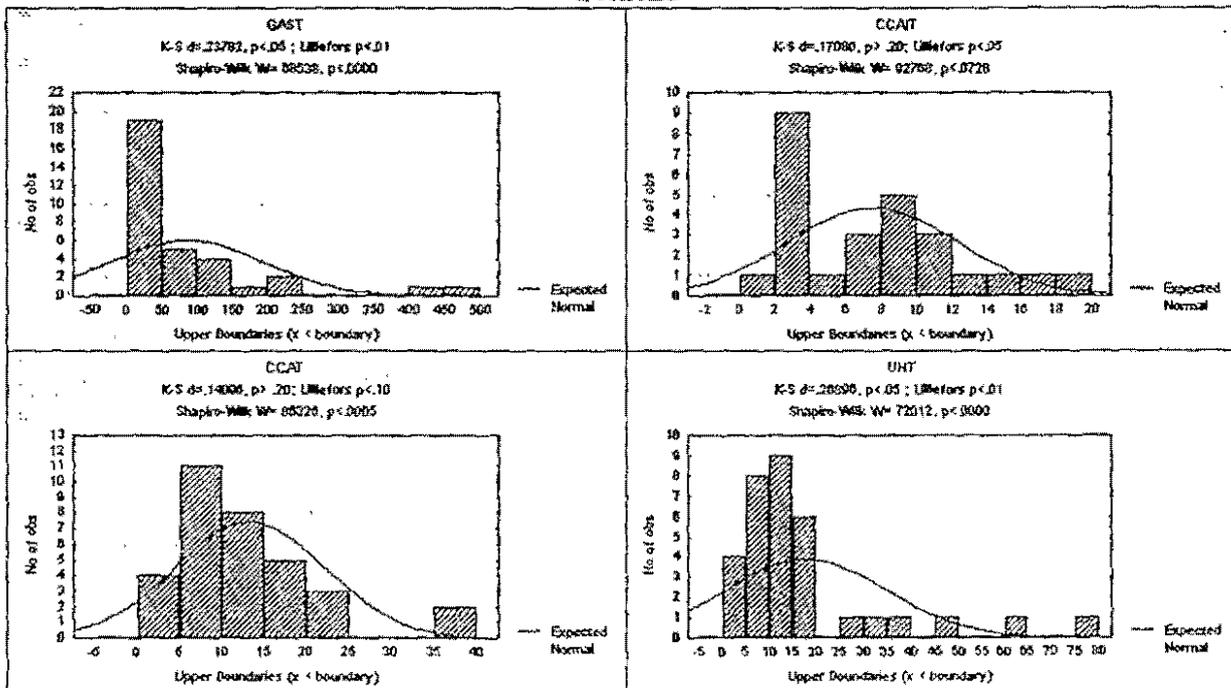
Las concentraciones obtenidas de benceno y tolueno fueron analizadas estadísticamente para cada sitio de muestreo, obteniéndose los histogramas, media, mediana, y desviación estándar (Figura 7.2).

Figura 7.2.- Histogramas de las concentraciones de benceno y tolueno por sitio de muestreo

Benceno



Tolueno



El resultado de las concentraciones promedio durante el total de las series de muestreo se presenta para cada sitio de muestreo en la tabla 7.1.

Tabla 7.1.- Concentraciones promedio durante el total de muestreos.

Sitios de muestreo	Benceno (ppb)	Tolueno (ppb)
CCAI (24 hrs)	1.66 ± 0.05	7.50 ± 0.18
CCA	3.11 ± 0.06	13.19 ± 0.27
UH	3.67 ± 0.08	17.63 ± 0.52
GAS	25.83 ± 0.98	84.87 ± 3.30

En Japón y el Reino Unido existe norma de calidad del aire para benceno (1 ppb promedio anual), obteniéndose a partir de muestreos de 24 horas. Por lo tanto el único valor que puede compararse con dicha norma es el promedio de las concentraciones de benceno producto del muestreo integrado de 24 horas presentado en la tabla 7.1 (1.66 ppb), lo cual indica estar por arriba de lo recomendado, aún en un lugar alejado de avenidas de intenso tráfico vehicular.

7.2.- Relación tolueno/benceno

La relación tolueno/benceno es un indicador de las posibles fuentes de estos compuestos, debido a que existen relaciones características de COVs específicas para cada fuente también denominadas huellas (Scheff *et al* 1989, Fujita *et al* 1994, Múgica 1999). Además, cuando se cuenta con información durante bastante tiempo y en el cual se hubiese aplicado alguna estrategia de control, esta relación también es un indicador de la efectividad de la estrategias de control. Esto ha sido implementado en los Estados Unidos para el uso de gasolinas reformuladas (Holliday y Park, 1997; Main *et al* 1998a y b). La relación tolueno/benceno obtenida en este estudio se presenta en la tabla 7.2.

Tabla 7.2.- Relación tolueno/benceno en los diferentes sitios de muestreo.

Sitios de muestreo	tolueno/benceno
CCAI (24 hrs))	4.75 ± 0.07
CCA	4.30 ± 0.04
UH	4.81 ± 0.07
GAS	3.89 ± 0.04

7.3.- Correlación entre la concentración de benceno y tolueno en la atmósfera con condiciones meteorológicas.

Con el propósito de determinar el efecto de la temperatura ambiente, humedad relativa, velocidad y dirección del viento, y precipitación, sobre la concentración de benceno en el aire ambiente, dicha concentración fue correlacionada con cada una de las condiciones meteorológicas. En las figuras 7.3 a la 7.7, se presentan las correlaciones

Figura.7.3- Correlación entre la concentración de benceno y tolueno con la temperatura.

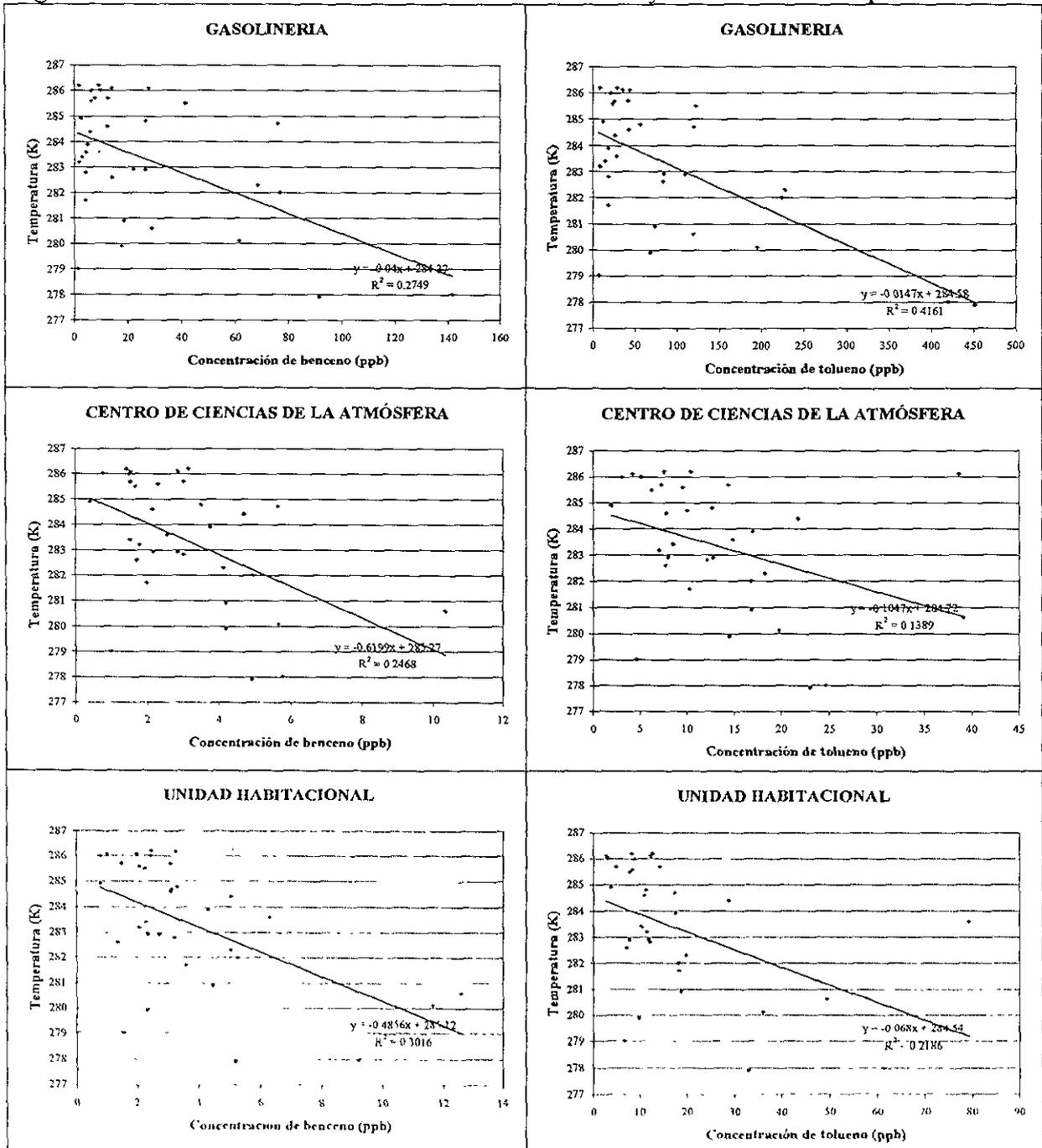


Figura 7.4.- Correlación entre la concentración de benceno y tolueno con la humedad relativa.

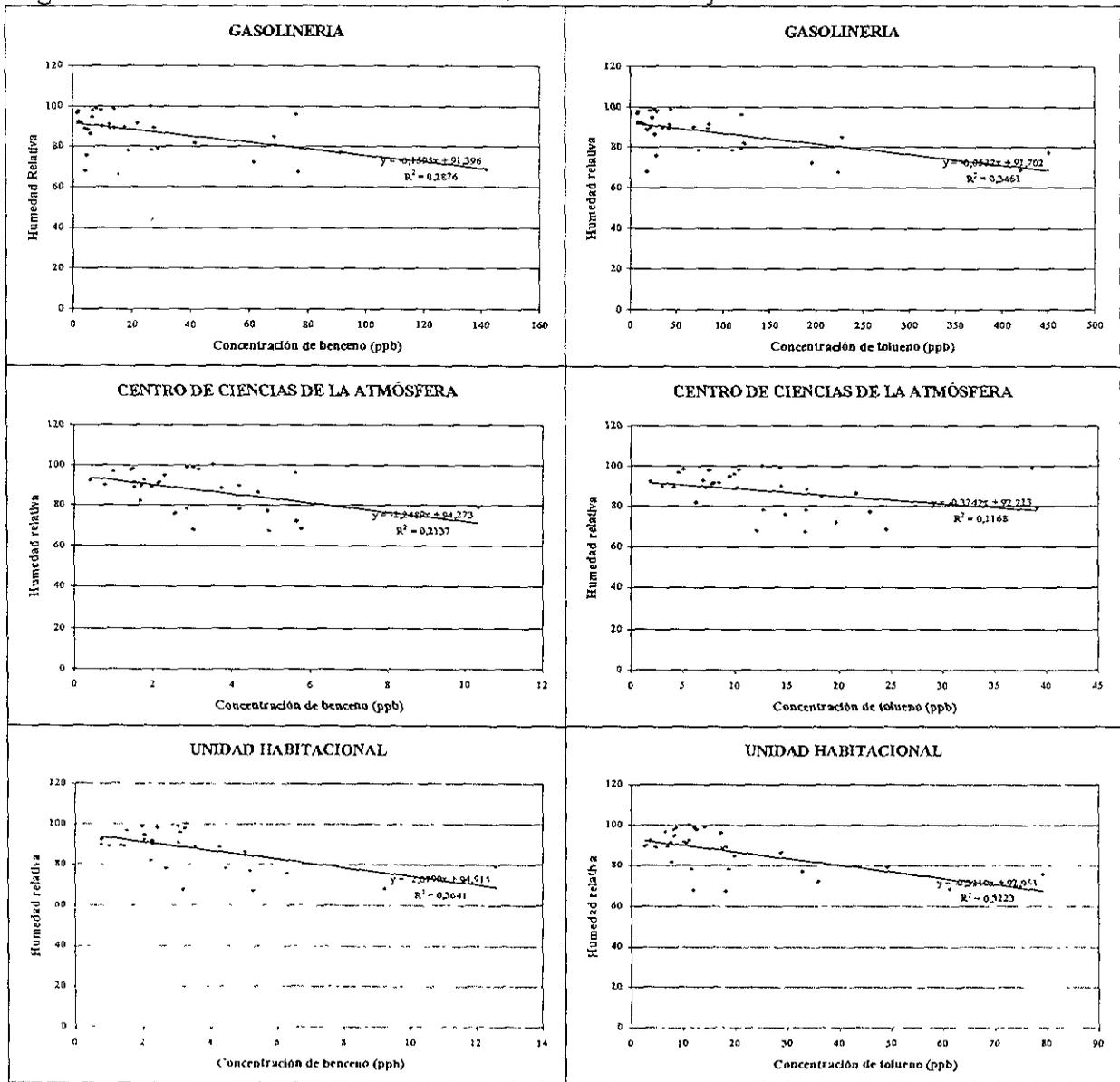


Figura 7.5.- Correlación entre la concentración de benceno y tolueno con la velocidad del viento.

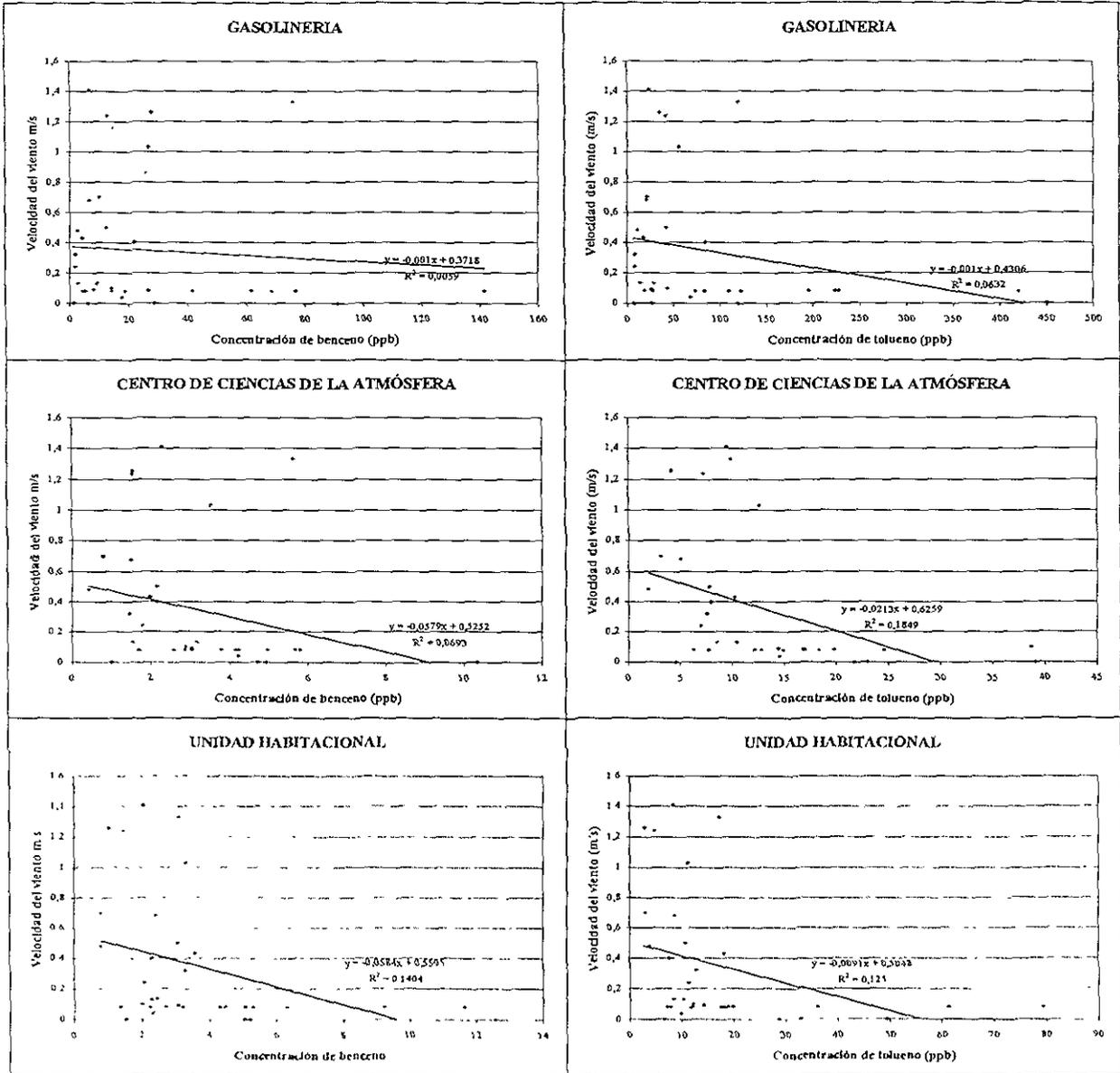


Figura 7.6.- Correlación entre la concentración de benceno y tolueno con la dirección del viento.

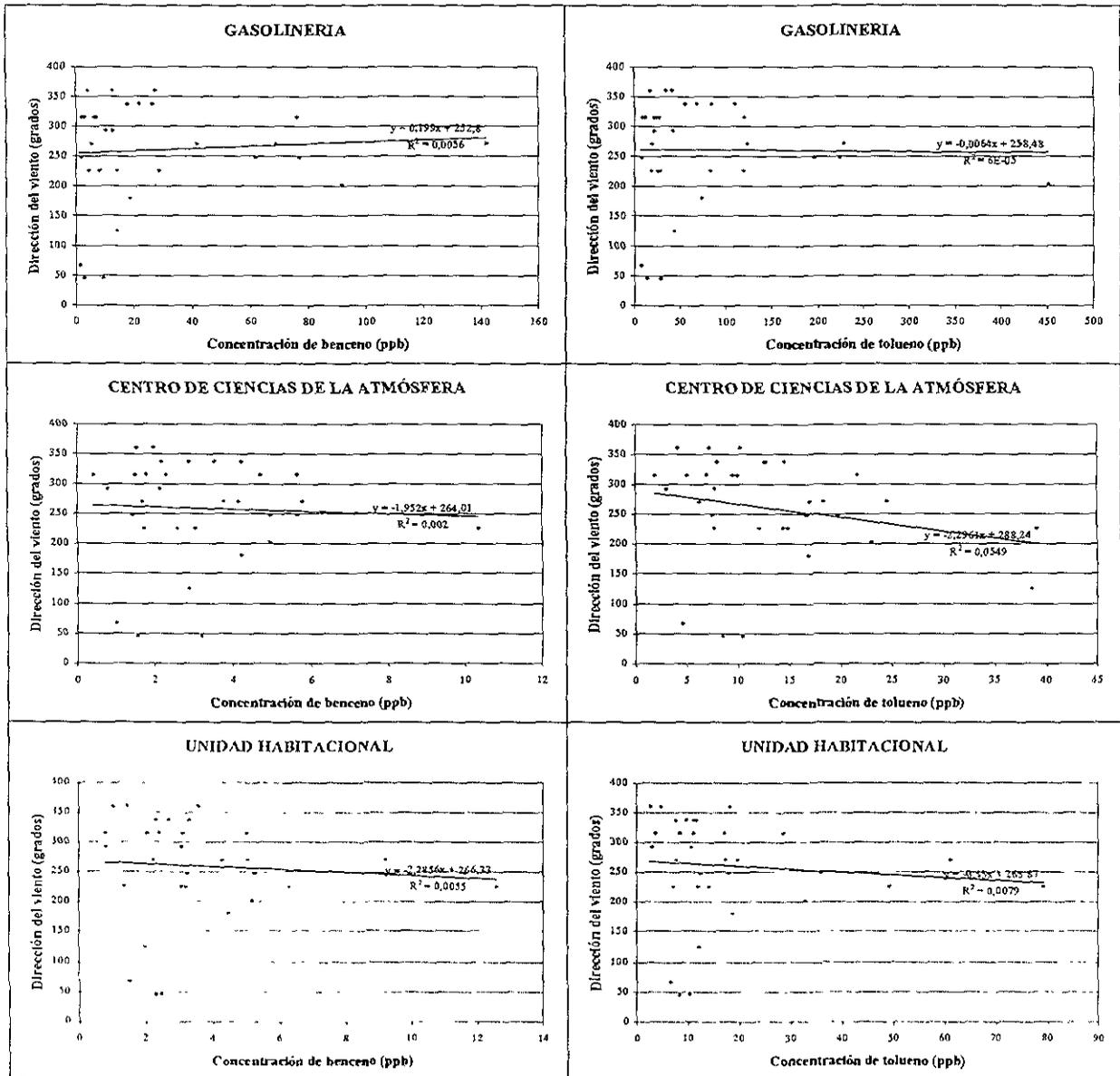
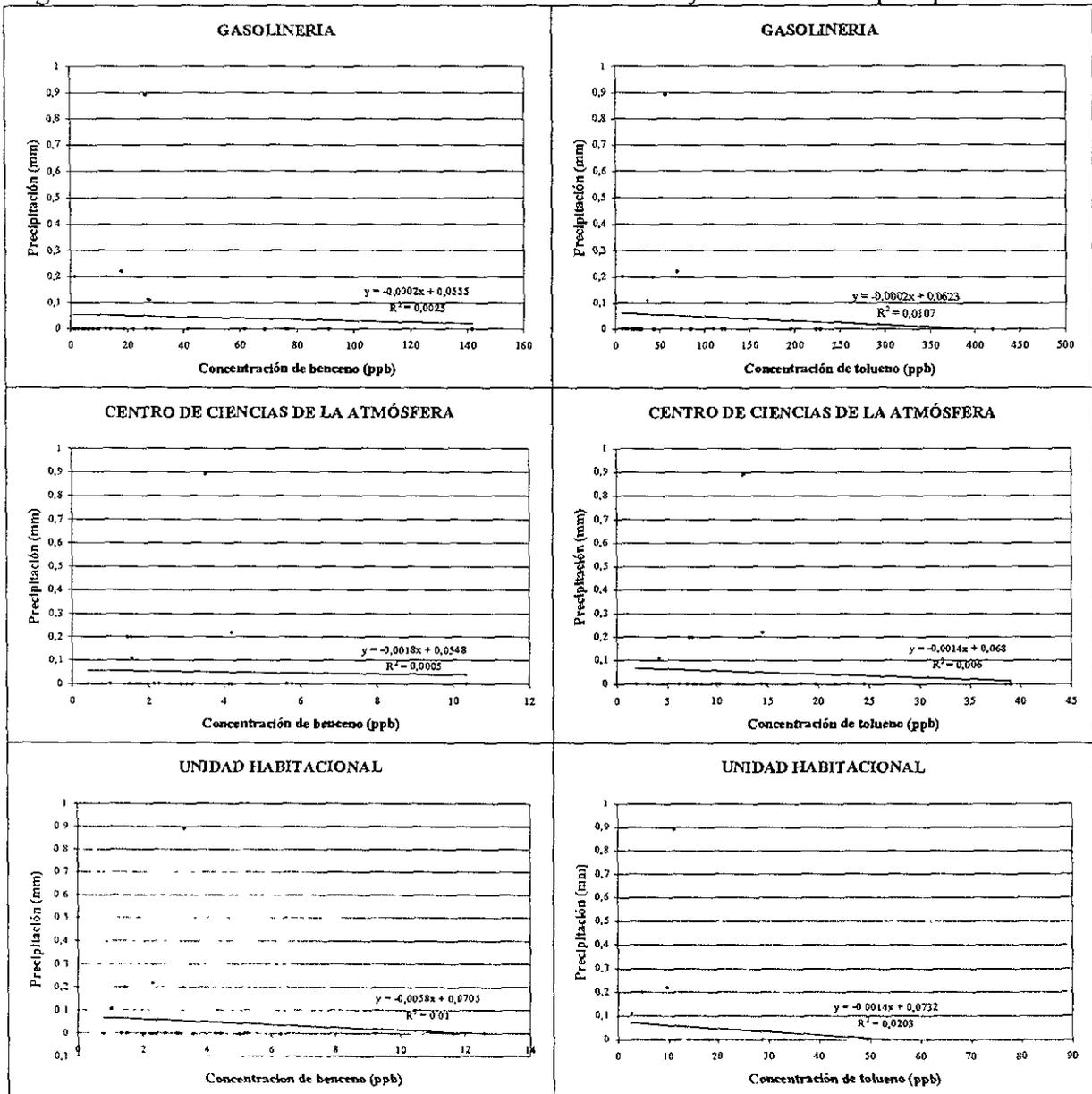


Figura 7.7.- Correlación entre la concentración de benceno y tolueno con la precipitación.



7.4.- Precisión del método de muestreo y análisis aplicado.

La precisión de los resultados se obtuvo mediante la realización de muestreos en duplicado y análisis en réplica. El porcentaje de las diferencias relativas de estas concentraciones para el caso de benceno en la atmósfera se presentan en la tabla 7.3.

Tabla 7.3.- Porcentaje relativo de las diferencias de concentraciones de benceno.

Sitio de muestreo	% Réplicas	% Duplicados
GAS	7.6	24.1
CCAI(24 hrs)	17.8	-
CCA	10.3	14.5
UH	6.6	12.5

7.5.- Variación de las concentraciones de benceno y tolueno en la atmósfera con respecto a los sitios de muestreo.

En la tabla 7.1 se presentaron los valores de concentración promedio para benceno y tolueno determinados durante toda la campaña de muestreo. Los resultados obtenidos en el CCA presentan valores ligeramente menores a los de la unidad habitacional (3.11 y 3.67 ppb para benceno; y 13.19 y 17.63 ppb para tolueno), mientras que los niveles obtenidos en la gasolinería son mucho mayores (25.83 ppb para benceno, y 84.87 ppb para tolueno)

A las concentraciones encontradas de benceno y tolueno se les aplicó el análisis de variancia para determinar si existe o no diferencia significativa entre los sitios de muestreo. Los datos empleados fueron los 33 valores de concentración obtenidos para cada sitio de muestreo mediante los muestreos instantáneos ya presentados en la figura 7.1, en donde se observa que la distribución no es normal (prueba de Kolmogorov Smirnov). Se aplicó la prueba de Wilcoxon que compara todos los pares de sitios posibles, resultando que sí hay diferencia significativa entre GAS y CCA, así como entre GAS y UH, mientras que entre CCA y UH no hay diferencia al 95 % de confianza.

7.6.- Variación de las concentraciones de benceno y tolueno en la atmósfera con respecto a los días de la semana.

Las concentraciones promedio de benceno y tolueno por sitio de muestreo y para los diferentes días de la semana son presentadas en las tablas 7.4 y 7.5 respectivamente.

Tabla 7.4.- Concentraciones promedio (ppb) de benceno por sitio de muestreo para los diferentes días de la semana.

Sitio	Lunes	Martes	Miércoles	Jueves	Viernes	Sábado	Domingo
CCAI	2.42	2.09	1.06	1.83	1.80	1.39	1.35
CCA	3.80	3.13	2.70	3.44	2.69	3.00	2.91
UH	4.37	3.28	2.83	4.34	3.38	5.33	2.46
GAS	32.73	30.34	23.44	12.91	7.23	47.96	26.89

Tabla 7.5 - Concentraciones promedio (ppb) de tolueno por sitio de muestreo para los diferentes días de la semana.

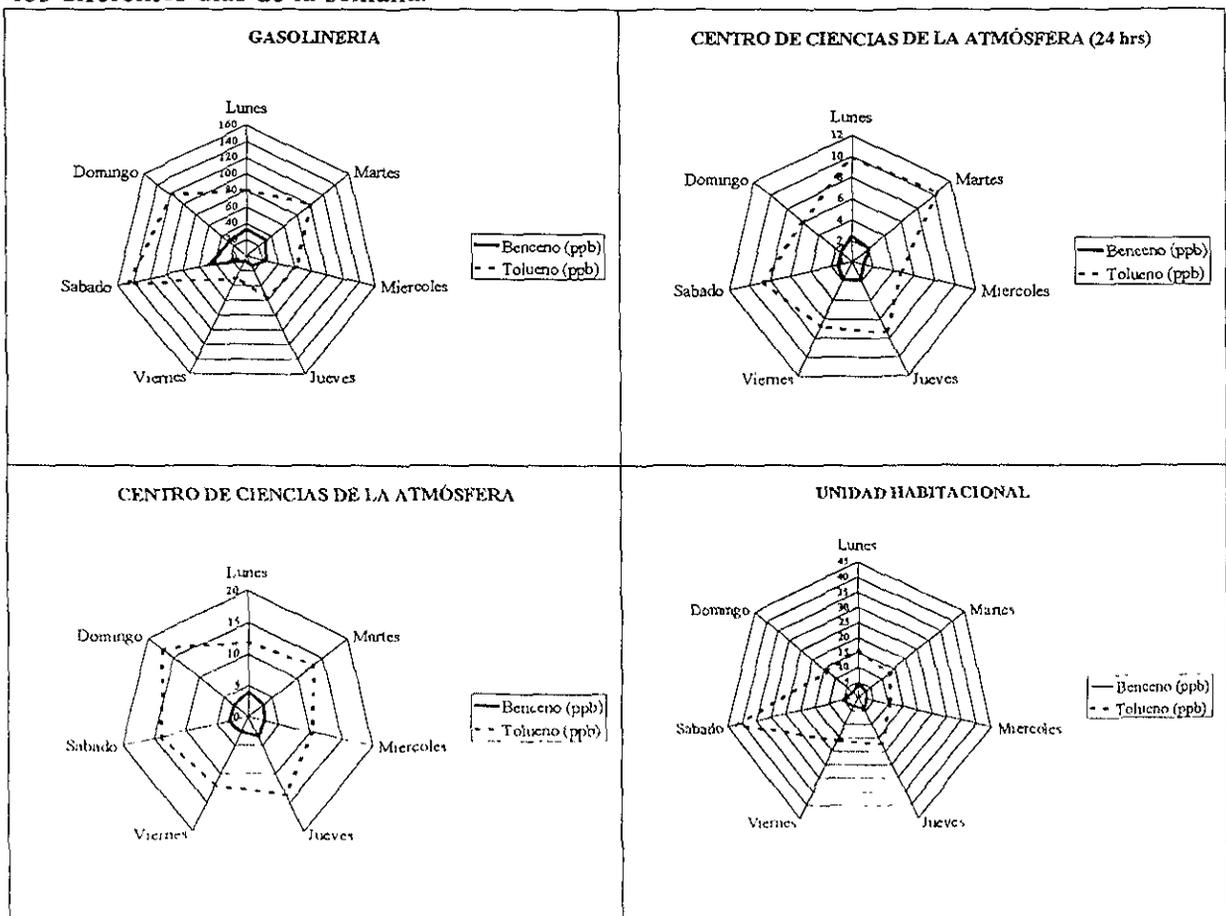
Sitio	Lunes	Martes	Miércoles	Jueves	Viernes	Sábado	Domingo
CCAI	9.92	10.31	4.71	7.38	6.76	8.71	6.01
CCA	11.88	13.20	10.39	13.61	12.00	13.97	17.23
UH	15.67	12.89	10.67	17.23	15.96	41.62	13.82
GAS	80.98	100.87	61.74	56.17	29.97	147.23	118.68

Los resultados sobre concentraciones fueron ordenados por día de la semana y por sitio de muestreo. Cuando se llevaron a cabo réplicas y/o duplicados, los resultados fueron promediados para obtener un valor para cada sitio y para cada serie de muestreo. Al final de la realización del total de muestreos (33 series) se obtuvieron alrededor de 4 o 5 muestreos por día de la semana.

Para determinar si existe o no diferencia significativa entre las concentraciones de benceno y tolueno durante los diferentes días de la semana, se agruparon los datos para cada sitio de muestreo por día, considerando las 33 series. Este análisis se aplicó para los muestreos instantáneos, y el integrado de 24 horas en el CCA. Empleando la prueba no paramétrica de Kruskal Wallis resulta que no hay diferencia significativa durante los días de la semana, con excepción del caso de tolueno en la unidad habitacional el día sábado.

La figura 7.8 muestra la variación de las concentraciones de benceno y tolueno en la atmósfera con respecto al día de la semana para los tres sitios de muestreo. Para el caso del Centro de Ciencias de la Atmósfera se presentan los resultados, tanto para el muestreo instantáneo como para el muestreo integrado.

Figura 7.8.- Distribución de las concentraciones de benceno y tolueno en la atmósfera durante los diferentes días de la semana.



7.7.- Variación de las concentraciones de benceno y tolueno en la atmósfera con respecto al tiempo de muestreo.

Adicionalmente a los muestreos instantáneos, para el caso del CCA también se realizaron muestreos de 24 horas. Por diversos problemas, que ya se comentaron en el capítulo correspondiente a validación, el número de muestras integradas (24 horas) fue menor al de las instantáneas, por lo cual tanto en el análisis de variancia como en la correlación se consideraron los días en que coincidieron ambos tipos de muestreo. La figura 7.9, presenta las concentraciones de benceno obtenidas en el CCA, durante las diferentes series de muestreo, tanto para el muestreo instantáneo como para el integrado, mientras que la figura 7.10 muestra las concentraciones correspondientes a tolueno.

Figura 7.9.- Concentraciones de benceno en el CCA determinadas mediante muestreos instantáneos e integrados de 24 horas (CCAI).

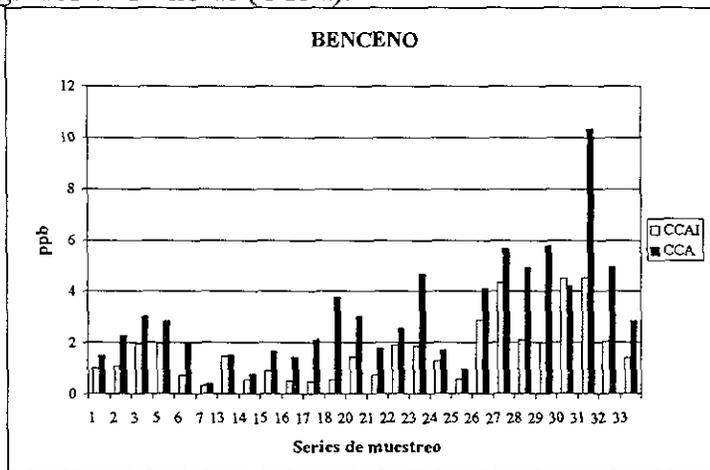
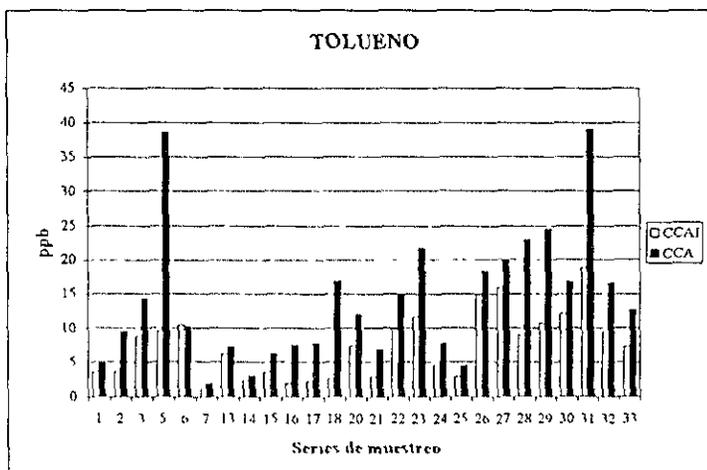


Figura 7.10.- Concentraciones de tolueno en el CCA determinadas mediante muestreos instantáneos e integrados de 24 horas (CCAI).



La figura 7.11 indica la correlación entre ambos tiempos de muestreo para las concentraciones de benceno en el CCA. La figura 7.12 presenta el caso correspondiente al tolueno.

Figura 7.11.- Correlación entre los muestreos instantáneos e integrados de 24 horas, para las concentraciones de benceno en el CCA.

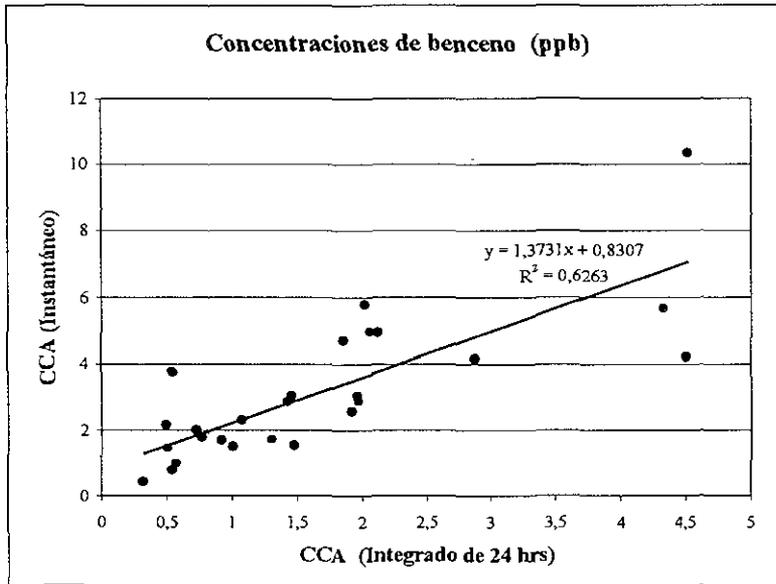
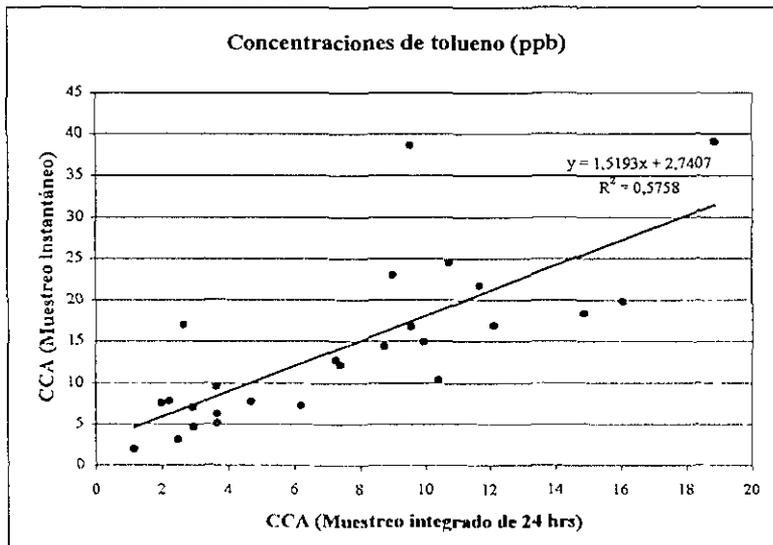


Figura 7.12.- Correlación entre los muestreos instantáneos e integrados de 24 horas, para las concentraciones de tolueno en el CCA.



7.8.- Variación de las concentraciones de benceno y tolueno en la atmósfera dependiendo del punto de muestreo en la gasolinería.

Debido a la complejidad y variabilidad de la distribución de emisiones de COVs en la gasolinería, y con el fin de tener un mayor número de puntos de muestreo en este sitio, se

realizaron 2 series de muestreos tomando en cuenta 5 puntos (cliente, que es el que rutinariamente se viene realizando; despachador; lado norte, lado sur, y al centro de la gasolinería). En las figuras 7.13 y 7.14 se presentan los resultados del muestreo en la gasolinería en los 5 puntos mencionados, para las concentraciones de benceno y tolueno respectivamente.

Figura 7.13.- Concentraciones de benceno en cinco puntos de la gasolinería.

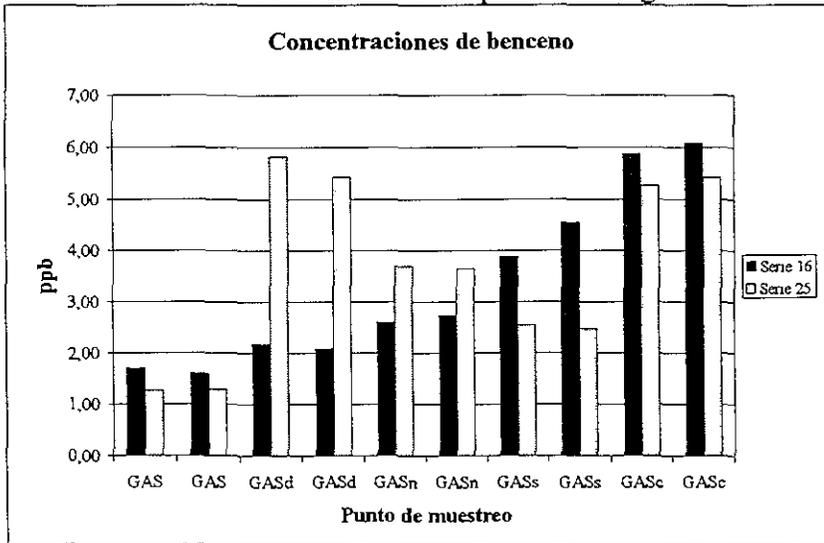
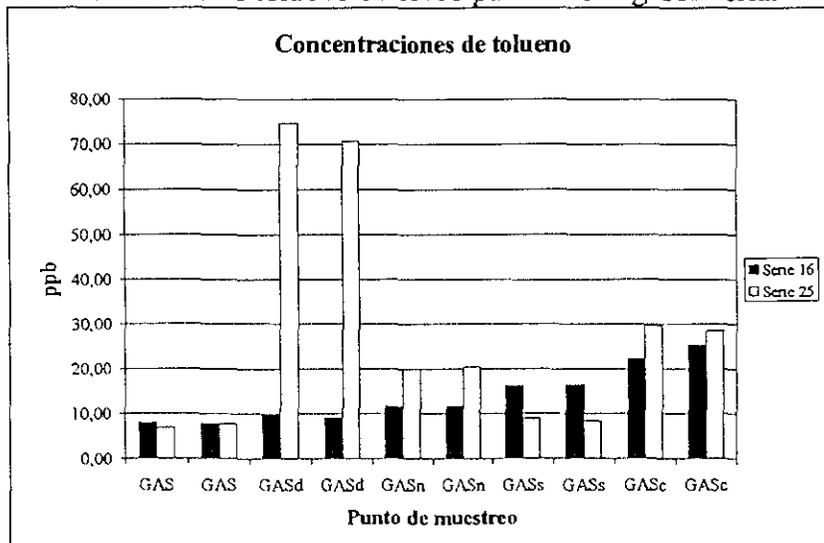


Figura 7.14.- Concentraciones de tolueno en cinco puntos de la gasolinería.



Puntos de muestreo en la estación de servicio (gasolinería)

GAS: cliente, es el muestreo que regularmente se viene llevando a cabo.

GASd: despachador.

GASn: lado norte colindante con Avenida Universidad.

GASs: Lado sur colindante con el Circuito Interior de Ciudad Universitaria.

GASc: al centro de la gasolinería

8.- ESTRATEGIAS DE CONTROL

8.1.- Antecedentes.

El crecimiento del deterioro ambiental, tal como la contaminación atmosférica en la Ciudad de México y la contaminación de lagos y ríos no fue de interés para las autoridades, hasta 1971 cuando se promulga la primera ley para prevenir y controlar la contaminación ambiental. Posteriormente, por más de una década el gasto en controlar la contaminación no produce beneficios comprobables y las autoridades sanitarias niegan sistemáticamente los efectos en la salud.

Durante los años 80 el mayor interés oficial al atacar la contaminación atmosférica estuvo puesto en la reducción de los niveles de plomo, partículas, y bióxido de azufre, y por mandato presidencial se cambiaron en la ZMCM las características reductoras de la atmósfera, a una con carácter oxidante (ozono y partículas). Es a partir de mediados de los 90s cuando se empieza a ver la necesidad de combatir el problema analizando sus causas, que en el caso del ozono consistió en reconocer la necesidad del estudio de los COVs como precursores, además de los óxidos de nitrógeno.

En 1996 se establece el Programa para Mejorar la Calidad del Aire en el Valle de México, conocido como PROAIRE, el cual se tomará como punto de partida para posteriormente generar comentarios y recomendaciones al respecto. Este programa tiene como metas generales las siguientes:

- 1.- *Industria Limpia*: Reducción de emisiones por unidad de valor agregado en la industria y establecimientos de servicio.
- 2.- *Vehículos Limpios*: Disminución de emisiones por kilómetro recorrido.
- 3.- *Nuevo orden urbano y transporte limpio*: Regulación del total de kilómetros recorridos por los vehículos automotores.
- 4.- *Recuperación ecológica*: Abatimiento de la erosión.

8.2. Acciones para prevenir y controlar la contaminación atmosférica por COVs en la ZMCM.

En el PROAIRE se definieron estrategias tendientes a reducir la contaminación atmosférica en la ZMCM. A continuación se presentan aquellas estrategias enfocadas a la reducción de la contaminación atmosférica por COVs. Se señalan los objetivos, descripción y metas para cada estrategia, tal y como aparecieron en el PROAIRE (marzo de 1996), y se indica el grado de avance a la fecha para cada una de ellas.

Industria Limpia.

Estrategia de mejoramiento e incorporación de nuevas tecnologías en la industria y los servicios.

1.- Nueva normatividad para el almacenamiento, la elaboración, y el uso de Compuestos Orgánicos Volátiles.

Objetivo: Reducir las emisiones de COVs tomando en cuenta la elaboración, el uso y el almacenamiento de los mismos en la industria y los servicios.

Descripción: El INE publicará nuevas normas para la reformulación y aplicación de pinturas y tintas y para el uso de solventes en la industria y los servicios. Estas normas establecerán reducciones del orden del 70 % en las emisiones. El INE, junto con la PROFEPA, el DDF y el Gobierno del Estado de México vigilarán, en el ámbito de su competencia, el cumplimiento y la aplicación de las medidas pertinentes para lograr las reducciones conforme a las nuevas normas y el control en el uso de solventes.

Meta: Expedir las nuevas normas para el almacenamiento, la elaboración y el uso de COVs en 1996, con lo que se estima alcanzar una reducción para el año 2000, de 134,000 ton, de COVs.

Grado de avance: Se publicaron las Normas Oficiales Mexicanas: NOM-121-ECOL-1998, que establece los límites máximos permisibles de emisiones a la atmósfera provenientes de las operaciones de recubrimiento de carrocerías nuevas en planta de automóviles, unidades de uso múltiple de pasajeros y utilitarios, carga y camiones ligeros y su método de medición, la NOM-123-ECOL-1998, que establece el contenido permisible de COVs en la fabricación de pintura de secado al aire base solvente para uso doméstico y los procedimientos para la determinación del contenido de los mismos en pintura y recubrimientos. El INE está en proceso de concertación con asociaciones y cámaras industriales, sobre la promoción de normas voluntarias. Sin embargo queda pendiente ampliar la base normativa que permita controlar y disminuir las emisiones de COVs (CAM 2000)

2.- Sistema normativo y de reconversión tecnológica para distribución y uso comercial y doméstico de gas licuado de petróleo.

Objetivos: Reducir las emisiones generadas por el manejo, almacenamiento y distribución de gas L.P., tanto en el sector comercial como en el doméstico, utilizando para ello una reconversión tecnológica en dichos rubros.

Descripción: Esta categoría incluye actividades tales como carga de tanques estacionarios, cambio de cilindros, operación de estufas y calentadores, gas quemado, fugas en transvasado, mantenimiento y purgas de líneas.

Las reducciones estimadas de hidrocarburos serán del 40 al 80 %, mientras que las acciones de control incluyen, entre otras, la optimización de la combustión, la modificación de espreas,

la modificación y/o mejora en el diseño de quemadores y de cámaras cerradas para el llenado de tanques estacionarios.

Las acciones se llevarán a cabo de acuerdo a las disposiciones tomadas por la Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca, la Secretaría de Energía, el DDF y el Gobierno del Estado de México.

Meta: Con esta medida se estima lograr una reducción de aproximadamente 95,670 ton/año de hidrocarburos provenientes exclusivamente del Gas L.P.

Grado de avance: Se han publicado 9 normas para el reforzamiento del sistema de distribución, uso comercial y doméstico del gas licuado de petróleo, y existe además un proyecto de norma para la construcción de instalaciones para su distribución. En 1999, la Secretaría de Energía y de PEMEX Gas y Petroquímica Básica, desarrollaron las bases para realizar un nuevo programa que contribuya a la reducción y eliminación de fugas en instalaciones domésticas de Gas L.P., en la ZMCM. En su etapa inicial dicho programa llevó a cabo un sondeo entre la población sobre la instrumentación de las acciones que ayuden a mitigar los efectos de esta contaminación (CAM 2000).

3 - Programa de autorregulación industrial acoplado al Plan de Contingencias para alcanzar reducciones de emisiones mayores a las de las normas obligatorias.

Objetivo: Emitir normas de observancia voluntaria que establezcan límites de emisión más estrictos que los establecidos por la normatividad obligatoria y que permitan eximir del plan de contingencias a aquellas industrias que los cumplan.

Descripción: El INE elaborará la nueva normatividad voluntaria para promover la aplicación de las mejores tecnologías disponibles para el sector industrial.

Con esta normatividad acoplada al Plan de Contingencias se estima una reducción aproximada del 80% para NO_x (aplicando reducción catalítica con recirculación de gases) y del 90 % para COVs (con incineración catalítica y recuperación de vapores). El total de toneladas reducidas dependerá de la emisión y del número de empresas participantes.

Meta: Reducir, a partir de 1996, 6,600 ton/año de NO_x y 6,900 ton/año de COVs, suponiendo que participan las 22 industrias que aportan la mayor cantidad de precursores de ozono.

Grado de avance: Se desarrolló a nivel federal, el Sistema Integrado de Regulación y Gestión Ambiental para la Industria (SIRG), que establece como instrumentos de política ambiental. La Licencia Ambiental Única, los incentivos fiscales para la adquisición de equipo anticontaminante, las Auditorías Ambientales y la Autorregulación Ambiental. Con base en el SIRG, las empresas que firmaron los convenios de autorregulación ambiental podrán adoptar un Programa Voluntario de Gestión, en el cual se comprometen a la observancia de normas voluntarias, más estrictas que las oficiales (CAM 2000).

4 - Consolidación del sistema de recuperación de vapores en las terminales de distribución de gasolinas (Fase 0) y llenaderos de autotransporte

Objetivos: Reducir las emisiones contaminantes provenientes de los vapores de gasolinas mediante el cierre del ciclo de recuperación en las terminales de distribución.

Descripción: La recuperación de vapores ha probado ser una medida efectiva en relación a la inversión. Estudios técnicos y experiencias en sitio han mostrado las ventajas ambientales en la instalación de esos sistemas y sus efectos sobre precursores de ozono. A la fecha se ha iniciado un programa metropolitano para que todas las estaciones de servicio cuenten con la instalación correspondiente. La instalación del sistema de recuperación de vapores en gasolineras debe ir acompañada de la puesta en marcha de la fase 0 en las terminales de PEMEX para completar el ciclo de emisiones evaporativas.

Meta: Instalar la fase 0 del sistema de recuperación de vapores en las Terminales Azcapotzalco, Barranca del Muerto y Añil de Petróleos Mexicanos para 1997.

Grado de avance: La fase 0 que se refiere a la recuperación de vapores en la terminal de abastecimiento se desarrollo en 1996, contempló la recuperación de vapores que se escapan de los tanques de almacenamiento. Esta fase ya se concluyó al 100 % en las cuatro terminales de distribución de gasolina de PEMEX ubicadas en la ZMCM (Añil, Barranca del Muerto, Azcapotzalco, y San Juan Ixhuatepec). La fase 1 enfocada a la recuperación de vapores que son desplazados cuando la pipa descarga al tanque de almacenamiento de las gasolineras, también se encuentra concluida (CAM 2000).

Estrategia de Incentivos Económicos.

5.- Mayor claridad en las definiciones para la aplicación de incentivos fiscales al uso de tecnologías de control de emisiones en la industria, así como una mayor difusión de los mismos para que su uso sea más efectivo.

Objetivo: Fomentar, mediante incentivos fiscales el uso de tecnologías de control de emisiones en la industria, que permitan una disminución significativa y comprobable en las emisiones atmosféricas provenientes de fuentes industriales.

Descripción: En coordinación con la Secretaría de Hacienda y Crédito Público, es necesario elaborar un programa que permita la integración de paquetes de incentivos fiscales a fin de adoptar técnicas y equipos de control de emisiones, principalmente de precursores de ozono y de partículas suspendidas totales, con líneas de amortización más atractivas para la industria.

Meta: Diseñar y ofrecer paquetes de incentivos fiscales para la renovación y modernización de la planta industrial y la adquisición de bienes de capital ambiental.

Grado de avance: El Gobierno Federal, a través de la Secretaría de Hacienda y Crédito Público, ofrece a los empresarios que adquieran activos fijos, como inversión nueva cuyo uso implique mejoras ambientales, el estímulo fiscal de la depreciación acelerada en un año (CAM 2000)

6 - Exención arancelaria a equipos y tecnologías ambientales que no se fabriquen en México.

Objetivo. Fomentar el uso de tecnologías de control de emisiones mediante incentivos fiscales.

Descripción. Elaborar un programa por parte de la SHCP, el DDF, el Gobierno del Estado de México y la SEMARNAP, que permita la integración de paquetes e incentivos fiscales que promuevan la adopción de técnicas y equipos de control de emisiones.

Meta. Instrumentar apoyos a otras medidas de control.

Grado de avance: La Secretaría del Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca, conjuntamente con la Secretaría de Comercio y Fomento Industrial, elaboraron el Catálogo de sistemas y equipos para la prevención, el monitoreo y el control de la contaminación ambiental, susceptibles de ser importados con arancel cero, que comprende 5 rubros, aire, suelo, agua, riesgo y vehículos eléctricos e híbridos (CAM 2000).

Estrategia de inspección y vigilancia.

7.- Estricto cumplimiento de la normatividad y sanciones para reducir emisiones evaporativas en estaciones de servicio (recuperación de vapores en gasolineras).

Objetivo. Reducir emisiones evaporativas en estaciones de servicio, con gran impacto en la formación de ozono.

Descripción. Se ha comprobado que los sistemas de recuperación de vapores son una medida muy efectiva para la reducción de precursores de ozono. El programa iniciado en 1995 requiere de un mayor impulso para que las reducciones sean efectivas y a la vez se requiere de un estricto programa de supervisión y vigilancia de los procedimientos de instalación y operación de los sistemas.

Se requiere a la vez un programa de seguimiento a los equipos instalados a fin de asegurar su efectividad y de imponer sanciones en los casos en que no se cumpla la norma.

Meta. Establecer un programa constante de observancia del cumplimiento a la normatividad para reducir emisiones.

Grado de avance: Como continuación al Programa de Recuperación de Vapores, iniciado desde 1995, en el PROAIRE se consideró darle un mayor impulso a este programa, para lo cual con la publicación de las Normas Oficiales Mexicanas NOM-092-ECOL y NOM-093-ECOL, se estableció la obligatoriedad de instalar sistemas de recuperación de vapores en todas las gasolineras de la ZMCM, así como el método de prueba para verificar estos sistemas. Este programa, en su fase 2, entró en vigor a partir de octubre de 1997. Con el propósito de apoyar a las gasolineras en la adquisición e instalación de los sistemas de recuperación de vapores, se contó con condiciones de financiamiento altamente favorables que provinieron del Fideicomiso Ambiental del Valle de México. Estas condiciones establecieron un financiamiento del 100% del costo total por la adquisición e instalación del sistema de recuperación de vapores, así como la capacitación del personal de la estación de servicio. A finales de 1999, se logró que de un total de 295 gasolineras que operan en el

Distrito Federal, 288 se inscribieran en el Programa de Recuperación de Vapores. En el Estado de México, de las 171 gasolineras existentes, 151 ya tienen instalado y operando el sistema de recuperación de vapores, y el resto presenta diferentes grados de avance. Las gasolineras de nueva creación en la ZMCM, están instalando su sistema de recuperación de vapores con recursos propios (CAM 2000).

Vehículos limpios.

Estrategia de mejoramiento e incorporación de nuevas tecnologías en vehículos automotores.

1. Actualización de los programas "Hoy No Circula" y "Doble Hoy No Circula".

Exención a todos los vehículos de baja emisión de contaminantes (incluyendo taxis), de acuerdo a la normatividad aplicable.

Exenciones sólo válidas para vehículos verificados en Verificentros.

Objetivo. Estimular la renovación y el mantenimiento de la flota vehicular, priorizando la circulación de vehículos de baja emisión de contaminantes, e incluir dentro de las restricciones del programa "Hoy No Circula" a los vehículos que generan más contaminantes por pasajero transportado, como los taxis libres, y a los que contaminan ostensiblemente, como los camiones de carga.

Descripción. El Instituto Nacional de Ecología emitirá un conjunto de normas que se aplicarán al programa de verificación vehicular en la ZMCM, para los automovilistas que voluntariamente deseen obtener la exención al programa "Hoy No Circula". Las normas se diseñarán con base en un procedimiento que garantice el control de los tres contaminantes criterio de origen vehicular, a saber: monóxido de carbono, hidrocarburos y óxidos de nitrógeno. Asimismo, este procedimiento deberá indicar el adecuado funcionamiento de los dispositivos de control de contaminantes.

El primer paquete de normas se pondrá en aplicación a partir de julio de 1996 y el segundo en enero de 1997. Las normas deberán aplicarse a través del Programa Metropolitano de Verificación Obligatoria de Vehículos Automotores.

Meta. Reducir aproximadamente 1,350 ton/año de óxidos de nitrógeno, 5,250 ton/año de hidrocarburos y 71,092 ton/año de monóxido de carbono provenientes de vehículos automotores en circulación.

Grado de avance: La aplicación permanente del programa "hoy no circula" incentivó la adquisición de autos, lo que propició un incremento adicional en el consumo de gasolina. Debido a lo anterior el PROAIRE presentó entre sus principales objetivos, actualizar los programas conocidos como "hoy no circula" y "doble no circula" en el caso de presentarse contingencia ambiental. En julio de 1996 se publicó el Acuerdo por el cual los vehículos automotores pueden quedar exentos del "doble hoy no circula" La exención se otorgó a los vehículos que al realizar la prueba de verificación no excedan de 200 ppm de hidrocarburos y

del 2% de monóxido de carbono y que cuenten con sistema electrónico de dosificación de combustible y de control de emisiones de escape. En diciembre de 1996 este Acuerdo se modifica, otorgándose la exención a los vehículos modelo 1993 y posteriores, y que al realizar la prueba de verificación no excedan de 100 ppm de hidrocarburos y del 1% de monóxido de carbono. La última modificación se publicó en octubre de 1998, en la cual se otorgan 4 tipos de holograma (0, doble 0, 1 y 2) (CAM 2000).

2.- Reforzamiento de la normatividad sobre verificación de emisiones evaporativas para vehículos en circulación.

Objetivo. Reducir las emisiones evaporativas de gasolina cruda que provienen de vehículos automotores en circulación, a través de un procedimiento que verifique la hermeticidad del sistema interno de distribución de combustible.

Descripción. Los vehículos automotores a gasolina poseen un sistema de distribución interna de combustible que con el tiempo y el uso pierde sus características de sellado. La gasolina puede evaporarse cuando el vehículo está en operación o, aun, cuando está frío, debido a la falta o desgaste del tapón del tanque, a las condiciones del "cánister", de la válvula PCV o fugas en conexiones y juntas del motor. Según estimaciones recientes realizadas por investigadores de la UNAM en automóviles viejos o en mal estado, estas emisiones de hidrocarburos pueden llegar a ser hasta tres veces superiores a las del escape.

Meta. Reducir aproximadamente 35,000 ton/año de hidrocarburos.

Grado de avance: Este instrumento que contempla como objetivo la reducción de emisiones evaporativas de gasolina provenientes de los vehículos en circulación, a través de un procedimiento que verifique la hermeticidad del sistema interno de distribución del combustible, no llegó a cumplirse. La única referencia con que se cuenta actualmente, es una inspección visual al vehículo, la cual debe llevarse a cabo previo al procedimiento de mediciones del vehículo. (CAM 2000).

3.- Revisión progresiva de normatividad de emisiones contaminantes para vehículos en circulación (normas más estrictas para microbuses y taxis).

Objetivo. Actualizar el marco regulatorio de vehículos en circulación, de acuerdo con los avances tecnológicos de la industria automotriz, las características tanto de la flota vehicular como de los combustibles de la ZMCM.

Descripción. Se realizarán revisiones periódicas de los límites máximos permisibles de emisión vehicular con base en los resultados, tanto de las verificaciones, como de los distintos estudios realizados en laboratorios de medición de emisiones. Los límites de emisión se revisarán y ajustarán progresivamente para los diferentes estratos de edad del parque vehicular, con la finalidad de inducir la renovación del mismo, el adecuado mantenimiento del motor y la reposición de los equipos de control de contaminantes que poseen los automóviles. Como parte de este proceso continuo de revisión de las normas, dentro de plazos razonables, se irá reduciendo el número de categorías de vehículos por año-modelo, que cuentan con límites de emisiones específicos. Así por ejemplo, una vez realizados los estudios

correspondientes, en 1998 podrían eliminarse los límites para la categoría de 1979 y anteriores, redefiniendo la tercera categoría como vehículos 86 y anteriores.

Meta. Establecer los criterios de análisis y revisión de las normas ambientales para vehículos automotores y elaborar un procedimiento de actualización para el primer semestre de 1997. Reducir 18,545 ton/año de NOx, 121,638 de HC y 774,802 de CO.

Grado de avance: Se llevó a cabo la revisión y publicación de la norma NOM-041-ECOL-1999 que abroga la NOM-EM-127-ECOL-1998, y que establece los límites máximos permisibles de emisión de gases contaminantes provenientes del escape de los vehículos automotores en circulación que usan gasolina como combustible (CAM 2000).

4.- Revisión progresiva de normatividad sobre emisiones contaminantes para vehículos nuevos.

Objetivo. Especificar las fechas en las que se introducirán en el mercado nacional, de manera obligatoria, vehículos automotores que empleen gasolinas reformuladas, combustibles alternativos y vehículos con cero emisiones.

Descripción. El INE, en coordinación con las Secretarías de Energía y la de Comercio y Fomento Industrial, convocarán a las industrias del ramo automotriz para elaborar un conjunto de normas que especifiquen las fechas en las que las plantas armadoras de automóviles nuevos deberán producir o vender vehículos que empleen gasolinas reformuladas de acuerdo con las características de fotorreactividad en la ZMCM y combustibles alternativos como metanol, etanol, gas natural, gas licuado de petróleo, hidrógeno, electricidad o la combinación de éstos.

Las normas de emisión de contaminantes para vehículos nuevos en planta se fijarán de acuerdo con los avances tecnológicos obtenidos por la industria automotriz a nivel mundial y la disponibilidad de nuevos combustibles en México. Para el caso específico de motocicletas, se establecerá una norma de producción e importación, que desaliente el uso de tecnologías obsoletas y de bajo costo.

Meta. Establecer los criterios de análisis y revisión de las normas ambientales para vehículos automotores y elaborar un procedimiento de actualización para el primer semestre de 1997.

Reducir 2,650 ton/año de NOx, 1,225 ton/año de HC, 6,351 ton/año de CO y 5,301 ton/año de partículas.

Grado de avance: Se publicó la NOM-042-ECOL-1999, que abroga la NOM-EM-128-ECOL-1998, y que establece los límites máximos permisibles de emisión de hidrocarburos no quemados, monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno y partículas suspendidas, provenientes del escape de automóviles y camiones nuevos en planta, así como los hidrocarburos evaporativos provenientes del sistema de combustible que usan gasolina, gas licuado de petróleo, gas natural y diesel de los mismos (CAM 2000).

5.- Programa de mejoramiento permanente de la verificación vehicular (verificación de NOx, diagnóstico del convertidor catalítico, ruido y prueba de dinamómetro en % y gr/km).

Objetivo. Desarrollar y expedir un conjunto de normas y procedimientos que permitan la medición y control del total de emisiones contaminantes gaseosas y de partículas de un vehículo automotor, incluyendo ruido, durante la verificación obligatoria. Asimismo, actualizar los reglamentos y normas que rigen la verificación vehicular para incorporar, de manera obligatoria en las dependencias gubernamentales a cargo y en los centros autorizados de verificación, sistemas modernos de vigilancia y auditoria en el marco de un programa de aseguramiento de calidad total.

Descripción. La Comisión Metropolitana convocará próximamente a la conformación de un grupo interinstitucional e interdisciplinario para llevar a cabo esta tarea, con la finalidad de que en 1996 queden integrados los elementos técnicos del programa y los plazos en que se podrán realizar las siguientes actividades dentro de los centros de verificación vehicular:

Medición porcentual en prueba dinámica de los 5 gases de escape característicos de un motor de combustión interna: óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono, hidrocarburos, bióxido de carbono y oxígeno.

Prueba de hermeticidad del sistema de almacenamiento y distribución interna del combustible para prevenir fugas de vapores de gasolina.

Pruebas y subrutinas de verificación del buen funcionamiento del convertidor catalítico.

Prueba de detección de fugas de gases provenientes del sistema de aire acondicionado (detección de clorofluorocarbonos).

Medición del nivel de ruido.

Medición en gramos por kilómetro en prueba dinámica de los 5 gases de escape característicos de un motor de combustión interna: óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono, hidrocarburos, bióxido de carbono y oxígeno.

Las propuestas técnicas serán llevadas al seno del Comité de Normalización en Materia de Emisiones Vehiculares para su discusión, modificación en su caso, aprobación y publicación oficial.

Meta. Aumentar el nivel de eficiencia del "Programa de Verificación Vehicular" hasta un 95%, acorde con los parámetros internacionalmente aceptados (la eficiencia se mide de acuerdo con el porcentaje de detección acertada de vehículos en mal estado mecánico), y desarrollar la capacidad técnica y profesional para medir dicha eficiencia.

Reducir 3,680 ton/año de NOx, 20,026 de HC y 286,207 de CO

Grado de avance. Se publicó la NOM-047-ECOL-1999, que establece las características del equipo y el procedimiento de medición para la verificación de los límites de emisión de contaminantes provenientes de los vehículos automotores en circulación que usan gasolina, gas licuado de petróleo, gas natural u otros combustibles alternos. Se estableció de manera obligatoria el procedimiento de aceleración simulada en todos los vehículos en circulación

que son definidos como operables en el dinamómetro. A partir del segundo semestre de 1999, se establece como límite máximo permisible para obtener el holograma cero las 800 ppm de NOx y para el segundo semestre del 2000 se ajusta a 1200 ppm, ésto es para los vehículos que de origen cuenten con sistema electrónico de dosificación de combustible y convertidor catalítico de tres vías (CAM 2000).

Estrategia de mejoramiento y sustitución de energéticos.

6.- Revisión progresiva de normatividad para gasolinas (presión de vapor, azufre, plomo, octano, benceno y otros aromáticos, olefinas, oxigenados y otros aditivos), con base en estudios de emisiones, reactividad fotoquímica y de eficiencia de los automotores.

Objetivo. Lograr que las gasolinas que se consumen en la ZMCM y áreas circunvecinas, posean la menor cantidad de compuestos altamente reactivos en la atmósfera o de reconocida toxicidad, de acuerdo con las características tecnológicas de la flota vehicular.

Descripción. La formulación de las gasolinas que se consumen en la ZMCM se realiza de acuerdo con la norma existente, Esta norma prevé un mejoramiento progresivo de la calidad ambiental de las gasolinas hasta 1998. Los estándares especificados hasta esa fecha se revisarán al menos cada dos años, para realizar modificaciones de acuerdo con las tendencias observadas en la calidad del aire, los avances de la tecnología automotriz, los nuevos conocimientos que de fotoquímica atmosférica se obtengan en la ZMCM y las condiciones de la flota vehicular en circulación.

En términos generales, se deberán disminuir paulatinamente los volúmenes de olefinas y aromáticos, sustituyéndolos por otros hidrocarburos menos reactivos; se eliminarán al máximo posible los compuestos de reconocida toxicidad como el benceno y el tetraetilo de plomo, así como impurezas como el azufre, que inhibe la función de los convertidores catalíticos; la presión de vapor se deberá ajustar para disminuir al máximo las evaporaciones, de acuerdo con las variaciones climáticas de la ZMCM y las características de ignición de los motores automotrices; se regulará el uso de oxigenadores y aditivos que permitan aumentar la funcionalidad de las gasolinas a la altura de la Ciudad de México y bajo las limitantes tecnológicas de la flota vehicular en circulación. Tomando en consideración sus propiedades y posibles efectos al medio ambiente o a la salud pública.

Meta. Reducir los hidrocarburos reactivos y tóxicos, correspondientes a emisiones evaporativas generadas en el uso de gasolina y diesel en la atmósfera de la ZMCM.

Grado de avance: A partir de 1996 se aplicó una nueva regulación a las gasolinas para: presión de vapor, olefinas, aromáticos, benceno, y azufre. En octubre de este mismo año, Pemex-Refinación puso a la venta la nueva gasolina Pemex Magna reformulada que sustituyó a la gasolina Magna Sin, la cual es un producto sin plomo en la que se limita el contenido de olefinas, aromáticos, benceno y azufre. A finales de 1996 sale a la venta en la ZMCM la gasolina Premium, con 93 octanos y especificaciones muy similares a la gasolina Magna.

7.- Reducción en el segundo semestre de 1996 de los componentes tóxicos y reactivos de las gasolinas

Aromáticos de 30 % a 25 % vol.
Olefinas de 15 % a 10 % vol.
Benceno de 2 % a 1 % vol.
Presión de Vapor Reid de 8.5 a 7.8 psi.

Objetivo. Reducir la presencia de contaminantes con mayor impacto sobre la salud, así como los contaminantes precursores de ozono presentes en las gasolinas.

Descripción. La presencia de componentes tóxicos y reactivos en gasolinas genera emisiones de hidrocarburos precursores de ozono y en especial, el benceno, con efectos negativos a la salud. Con la reducción de los porcentajes de estos componentes de la gasolina se contribuye de manera importante a la disminución de la formación de ozono, y a disminuir el benceno, que es carcinogénico, se reduce la posibilidad de generar efectos adversos a la salud.

Meta. Establecer, para 1997, la formulación de gasolinas que garanticen una reducción de los componentes tóxicos y reactivos.

Reducir alrededor de 16,400 ton/año de HC

Grado de avance: Con relación a las emisiones de compuestos tóxicos a la salud, las gasolinas actuales presentan 15% y 5% menos emisión de benceno y 1-3 butadieno respectivamente (CAM 2000).

8.- Retiro del mercado de la gasolina con plomo y sustitución por Magna Sin en la ZMCM.

Objetivo. Cancelar la oferta de gasolina con plomo en la ZMCM y ofrecer exclusivamente gasolina Magna Sin.

Descripción. La contaminación ambiental en la ZMCM alcanza niveles críticos en la última década y aún cuando se introdujeron gasolinas sin plomo desde hace más de 5 años, gran parte de la flota vehicular utiliza gasolina Nova.

Las políticas ambientales para la ZMCM están orientadas a la reducción de contaminantes, con especial énfasis en aquellos que son nocivos a la salud. Dentro de éstos se encuentran el plomo, proveniente del consumo de gasolina Nova, por lo que será necesario que los vehículos automotores en la ZMCM utilicen exclusivamente gasolina sin plomo Magna Sin. Esto traerá consigo cambios necesarios en las tomas de gasolina y en la instalación de convertidores catalíticos en vehículos, modelos 1990 y anteriores, pero a la vez traerá una reducción considerable en las emisiones provenientes de vehículos automotores de esos años-modelo

Meta. Establecer un programa para retirar del mercado metropolitano las gasolinas con plomo, incluyendo las repercusiones de tipo técnico para los vehículos que utilizan esa gasolina

Grado de avance: A partir de noviembre de 1997, se dejó de expender la gasolina con plomo Nova Plus en la ZMCM

SECRETARÍA DE
ENERGÍA Y PETROLIO

9.- Reducción progresiva del contenido de azufre en la gasolina para extender la vida media de los convertidores catalíticos y disminuir emisiones de bióxido de azufre.

Objetivo. Extender la vida útil de los convertidores catalíticos en vehículos automotores para asegurar la reducción de emisiones de escape en los que contienen este dispositivo.

Descripción. El contenido de azufre en gasolinas representa una amenaza para los convertidores catalíticos, ya que se afecta la eficiencia y vida útil de éstos. Las gasolinas comerciales en la ZMCM contienen azufre que, aún cuando es bajo en cantidad, es suficientemente alto para afectar a los convertidores.

La instalación de convertidores catalíticos, de planta o retroadaptados, es una medida de gran costo-efectividad para la reducción de emisiones, por lo que la calidad de los combustibles disponibles debe mejorar para contribuir efectivamente a la reducción de emisiones.

Meta. Concertar con PEMEX la eliminación del contenido de azufre en gasolinas a partir de un estudio técnico que permita programar la reducción paulatina del mismo en los próximos tres años.

Reducir 6,800 ton/año de SO₂

Grado de avance: Las gasolinas Magna y Premium presentaron una reducción del 50 % en su límite máximo de contenido de azufre. Se reporta un contenido de azufre para ambas gasolinas de alrededor de 390 ppm, cantidad inferior en un 22% respecto al límite máximo (500 ppm) requerido por las autoridades ambientales. En el primer semestre de 1999, el contenido de azufre en las gasolinas Magna (312 ppm) y Premium (280 ppm) fue aún menor al citado límite (CAM 2000). Sin embargo la industria automotriz señala el envenenamiento de los convertidores catalíticos con niveles superiores a 100 ppm de azufre, a pesar de que se cumpla con la normatividad ambiental correspondiente.

10.- Fortalecimiento del sistema de vigilancia sobre la calidad de combustibles.

Objetivo: Contar con un laboratorio especializado y certificado que pueda verificar la calidad de los combustibles y todas sus características normadas.

Descripción A la fecha, la Facultad de Química de la UNAM opera el Laboratorio de Bacteriología y Físicoquímica del GDF, donde se realiza el monitoreo de la calidad de las gasolinas.

Este laboratorio deberá ser reforzado y ampliado para que se realicen pruebas de calidad del diesel, gas licuado de petróleo, gas natural y gasóleo y otras formulaciones alternativas.

Meta: Contar con este laboratorio de aseguramiento de calidad ecológica de combustibles para el invierno de 1996-1997.

Grado de avance: Al inicio del PROAIRE, el GDF ya contaba con el laboratorio en cuestión, operado por la Facultad de Química de la UNAM, a través del cual se llevaba a cabo el seguimiento de la calidad de las gasolinas que se consumían en la ZMCM. De 1998 a 2000 estuvo acreditado ante el Sistema Nacional de Acreditamiento de Laboratorios de Prueba (SINALP). Como parte de las actividades prioritarias identificadas para la conformación del PROAIRE, se determinó que era necesario reforzar y ampliar la capacidad de este laboratorio. Con apoyo de PEMEX, el laboratorio adquirió equipo de medición para la determinación de gomas preformadas. Sin embargo, a pesar de que el equipo se adquirió a principios de 1999, aún no se ha llevado a cabo la instalación de éste, debido a la falta de recursos económicos. También se verifica la calidad de los combustibles distribuidos en la ZMCM, a través de la medición de algunos parámetros establecidos en la NOM-086-ECOL-1994 (CAM 2000). A partir de abril de 2000 no participa en el proyecto de combustibles por instrucciones de la Dirección General de Regulación y Gestión Ambiental de Agua, Suelo y Residuos de la Secretaría de Medio Ambiente del GDF por recorte de presupuesto.

8.3.- Comentarios generales.

De las acciones mencionadas, la puesta en marcha de sistemas de control de emisiones en gasolineras es una de las cuales han tenido mayor avance, sin embargo se requiere poner atención en la vigilancia del correcto funcionamiento de estos sistemas.

La promulgación, adecuación, vigilancia y cumplimiento de normas es una tarea indispensable la cual requiere continuidad. Una vez que las normas se hayan promulgado es necesaria su aplicación inmediata.

Los cambios de combustibles y específicamente de la gasolina han obedecido en gran medida a lineamientos comerciales, debiéndose considerar el impacto ambiental positivo y negativo por la aplicación de tales medidas.

Los vehículos que circulan en la ZMCM en su mayoría no cuentan con convertidor catalítico, siendo ésta una de las principales causas del problema de contaminación atmosférica que padecemos.

En este programa (PROAIRE), se toca muy superficialmente el aspecto toxicidad, por lo cual éste sigue siendo un aspecto muy importante a considerar.

Es claro para todos que no existen soluciones mágicas, ni medidas correctivas únicas, que todas las acciones son aditivas, ninguna sustituye a otras y aunque en apariencia su eficiencia sea baja, la suma de todas ellas podrá mejorar paulatinamente la calidad del aire. Por lo anterior se deberán adoptar políticas agresivas y de largo plazo que permitan verificar separadamente y en conjunto la eficiencia de cada medida o acción, así como darle continuidad a los programas establecidos

La participación de la ciudadanía en todas las medidas para combatir la contaminación atmosférica en la ZMCM, se debe dar no solamente como una obligación, sino también por convencimiento propio viendo un beneficio, que en primera instancia es su salud y la de los suyos

9.- CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

9.1.-Conclusiones referentes al muestreo y análisis de COVs.

Para los tres sitios considerados en este estudio no se aprecia diferencia significativa con respecto a los días de la semana, siendo muy claro para los dos casos en el Centro de Ciencias de la Atmósfera (integrado e instantáneo). Para UH y GAS se observó un aumento de las concentraciones los sábados, considerando como algunas de las causas: mayor actividad durante la mañana en esos sitios, cabe mencionar que este día no aplica el programa hoy no circula, por lo cual circulan todos los vehículos. En el caso de la UH una de las posibles causas es realizar operaciones de mantenimiento con uso de disolventes.

Al no presentarse una disminución importante en la concentración de las muestras tomadas en la gasolinería durante los fines de semana, y sobre todo el domingo, esto se puede deber al tipo de muestreo (instantáneo entre 7 y 8 a.m.). Como es de esperarse una disminución de actividades (despacho de gasolina) durante el domingo, ésta no se detectó, y en el caso de la gasolinería, el muestreo es representativo del momento en que se carga combustible y no de todo el día.

La precisión de la metodología aplicada fue determinada mediante el Porcentaje de la Diferencia Relativa (PDR) de las concentraciones de benceno, que es un indicador recomendado por la EPA. El PDR fue determinado entre los muestreos en duplicado y los análisis en réplica. La comparación de las concentraciones de los análisis en réplica caracteriza la precisión analítica, mientras que la comparación de concentraciones de las muestras en duplicado caracteriza la precisión tanto del muestreo como del análisis. Los resultados indicaron un PDR del 10 % o menor en el caso de las réplicas para los muestreos instantáneos en los tres sitios de muestreo, mientras que para el muestreo integrado en el CCA fue del 18%, debido a que los niveles de concentración aquí presentes fueron muy bajos, y una pequeña variación en los valores de concentración afectará más en comparación con aquellos sitios en donde los valores son elevados. Los PDR para duplicados indican valores de 14 % o menores para el caso del CCA y la unidad habitacional, mientras que para la gasolinería resulta de 24 %. Se considera que esta variación mayor en la gasolinería se debe a que las actividades ahí realizadas ocasionan una mayor variación temporal de las emisiones de COVs, y en consecuencia de las concentraciones encontradas cuando existen unos cuantos segundos de diferencia entre abrir uno y otro cánister para coleccionar las muestras.

Existe diferencia significativa de las concentraciones de benceno y tolueno encontradas entre los diferentes sitios de muestreo, comparando la gasolinería con cada uno de los otros sitios. Aunque los valores promedio encontrados en UH son ligeramente mayores a los del CCA, no hay diferencia significativa entre ambos sitios.

El nivel promedio de benceno en la atmósfera determinado a partir de los muestreos integrados de 24 horas en el CCA, es de 1.7 ppb, que aunque se encuentra en niveles similares a los encontrados en otras ciudades del mundo, está por arriba de la norma de calidad del aire existente en otros países (Japón y Reino Unido) la cual es de 1 ppb

Los resultados obtenidos por el muestreo integrado de 24 horas dan valores menores a los encontrados por el muestreo instantáneo durante la mañana.

No se observó una correlación aceptable entre las concentraciones de benceno y tolueno en cada sitio de muestreo, y las condiciones meteorológicas. Lo anterior se debe a que existe una mayor influencia por las actividades que generan emisiones de COVs, que por las condiciones meteorológicas.

Los resultados obtenidos en varios puntos de la gasolinería señalan al área central así como al punto donde se localiza el despachador, como las más críticas, además de variar apreciablemente los valores de concentración obtenidos dependiendo del punto de muestreo.

9.2.-Recomendaciones referentes al muestreo y análisis de COVs.

Para algunos contaminantes atmosféricos peligrosos como el benceno, los niveles a los cuales ya existe un riesgo potencial para la salud requieren mediciones del orden de partes por trillón (ppt), por lo que las metodologías de muestreo y análisis deberán de seguir evolucionando hacia límites de detección menores.

La gran variabilidad espacial y temporal de las concentraciones de COVs requieren ir a metodologías de monitoreo continuo o semicontinuo, ya sea para aplicarse a estudios de toxicidad o como precursores de ozono. Es necesario también realizar muestreos de 24 horas y los correspondientes al periodo de exposición personal, por ejemplo 8 horas.

9.3.-Conclusiones referentes a estrategias de control de COVs.

Al encontrar niveles elevados de benceno, es necesario hacer énfasis en el control de emisiones por fuentes móviles, y en la recuperación de vapores en estaciones de servicio, sin dejar de detectar y evaluar otras fuentes de COVs.

La disminución de emisiones por fuentes móviles prevé medidas de control desde las más sencillas hasta las más complejas como son: uso de dispositivos de control de emisiones en vehículos automotores, uso de combustibles adecuados para las condiciones de la ZMCM y su parque vehicular, mejorar la vialidad, incentivar el empleo de transporte público de alta capacidad, etc.

La disminución de las emisiones por evaporación en estaciones de servicio se ha venido dando de manera continua y progresiva en la ZMCM desde 1995. La normatividad vigente consiste en el uso de sistemas de control a nivel Fase I como Fase II. Sin embargo al presentarse niveles críticos de benceno, es necesario verificar las condiciones de operación de estos sistemas y en un momento dado requerir mayor eficiencia y disminuir la exposición.

La existencia en la ZMCM de un parque vehicular con muchos años de antigüedad, ocasiona que los avances tecnológicos de reducción de emisiones y optimización de consumo de combustible, sean inaplicables. Cabe mencionar que más del 60 % de los vehículos que circulan en la ZMCM carecen de convertidor catalítico.

La participación de la ciudadanía y la voluntad política de las autoridades en todas las medidas para combatir la contaminación atmosférica en la ZMCM, se debe dar no solamente

como una obligación, sino también por convencimiento propio viendo un beneficio, que en primera instancia es su salud y la de los suyos.

En el campo ambiental no se debe en ningún caso descuidar el aspecto técnico; sin embargo, debemos de entender que los aspectos económicos, sociales, culturales, y políticos no están separados y son dignos de tomarse en cuenta para llevar a una calidad del aire satisfactoria a la cual tiene derecho toda la población.

9.4.-Recomendaciones referentes a estrategias de control de COVs.

Se requiere realizar estudios de exposición personal, siendo urgente para el caso de los despachadores de gasolina, para tomar a la brevedad posible las medidas preventivas y correctivas pertinentes.

Los "Estudios de Análisis de Riesgo", que ya se encuentran reglamentados en nuestro país, deberán contemplar a detalle el riesgo por toxicidad y aplicarse de inmediato a esta actividad.

Es necesario llevar a cabo el inventario de contaminantes tóxicos atmosféricos en la ZMCM, y en especial el de benceno. Lo anterior sería de gran ayuda para identificar las fuentes y entender la presencia de este contaminante en la atmósfera y fundamentar eficientemente las estrategias de control.

Evaluar la factibilidad de establecer en México una norma de calidad del aire para benceno, aceptando que no se podría dar una absoluta seguridad de protección a la salud, por lo cual continuamente se iría haciendo cada vez más estricta dicha norma o nivel recomendado. Se manejaría el concepto de meta de calidad del aire que consiste en reducir paulatinamente los niveles de contaminación atmosférica para mejorar la calidad del aire.

Evaluar las características de los combustibles con base a normas de calidad adecuadas, con respecto a su reactividad y toxicidad de sus emisiones antes de su distribución, tomando en cuenta las características del parque vehicular y las condiciones de la Ciudad de México

Llevar a cabo un programa de vigilancia sobre la calidad de los combustibles por la autoridad ambiental del GDF, Federal y un laboratorio independiente del sector gobierno.

Llevar a cabo una evaluación transparente y objetiva del PROAIRE, considerando tanto sus aciertos como sus errores, para que su aplicación dé como resultado una calidad del aire satisfactoria en la ZMCM, y varias de sus metas no se queden simplemente como un listado de buenas intenciones.

10.- BIBLIOGRAFÍA

Air Toxics LTD. (1998). "Air Toxics Guide to Air Sampling and Analysis", 3rd Edition.

Aldana T.P., Bravo A.H., Espinosa M.E., Sosa E.R., Tolivia M.E., Torres B.R. (1999a) "Problemática de la Contaminación Atmosférica en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México". Comité Técnico de Protección Ambiental. Revista del Instituto Mexicano de Ingenieros Químicos. Año XL, Vol. 5-6, 33-37.

Aldana T.P., Bravo A.H., Espinosa M.E., Sosa E.R., Tolivia M.E., Torres B.R. (1999b). "Recomendaciones para Mejorar la Calidad del Aire en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México". Comité Técnico de Protección Ambiental. Revista del Instituto Mexicano de Ingenieros Químicos. Año XL, Vol. 7-9, 39-41.

Arriaga C.J.L., Martínez V.G., Escalona S.S., Martínez C.H., Seila R.L.(1996). "Compuestos Orgánicos Volátiles en la Atmósfera de la ZMCM". Contaminación Atmosférica. García C.L., Varela H.J.R. Compiladores. El Colegio Nacional. 23-38 pp.

Andersson-Skold Y., Grennfelt P., Pleijel K. (1992). "Photochemical Ozone Creation Potentials: A Study of Different Concepts". *J. Air Waste Manage. Assoc.* 42: 1152.

Beaton S.P., Bishop G.A., Stedman D.H. (1992). "Emission Characteristics of Mexico City Vehicles", *J. Air Waste Manage. Assoc.* 42: 1424

Berkley R.E., Miller M., Chang J.C., Oliver K., Fortune C. (1992)., "Evaluation of Commercially-Available Portable Gas Chromatographs", Proceedings of the 1992 U.S. EPA/A&WMA International Symposium, Measurement of Toxic and Related Air Pollutants. 413-418 pp.

Boehler W.F., Huttie R.L., Hill K.M., Ames P.R. (1991)."A Gasoline Vapor Monitoring Program for a Major Underground Long-Term Leak". Proceedings of the 1991 U.S. EPA/AWMA International Symposium. "Measurement of Toxic and Related Air Pollutants". Vol. 2, 987-992.

Bravo H. A.; Sosa R. E. y Torres J. R (1987). "Contaminación atmosférica por ozono: Propuesta de estrategias de control para el invierno 1987-1988 en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México" Reporte Técnico elaborado para la Comisión Nacional de Ecología. SEDUE México, D.F.

Bravo A. H., F. Perrin, R. Sosa E., R. Torres J. (1988). "Incremento de la contaminación atmosférica por ozono en la zona metropolitana de la Ciudad de México". Ingeniería Ambiental, SMISAAC. Año I No.1, 8-15.

Bravo A H , R Torres J ; R. Sosa E. (1992) "Reactive VOC Inventory for Mexico City. A Needed Tool to Design Ozonc Control Strategies " Paper 92-165 03. 85th Annual Meeting & Exhibition of The Air & Waste Management Association. Kansas City. June

Bravo A. H., R. Sosa E., Roy-Ocotla R., G., Sánchez A. P. (1993) "Control strategies vs. meteorology case. Mexico City. Paper A252. 86th Annual Meeting & Exhibition of the Air & Waste Management Association. Cincinnati, Ohio. June.

Bravo A.H., Sánchez A.P., Sosa E.R., Torres J.R. (1997a). "Air Pollution Problem in the Mexico City Metropolitan Zone: Photochemical Pollution". Paper FA111.03. 90th Annual Meeting & Exhibition of the Air & Waste Management Association. Toronto, Ontario. June).

Bravo A.H., Torres J.R., Sosa E.R. (1997b). "Reformulated Gasoline. The Experience of Mexico City". Paper 90th Annual Meeting & Exhibition of the Air & Waste Management Association. Toronto, Ontario. June.

Bravo A.H., Sosa E.R., Sánchez A.P., Jaimes P.M. (1998a). "New Ozone Standard in the USA Applied to Mexico City". Paper 91st Annual Meeting & Exhibition of the Air & Waste Management Association. San Diego, California. June.

Bravo A.H., Sosa E.R., Sánchez A.P., Jaimes P.M. (1998b)., "The Dilemmas of the Change from Leaded to Unleaded Reformulated Gasolines in Developing Countries (Case: México)". In 11th World Clean Air and Environment Congress. South Africa. Vol. 4.

Bravo A.H., Sosa E.R., Sánchez A.P., (2000a). "Atmospheric Pollution Problems Caused by Inadequate Use of Reformulated Gasolines (RFG) in Developing Countries". Third Specialty Conference on Environmental Progress in the Petroleum & Petrochemical Industry. Saudi Arabian Section of the Air & Waste Management Association. Bahrein Society of Engineers. Bahrein, May.

Bravo A.H., Sosa E.R., Sánchez A.P., Jaimes P.M.(2000b). "Potential Urban Ozone Pollution as a Product of an Inadequate Implementation of a Best Available Control Technology (B.A.C.T.) in Developing Countries". 93rd Annual Conference & Exhibition of the Air & Waste Management Association. Salt Lake City, Utah. June.

Bravo A.H., Sosa E.R., Sánchez A.P., Jaimes P.M., Lefhon A.(2001). "The Piston Effect Observed in the Ozone Concentrations in the Mexico City Metropolitan Zone". 94th Annual Conference & Exhibition of the Air & Waste Management Association. Orlando, Florida. June.

Bursey J.T., Merrill R.G., Jones D.L., Moody T.K., Blackley C.R., Lynch S.K. (1991). "Measurement Protocols for Air Toxics in Stationary Sources", Proceedings of the 1991 U.S. EPA/AWMA International Symposium "Measurement of Toxic and Related Air Pollutants". Vol. 2, 1000-1005 pp

CAM. (2000), "Evaluación Final del Programa para Mejorar la Calidad del Aire en el Valle de México 1995-2000 (Documento para discusión)". Comisión Ambiental Metropolitana.

Cardin B , Deschenes J.T., (1993). "A universal air Preconcentrator for Automated Analysis of Ambient Air, Stack Gas, Landfill Gas, and Automobile Exhaust Using GC/MS Methods. Proceedings of the 1993 U.S. EPA/A&WMA International Symposium, Measurement of Toxic and Related Air Pollutants. 269-275 pp

Carter W.P.L., (1994). "Development of Ozone Reactivity Scales for volatile Organic Compounds", *J. Air & Waste Manage. Assoc.* (44), 881-899.

Cintrón O. R.A. (1992). "Air Toxic Emission Surveys and Inventories", Paper 92-139.01. 85th Annual Meeting & Exhibition of the Air & Waste Management Association. Kansas City, Missouri. June.

Clean Air Act Amendments. November 15, 1990.

Colome S. D., Wilson A. L., Tian Y., Fung K. (1992). Public Exposure to Organic Vapors in Los Angeles, Proceedings of the 1992 USEPA/AWMA International Symposium "Measurement of Toxic and Related Air Pollutants. 968 -974 pp.

Comisión Metropolitana para la Prevención y Control de la Contaminación Ambiental en el Valle de México. (1994). Avances a Junio 1994. Programa Integral Contra la Contaminación Atmosférica en la Ciudad de México. Dirección General de Ecología, D. D. F.

Connor K.K., Room D.B., Levin L. (1992), "Methodology for Assessing the Utility Contribution to Air Toxics Risks", Paper 92-132.04. 85th Annual Meeting & Exhibition. Kansas City, Missouri. June.

Corsi R. L. Chang P. Y. D., Schroeder E. D. (1992). "A Modeling Approach for VOC Emissions from Sewers", *Water Environment Research*, Vol.64, No. 5, 734-741 pp.

Dann T. F., Wang D. K. (1995). "Ambient Air Benzene Concentrations in Canada (1989-1993): Seasonal and Day of Week Variations, Trends, and Source Influences." *J. Air Waste Manage Assoc.* 45 695.

Dann T., Chiu Ch., Dlouhy J., Wang D., (1991). "Measurement of Toxic Air Pollutants in Canadian Urban Air". Paper 91-76.3. 84th Annual Meeting & Exhibition of the Air & Waste Management Association. Vancouver, British Columbia. June.

DDF. (1989). Programa Integral contra la Contaminación Atmosférica en el Valle de México. Departamento del Distrito Federal.

DDF, GEM, SEMARNAP, SSA. (1996) Programa para Mejorar la Calidad del Aire en el Valle de México 1995-2000 (PROAIRE). Departamento del Distrito Federal, Gobierno del Estado de México, Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca, Secretaría de Salud.

Eklund B. (1992). Practical Guidance for Flux Chamber Measurements of Fugitive Volatile Organic Emission Rates. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 42: 1583.

EA (1999) "Administration of Air Pollution Control". Environmental Agency. Air Quality Bureau Japan.

EPAQS (1991) "Benzene", Expert Panel on Air Quality Standards, Department of the Environment. United Kingdom

Espinosa M.E., Sosa E.R., Bravo A.H., Torres B.R.(2000). "Recommendations to Reduce Mobile Sources Emissions in the Mexico City Metropolitan Area". 93rd Annual Conference & Exhibition of the Air & Waste Management Association. Salt Lake City, Utah. June.

Evans J.D., Halsell D., Hawkins J., "Quality Assurance for an Alternate Analytical Method for Highly concentrated VOST Samples". (1992). Proceedings of the 1992 U.S. EPA/A&WMA International Symposium, Measurement of Toxic and Related Air Pollutants. 481-487 pp

Evans G. F., Lumpkin T. A., Smith D. L., Somerville M. C. (1992). "Measurements of VOCs from the TAMS Network", *J. Air Waste Manage. Assoc.* 42: 1319.

Fernández B. A., "Programa para Mejorar la Calidad del Aire en el Valle de México". *Industria Ambiental.* 1: 7-8.

Fromme H., (1995). "Implications of Exposure to Benzene for the Health of the General Population", Department of Environmental Medicine, Berlin Senate Health Department. Central Health Bulletin 196, 481-494.

Fujita E.M., Watson J.G., Chow J.C., Lu Z., (1994). "Validation of the Mass Balance Receptor Model Applied to Hydrocarbon Source Apportionment in the Southern California Air Quality Study", *Environ. Sci. Technol.*, 28, 1633-1649.

Gordian M.E., Guay G., (1995). "Benzene in Alaska". *Alaska Medicine.* 37: 25-36.

Grant W. B., Kagann R.H., McClenny W. A., (1992). "Optical Remote Measurement of Toxic Gases", *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 42: 18.

Hazlett J.M., Hatch P., Brown Ch.K., (1993). "The Analysis of Canister Samples in Louisiana by Non-Cryogenic Concentration and GC/MS Analysis". Proceedings of the 1993 U.S. EPA/A&WMA International Symposium, Measurement of Toxic and Related Air Pollutants. 337-342. pp

Holliday M.G., Park J.M. (1997), "The Relevance to Human Health of Changes in Steady-state Exposure to Air Toxics Resulting from Gasoline Reformulation as Estimated by a Simple Photochemical Model. Paper 97-WP100A.05, 90th Annual Meeting & Exhibition of the Air & Waste Management Association, Toronto, Ontario, June.

Hosler A. D., Grosshandler T. D., Marchman R. L. (1992), "Fugitive Emissions: The Need for More Accurate Measurement Techniques". Paper 92-137.06, 85th Annual Meeting & Exhibition of the Air & Waste Management Association, Kansas City, Missouri, June.

INE, CENICA. (1996). Primer informe sobre la calidad del aire en ciudades mexicanas. Instituto Nacional de Ecología, Centro Nacional de Investigación y Capacitación Ambiental.
Jayanty R.K.M., Gay B.W. (1991). "Summary of the 1991 EPA/AWMA International Symposium: Measurement of Toxic and Related Air Pollutants". *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 41 1432

Jayant R.K.M., Albritton J.R., Straley Y.H., Lehmden D.J., "Stability of PPB and PPM Organic Cylinder Gases Used for Calibration and Audits". *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 42: 1198.

Jayant R.K.M., Gay B.W. (1993), "Summary of the 1992 EPA/AWMA International Symposium: Measurement of Toxic and Related Air Pollutants", *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 43: 191.

Ke H., Levine S.P., Berkley R. (1992), "Analysis of Complex Mixtures of Vapors in Ambient Air by Fast-Gas Chromatography", *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 42: 1446.

Kebbekus B.B., Dai G., Ji W., Liao Ch., Hung L. (1991), "Methods for Analysis of VOC in Ambient Air: Comparison Between Tenax and Canister Collected Samples". Proceedings of the 1991 U.S. EPA/A&WMA International Symposium, Measurement of Toxic and Related Air Pollutants. 255-260 pp.

Kelly T.J., Holdren M.W. (1995), "Applicability of Canisters for Sample Storage in the Determination of Hazardous Air Pollutants", *Atmospheric Environment*; 29: 2595.

Leal S. A. (1992), Perspectivas para la Reformulación de los Combustibles en el Sistema de Refinerías de Petróleos Mexicanos. *Bol. Tec. arpel* 21(2):117-139, junio. Paipa, Colombia.

Lee B. (1991), "Highlights of the Clean Air Act Amendments of 1990", *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 41: 16.

Levin L., Gratt L., Connor K.K., Room D.B., Constantinou E., Seigneur C., Permutt T. (1992). "The Comprehensive Risk Evaluation of Air Toxics: Initial Findings", 85th Annual Meeting & Exhibition of the Air & Waste Management Association, Paper 92-132.06. Kansas City, Missouri, June.

Lindstrom A.B., Hinghs Smith V.R., Buckley T.J., Pate W.J., Michael L.C., Johnson R.M., (1992). "Household Exposures to Benzene from Showering with Gasoline-Contaminated Ground Water". Proceedings of the 1992 U.S. EPA/A&WMA International Symposium, Measurement of Toxic and Related Air Pollutants. 39-44 pp.

Lloyd A. C., Lents J. M., Green C., Nemeth P. (1989), "Air Quality Management in Los Angeles: Perspectives on Past and Future Emission Control Strategies". *JAPCA*, 39: 696.

Maeda T., Ichioka K. (1998). "The retention time stabilizing system for the analysis of C2 to C9 hydrocarbons in air using aluminum PLOT column/GC/FID", 20th International Symposium for Capillary Chromatography, Riva del Garda, Italy.

Maeda T., Tanabe K., Morita M., (1998). "Long-Term Monitoring of Hazardous Volatile Organic Air Pollutants Using Capillary GC-MS". *LC-GC, The Magazine of Separation Science*. 16, 5, 478-486.

Maeda T., Onodera S., Ogino H. (1995). "On-site monitoring of volatile organic compounds as hazardous air pollutants by gas chromatography". *Journal of Chromatography, A*, 710, 51-59.

Main H.H., Roberts P.T., Reiss R. (1998a). "Analysis of Photochemical Assessment Monitoring Station (PAMS) Data to Evaluate a Reformulated Gasoline (RFG) Effect. Sonoma Technology Inc. Prepared for: U.S. Environmental Protection Agency. Final Report STI-997350-1774-FR2. April.

Main H.H., Roberts P.T., Reiss R., Chinkin L.R. (1998b). "Analysis of PAMS Data to Evaluate Reformulated Gasoline Effects". Paper: WA59.04(A853). Proceedings of the Air & Waste Management Association. 91st Annual Meeting & Exhibition, San Diego, California, June.

Marotz G.A., Lane D.D., Carter R.E., Thomas M.J., Hudson J.L. (1992), "A Comparison of VOC Concentrations Assessed by Open-Path FTIR and Canisters". Proceedings of the 1992 U.S. EPA/A&WMA International Symposium, Measurement of Toxic and Related Air Pollutants. 607-614 pp

Maynard J.B., Sanders W.N. (1969), "Determination of the Detailed Hydrocarbon Composition and Potential Atmospheric Reactivity of Full-Range Motor Gasolines", *JAPCA*, 19: 505.

McAllister R. A., Sager T. W., Gise J. P., Hemphill M. W., (1991), "Importance of NOx Control Suggested by NMOC-NOx-Ozone Data Analysis". 84th Annual Meeting & Exhibition of the Air & Waste Management Association, Paper 91-75.1, Vancouver, British Columbia, June.

McAllister R. A., OHara P. L., Robbins J. E., Sager T. W. (1992), "Comparing Nonmethane Organic Compound, NOx, and Daily Maximum Ozone Concentrations by Site and by Year". 85th Annual Meeting & Exhibition of the Air & Waste Management Association, Paper 92-85.01, Kansas City, Missouri, June.

McAndrew J.J.F., Kebbekus E.R., Gajjar R., "Stability of Multicomponent Gaseous VOC Standards in Cylinders". (1992). Proceedings of the 1992 U.S. EPA/A&WMA International Symposium, Measurement of Toxic and Related Air Pollutants. 545-550 pp

McClenny W. A., Pleil J.D., Evans G. F., Oliver K. D., Holdren M. W., Winberry W. T. (1991), "Canister-Based Method for Monitoring Toxic VOCs in Ambient Air", *J. Air Waste Manage. Assoc.* 41: 1308.

Mehlman M.A., (1994). "Dangerous and Cancer-Causing Properties of Products and Chemicals in the Oil Refining and Petrochemical Industry-Part XX: Health Dangers of Petroleum Hydrocarbons. Gasoline, Methyl-Tertiary Butyl Ether, Benzene, 1,3-Butadiene and Alkylbenzenes". *Journal of Clean Technology and Environmental Sciences*. 4: 37-57.

Milne P.J., Zika R G, Farmer Ch.T, Cardin D.B, "System for Real Time, Hourly Analysis of C2-C10 Compounds in Air Using 55 Minute Sample Integration" (1992) Proceedings of the

1992 U.S. EPA/A&WMA International Symposium, Measurement of Toxic and Related Air Pollutants. 419-426 pp

Miranda J. (2000). "Evaluación de la Incertidumbre en Datos Experimentales". Departamento de Física Experimental. Instituto de Física-UNAM.

Morikawa T., Wakamatsu S., Tanaka M., Uno I., Kaimura T., Maeda T. (1998), "C2-C5 Hydrocarbon Concentration in Central Osaka". *Atmospheric Environment*. (32) 2007-2016

Mouradian R.F., Levine S.P., Ke H., Alvord H.H. (1991), "Measurement of Volatile Organics at Part per Billion Concentrations Using a Cold Trap Inlet and High Speed Gas Chromatography", *J. Air Waste Manage. Assoc.* 41: 1067.

Mugica V., Vega E., Arriaga J.L., Ruíz M.E. (1998), "Determination of Motor Vehicle Profiles for Non-Methane Organic Compounds in the Mexico City Metropolitan Area", *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 48: 1060.

Mugica V., Vega E., Sánchez G., Reyes E., Arriaga J.L., Chow J., Watson J., Egami R., (2001). "Volatile Organic Compounds Emissions from Gasoline and Diesel Powered Vehicle". *Atmósfera*. 14: 29-37.

Mugica A.V., (1999). "Determinación de los Perfiles de Emisión de Compuestos Orgánicos Volátiles en la ZMCM y su Aplicación al Modelo CMB". Tesis de Doctorado en Ingeniería. División de Estudios de Posgrado, Facultad de Ingeniería, UNAM.

Naugle D.F., Pierson T.K. (1991), "A Framework for Risk Characterization of Environmental Pollutants". *J. Air Waste Manage. Assoc.* 41: 1298.

Neligan R.E., Mader P.P., Chambers L.A. (1961). "Exhaust Composition in Relation to Fuel Composition", *JAPCA* 11: 178.

Nickerson E.C., Sosa G., Hochstein H., McCaslin P., Luke W., Schanot A. (1992), "Project Aguila: In situ measurements of Mexico City air pollution by research aircraft", *Atmospheric Environment*, 26B:445.

Ogle L.D., Brymer D.A., Jones C.J., Nahas P.A. (1992), "Moisture Management Techniques Applicable to Whole Air Samples Analyzed by Method TO-14", *Proceedings of the 1992 U.S. EPA/AWMA International Symposium, Measurement of Toxic and Related Air Pollutants*. 25-30 pp

Pakko J.D., Adamczyk A.A., Siegl W.O., Pawlowics R.J. (1994), "Measurement of Total and Speciated Hydrocarbon Removal from Engine Exhaust Using Activated Carbon"., SAE Technical Paper Series. Paper No. 941999. Fuels & Lubricants. Meeting & Exposition, Baltimore, Maryland, October.

Paustenbach D.J., Jernigan J.D., Finley B L., Ripple S R., Keenan R.E. (1990), "The Current Practice of Health Risk Assessment Potential Impact on Standards for Toxic Air Contaminants" *J. Air Waste Manage Assoc.* 40: 1620.

Pearson R.L., Wachtel H., Ebi K.L. (2000). "Distance-Weighted Traffic Density in Proximity to a Home Is a Risk Factor for Leukemia and Other Childhood Cancers". *J. Air Waste Manage Assoc.*, 50: 175-180.

Pollack A.J., Holdren M.W., McClenny W.A. (1991), "Multi-adsorbent Preconcentration and Gas Chromatographic Analysis of Air Toxics with an Automated Collection/Analytical System", *J. Air Waste Manage. Assoc.* 41: 1213.

Reichhardt T. (1994), "A New Formula for Fighting Urban Ozone", *Environmental Science & Technology*, 29: 36A.

Reinhart, D.R., Cooper D.C. (1992), "Flux Chamber Design and Operation for the Measurement of Municipal Solid Waste Landfill Gas Emission Rates", *J. Air Waste Manage Assoc.* 42: 1067.

Riveros H.G., Tejada J., Ortiz L., Julián S. A. (1995), "Hydrocarbons and Carbon Monoxide in the Atmosphere of Mexico City", *J. Air Waste Manage Assoc.* 45: 973.

Rosecrance A., "Data Validation Guidance for Ambient air Measurement Methods". (1992). Proceedings of the 1992 U.S. EPA/A&WMA International Symposium, Measurement of Toxic and Related Air Pollutants. 499-505 pp

Ruiz S. M.E., Gerner K., Barbiaux S. M. Y., Seila R. (1993), "HC-Speciation in Mexico City. Initial Results", 86th Annual Meeting & Exhibition of the Air & Waste Management Association, Paper 93-MP-1.08, Denver, Colorado, June.

Ruiz S. M.E., Vega R.E. (1995), "Formación de Ozono y reactividad de la atmósfera en la Ciudad de México", *Ecoquímica, Educación Química* VI:179.

Ruiz S.M.E., Arriaga J.L., Garcia I. (1996), "Determinación de Compuestos Orgánicos Volátiles en la Atmósfera de la Ciudad de México". *Atmósfera*. 9: 119.

Scataglia A., Massengale R.W. (1992), "Methodology for Selecting a Monitoring Instrument for Measuring Fugitive Emissions from Equipment Leaks in Conjunction with the 1990 Clean Air Act Requirements", 85th Annual Meeting & Exhibition of the Air & Waste Management Association, Paper 92-66.08, Kansas City, Missouri, June.

Scheff P. A., Wadden R. A., Bates B. A. (1989), Aronian P. F., "Source Fingerprints for Receptor Modeling of Volatile Organics", *JAPCA*, 39: 469.

Schroeder W., Mackay D., Cassamalli A., Tang Y.Z., Tran Q., Fellin P., Eisenreich S., Achman D., (1993). "Testing and Evaluation of 2 Prototype Devices for Direct Measurements of Air-Water Transfer Processes Involving Toxic Chemicals". Proceedings of the 1993 U.S. EPA/A&WMA International Symposium, Measurement of Toxic and Related Air Pollutants. 263-268 pp

Seila R.L., Lonneman W.A. (1988), "Determination of Ambient Air Hydrocarbons in 39 US Cities", 81st Annual Meeting of the Air Pollution Control Association, Paper 88-150.8, Dallas, Texas, June.

SEMARNAP. NOM-086-ECOL-1994. Norma Oficial Mexicana. Especificaciones sobre protección ambiental que deben reunir los combustibles fósiles líquidos y gaseosos que se usan en fuentes fijas y móviles. Diario Oficial de la Federación del 2 de diciembre de 1994.

SEMARNAP. NOM-092-ECOL-1995. Norma Oficial Mexicana. Instalación de sistemas de recuperación de vapores de gasolina en estaciones de servicio y de autoconsumo en el Valle de México. Diario Oficial de la Federación del 6 de septiembre de 1995.

SEMARNAP. NOM-093-ECOL-1995. Norma Oficial Mexicana. Sistemas de recuperación de vapores de gasolina en estaciones de servicio y autoconsumo (Método de prueba). Diario Oficial de la Federación del 6 de septiembre de 1995.

Shaulis C.L., Brymer D.A., Ogle L.D., Lands B.E. "A Technique for Cleaning SUMMA Canisters and the Subsequent Effects of Storage on Canister Cleanliness". (1992). Proceedings of the 1992 U.S. EPA/A&WMA International Symposium, Measurement of Toxic and Related Air Pollutants. 525-531 pp

Shipp A.M., Allen B.C. (1994), "Quantitative Methods for Cancer Risk Assessment". In: "Toxic Air Pollution Handbook". D.R. Patrick Ed. Van Nostrand Reinhold.

Singh H.B., Salas L.J., Smith A.J., Shigeishi H. (1981), "Measurements of Some Potentially Hazardous Organic Chemicals in Urban Environments", *Atmospheric Environment*, 15: 601.

Soroka J.M., Isaacs R., Ball G., Singhvi R., Pritchett T., "The Effect of Water on Recoveries in Sorbent Tube and SUMMA Canisters Analysis". (1992). Proceedings of the 1992 U.S. EPA/A&WMA International Symposium, Measurement of Toxic and Related Air Pollutants. 532-538 pp

Sweet C.W., Vermette S.J. (1992), "Toxic Volatile Organic Compounds in Urban Air in Illinois", *Environ. Sci. Technol.*, 26: 165.

USEPA; (1988). "The Determination of Volatile Organic Compounds (VOCs) in Ambient Air Using Summa Passivated Canister Sampling and Gas Chromatographic Analysis", in *Compendium Method TO-14*, U.S. Environmental Protection Agency Office of Research and Development, Research Triangle Park, NC.

USEPA, (1994a). "Control Techniques for Fugitive VOC Emissions from Chemical Process Facilities". U.S. Environmental Protection Agency EPA/625/R-93/005.

USEPA, (1994b). "Locating and Estimating Air Emissions from Sources of Toluene". U.S. Environmental Protection Agency. EPA-454/R-93-047.

USEPA; (1997a). "The Determination of Volatile Organic Compounds (VOCs) in Ambient Air Using Summa Passivated Canister Sampling and Gas Chromatographic Analysis", in

Compendium Method TO-14a, U.S. Environmental Protection Agency Office of Research and Development, Research Triangle Park, NC.

USEPA; (1997b). "The Determination of Volatile Organic Compounds (VOCs) in Ambient Air Using Summa Passivated Canister Sampling and Gas Chromatographic Analysis", in *Compendium Method TO-15*, U.S. Environmental Protection Agency Office of Research and Development, Research Triangle Park, NC.

USEPA, (1998a). "Locating and Estimating Air Emissions from Sources of Benzene". U.S. Environmental Protection Agency. EPA-454/R-98-011.

USEPA; (1998b). "Handbook for Air Toxics emission Inventory Development". U.S. Environmental Protection Agency. EPA-454/B-98-002.

USEPA, (1999a). "Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air". U.S. Environmental Protection Agency. EPA/625/R-96/010b.

USEPA, (1999b). "1997 Urban Air Toxic Monitoring Program (UATMP)". U.S. Environmental Protection Agency. EPA-454/R-99-036.

USEPA, (1999c). "Compilation of Air Pollutant Emission Factors". U.S. Environmental Protection Agency. EPA/AP-42.

Vega E., Mugica V., Carmona R., Valencia E., (2000). "Hydrocarbon Source Apportionment in Mexico City Using the Chemical Mass Balance Receptor Model". *Atmospheric Environment* 34, 4121-4129.

Winberry W.T., (1999). "Hazardous Air Pollutants (HAPs) Sampling and Analysis by USEPA Methods". Course: Air 236. Air & Waste Management Association.

Winslow M.G., Roberts D.F., Keller M.E., (1993). "Determination of VOCs in Ambient Air at 0.1 ppbv for the Clean Air Status and Trends Network (CASTnet). Proceedings of the 1993 U.S. EPA/A&WMA International Symposium, Measurement of Toxic and Related Air Pollutants. 313-318 pp

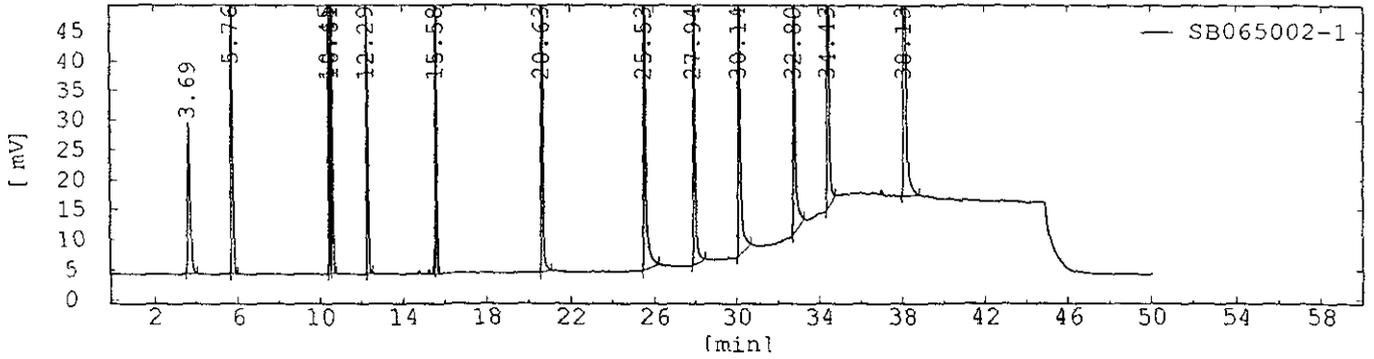
Wong J., Cardin D.B., Deschenes J.T., (1993). "Improved Sensitivity and Quality Assurance in SUMMA canister Analysis Using EPA Method TO14". Proceedings of the 1993 U.S. EPA/A&WMA International Symposium, Measurement of Toxic and Related Air Pollutants. 327-332 pp

Young A.T., Betterton E.A., Saldívar de Rueda L., (1997). "Photochemical Box Model for Mexico City" *Atmósfera*. 10: 161-178.

Yokouchi Y., Ambe Y., Maeda T., (1986). "Automated Analysis of C3-C13 Hydrocarbons in the Atmosphere By Capillar Gas Chromatography with a Cryogenic Preconcentration". *Analytical Sciences*, 2, 571-575.

Cromatograma del gas estándar.

B065002 101/03/06 11:48:12

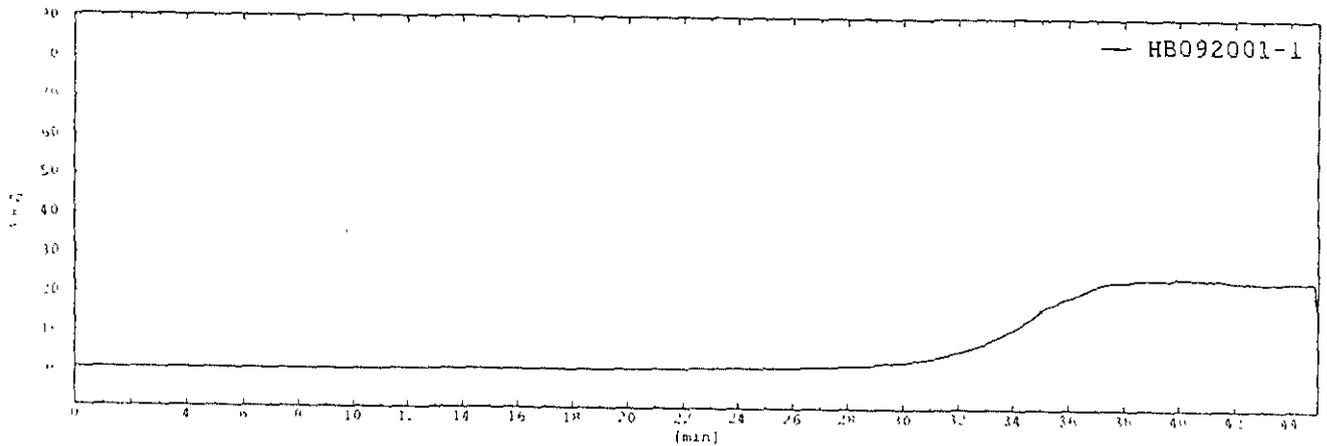


PKNO	NAME	TIME MARK	CONC	AREA	HEIGHT
1		3.69	3.319	218718.13	25466.9
2		5.76	5.141	338734.16	58614.6
3		10.45	4.989	328721.74	112533.5
4		10.61	6.929	456579.30	136093.2
5		12.29	4.282	282186.34	70693.9
6		15.58	8.576	565081.96	174866.7
7		20.63	9.429	621307.79	168509.0
8		25.53	8.361	550919.60	118063.6
9		27.94	7.576	499198.01	112705.9
10		30.14	9.205	606565.01	123649.7
11		32.80	7.925	522182.86	112740.7
12		34.43	12.598	830149.06	183395.0
13		38.13	11.671	769023.85	120056.8
TOTAL			100.000	6589367.81	1517389.5

En todos los cromatogramas el pico número 9 corresponde a benceno, mientras que el pico número 11 corresponde a tolueno.

Cromatograma del blanco (helio)

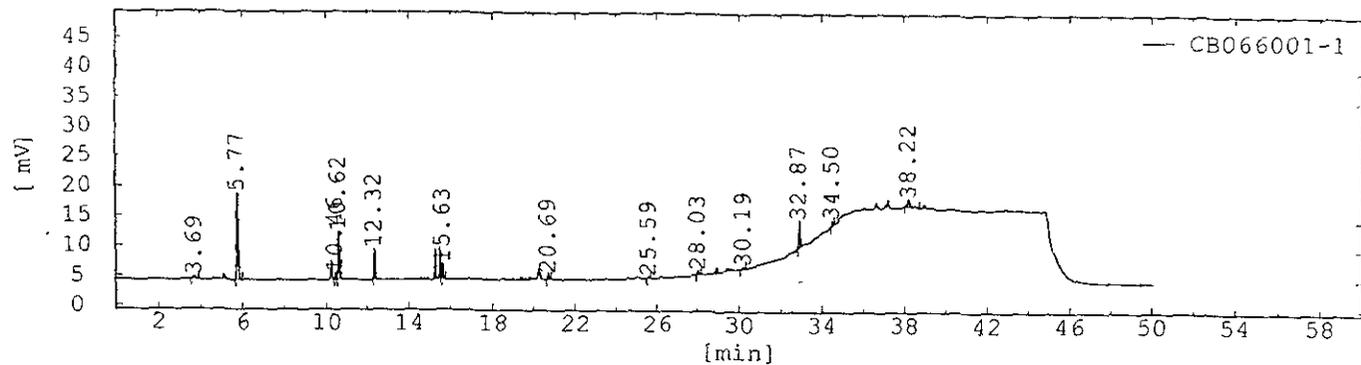
HB092001 101/04/07 08:54:03



PKNO	NAME	TIME MARK	CONC	AREA	HEIGHT
TOTAL			100.000		

Cromatograma, Centro de Ciencias de la Atmósfera (24 horas), Serie 33.

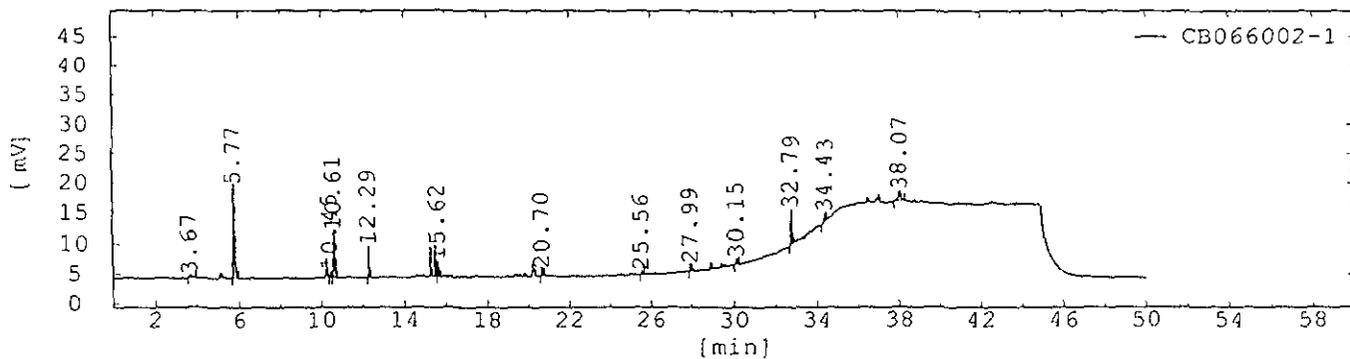
B066001 101/03/07 17:39:46



PKNO	NAME	TIME MARK	CONC	AREA	HEIGHT
1		3.69	2.121	3798.06	427.6
2		5.77	41.112	73614.30	14570.8
3		10.46	2.230	3993.38	1195.1
4		10.62	V 19.894	35621.33	8036.7
5		12.32	7.009	12550.79	5191.9
6		15.63	V 4.673	8367.68	2631.7
7		20.69	2.233	3997.61	975.3
8		25.59	0.748	1339.51	332.6
9		28.03	1.559	2791.33	746.7
10		30.19	0.770	1379.08	357.3
11		32.87	9.382	16799.29	4462.4
12		34.50	1.889	3382.70	812.5
13		38.22	6.379	11421.75	1245.0
TOTAL			100.000	179056.80	40985.7

Cromatograma, Centro de Ciencias de la Atmósfera (24 horas), réplica, Serie 33.

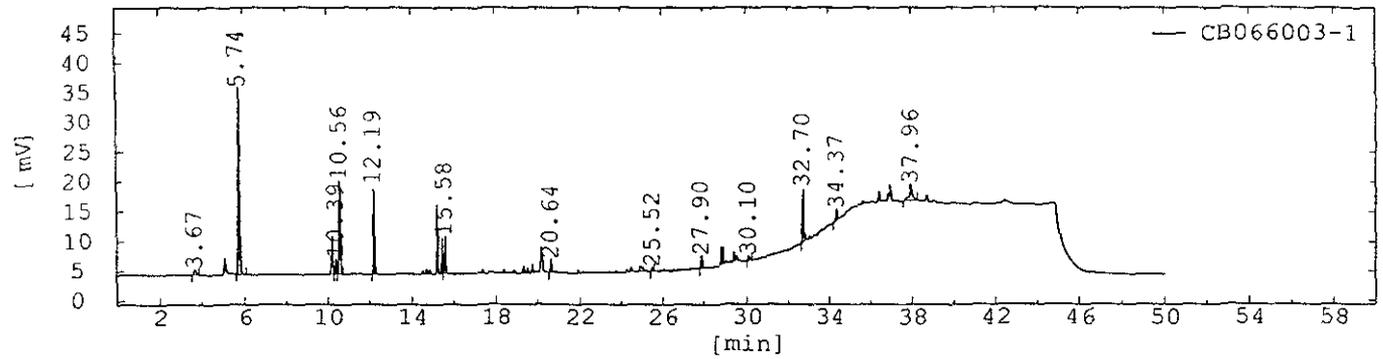
B066002 101/03/07 18:39:46



PKNO	NAME	TIME MARK	CONC	AREA	HEIGHT
1		3.67	1.869	3653.95	422.7
2		5.77	38.266	74830.11	15276.6
3		10.45	1.990	3891.01	1152.9
4		10.61	V 18.595	36364.20	7584.0
5		12.29	6.382	12481.22	5239.0
6		15.62	V 4.313	8433.56	2606.4
7		20.70	2.459	4808.84	1179.4
8		25.56	1.121	2192.39	575.4
9		27.99	2.116	4138.01	1154.2
10		30.15	1.914	3743.87	939.6
11		32.79	10.540	20610.72	5631.4
12		34.43	2.959	5785.71	1392.7
13		38.07	7.477	14620.77	1704.8
TOTAL			100.000	195554.36	44859.1

Cromatograma, Centro de Ciencias de la Atmósfera (Grab), Serie 33

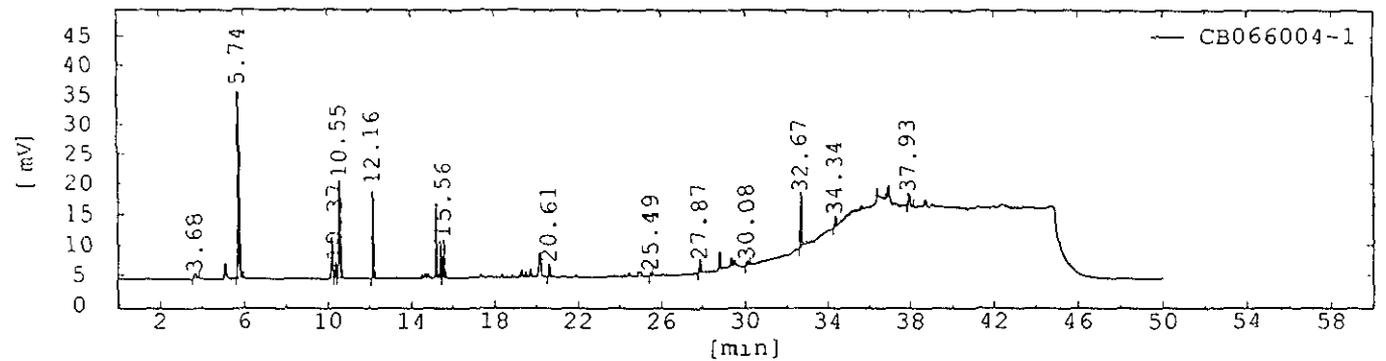
B066003 101/03/07 19:39:46



PKNO	NAME	TIME	MARK	CONC	AREA	HEIGHT
1		3.67		1.694	6523.36	838.4
2		5.74		38.247	147246.66	31150.2
3		10.39	V	2.525	9720.24	2716.2
4		10.56	V	20.553	79126.22	15737.5
5		12.19		9.817	37795.84	15002.4
6		15.58	V	5.127	19737.29	6256.3
7		20.64		1.930	7428.93	2214.4
8		25.52		0.656	2527.45	666.5
9		27.90		1.799	6924.78	2057.0
10		30.10		0.794	3058.39	748.2
11		32.70		8.465	32588.74	9012.9
12		34.37		1.969	7581.09	1765.9
13		37.96		6.423	24729.52	2685.6
TOTAL				100.000	384988.50	90851.5

Cromatograma, Centro de Ciencias de la Atmósfera (Grab), réplica, Serie 33

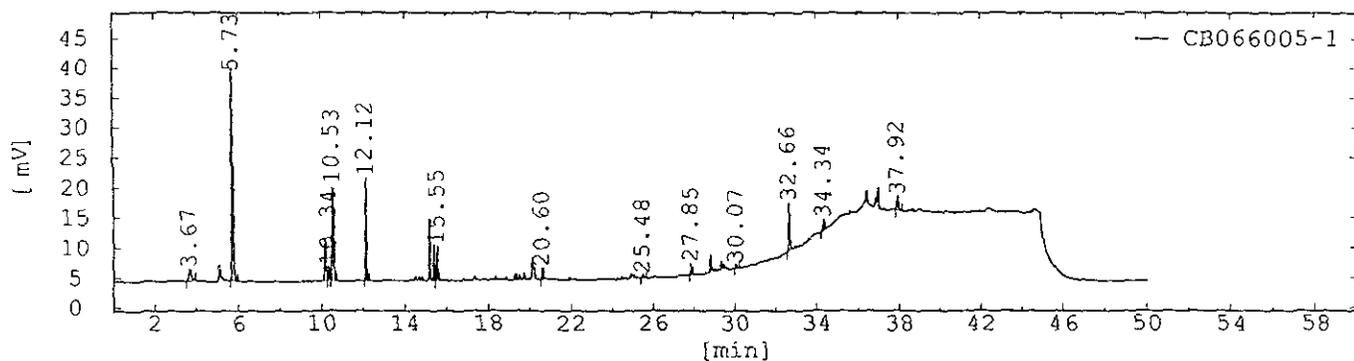
B066004 101/03/07 20:39:46



PKNO	NAME	TIME	MARK	CONC	AREA	HEIGHT
1		3.68		1.797	6767.55	870.2
2		5.74		39.747	149651.47	31895.4
3		10.37	V	2.653	9988.41	2904.2
4		10.55	V	21.500	80951.94	16258.6
5		12.16		10.189	38361.26	15190.1
6		15.56	V	5.332	20076.98	6511.3
7		20.61		1.997	7520.03	2273.6
8		25.49	V	0.662	2492.65	645.5
9		27.87		1.854	6979.52	2045.9
10		30.08		0.754	2840.09	688.8
11		32.67		8.672	32649.86	8636.2
12		34.34	V	1.782	6711.05	1634.5
13		37.93		3.060	11522.38	2071.2
TOTAL				100.000	376513.18	91625.4

Cromatograma, Unidad Habitacional (Grab), Serie 33.

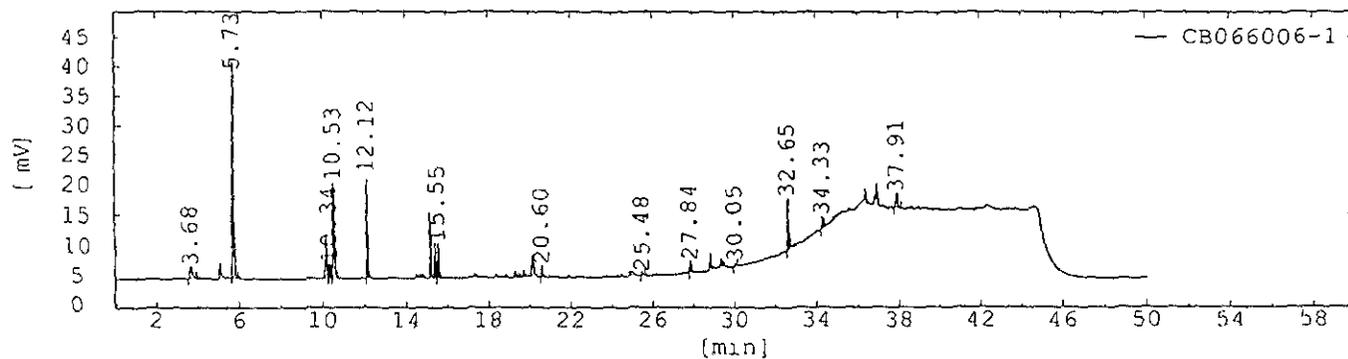
B066005 101/03/07 21:39:46



PKNO	NAME	TIME MARK	CONC	AREA	HEIGHT
1		3.67	4.326	17527.75	2006.5
2		5.73	39.586	160381.44	35850.4
3		10.34	2.407	9751.85	2515.9
4		10.53	20.875	84576.20	15971.3
5		12.12	11.187	45323.69	17248.1
6		15.55	4.498	18223.05	5899.3
7		20.60	1.610	6522.57	2035.5
8		25.48	0.640	2591.12	633.8
9		27.85	1.622	6572.25	2000.7
10		30.07	0.694	2811.49	659.5
11		32.66	7.373	29871.10	8133.3
12		34.34	1.929	7814.56	1895.0
13		37.92	3.254	13183.72	2388.6
TOTAL			100.000	405150.77	97238.0

Cromatograma, Unidad Habitacional (Grab), réplica, Serie 33.

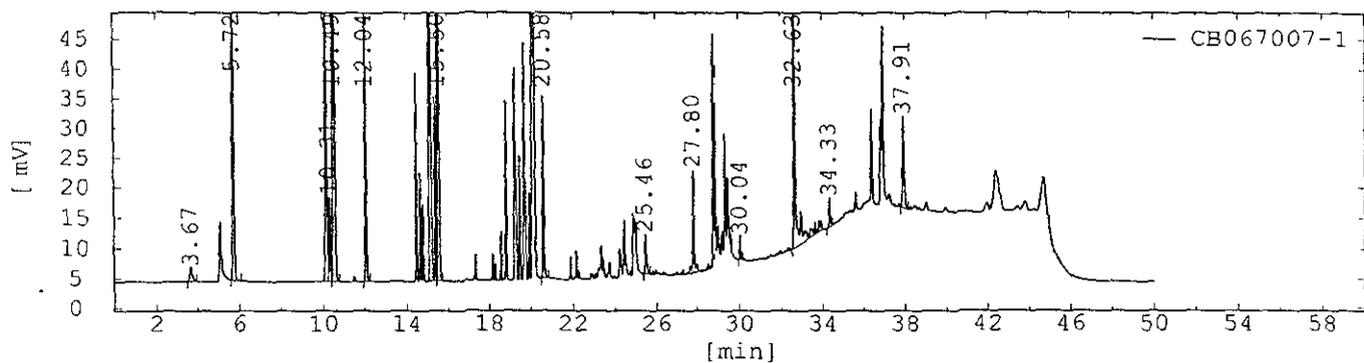
B066006 101/03/07 22:39:46



PKNO	NAME	TIME MARK	CONC	AREA	HEIGHT
1		3.68	4.301	17804.10	2052.3
2		5.73	39.808	164786.83	36682.4
3		10.34	2.391	9896.43	2525.4
4		10.53	21.105	87363.11	15931.8
5		12.12	11.046	45725.47	17267.5
6		15.55	4.495	18605.88	5921.3
7		20.60	1.696	7020.55	2085.6
8		25.48	0.635	2630.04	597.8
9		27.84	1.586	6566.92	1976.0
10		30.05	0.649	2685.30	654.0
11		32.65	7.273	30106.64	8293.9
12		34.33	1.835	7596.55	1841.1
13		37.91	3.180	13163.97	2366.4
TOTAL			100.000	413951.79	98195.4

Cromatograma, Gasolinería (Grab), Serie 33.

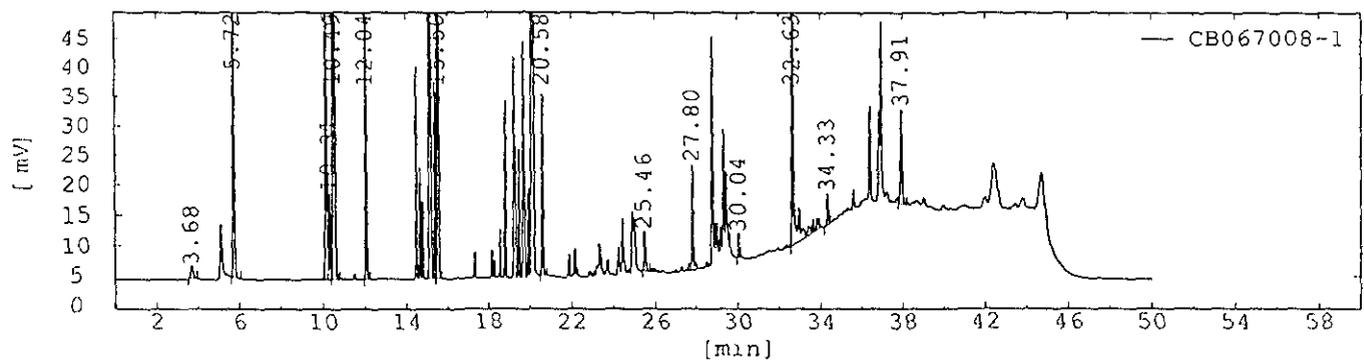
B067007 101/03/07 23:39:46



PKNO	NAME	TIME MARK	CONC	AREA	HEIGHT
1		3.67	0.764	19755.55	2308.4
2		5.72	11.689	302064.81	74953.8
3		10.31	V 2.210	57107.32	14049.3
4		10.49	V 28.231	729541.99	129027.8
5		12.04	8.180	211397.13	63157.4
6		15.50	V 25.742	665230.09	174821.9
7		20.58	4.410	113967.54	33207.6
8		25.46	1.193	30819.51	6708.0
9		27.80	V 2.411	62311.80	17200.8
10		30.04	0.606	15648.15	3861.4
11		32.63	10.338	267156.19	62171.8
12		34.33	0.821	21214.51	4870.5
13		37.91	3.404	87962.33	15566.7
TOTAL			100.000	2584176.92	601905.4

Cromatograma, Gasolinería (Grab), réplica, Serie 33.

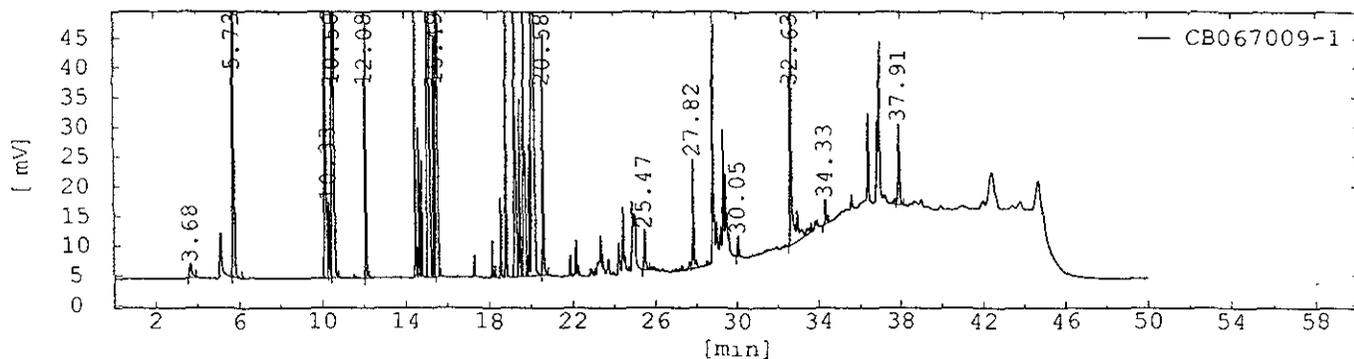
B067008 101/03/08 00:39:46



PKNO	NAME	TIME MARK	CONC	AREA	HEIGHT
1		3.68	0.748	19578.66	2142.9
2		5.72	11.548	302298.66	74705.1
3		10.31	V 2.205	57725.18	14285.7
4		10.49	V 28.159	737163.72	134134.5
5		12.04	8.179	214107.45	63427.6
6		15.50	V 25.741	673861.73	178066.5
7		20.58	4.352	113934.53	32826.8
8		25.46	1.200	31427.14	6865.7
9		27.80	V 2.406	62976.08	17738.3
10		30.04	0.638	16714.51	4080.3
11		32.63	10.450	273557.62	63945.8
12		34.33	0.842	22050.24	5162.9
13		37.91	V 3.532	92472.87	16243.3
TOTAL			100.000	2617868.37	613625.6

Cromatograma, Gasolinería (Grab), duplicado Serie 33.

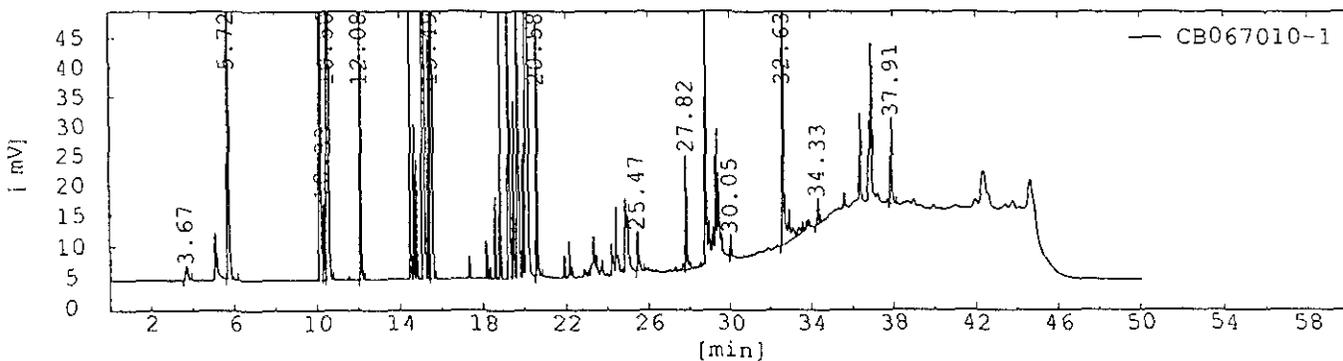
B067009 101/03/08 01:39:46



PKNO	NAME	TIME MARK	CONC	AREA	HEIGHT
1		3.68	0.578	19712.33	2334.2
2		5.73	10.352	353048.80	78481.2
3		10.33	V 1.422	48499.29	12836.8
4		10.50	V 34.063	1161712.76	213828.0
5		12.08	5.186	176860.22	55002.5
6		15.49	V 29.316	999827.17	244375.0
7		20.58	V 4.464	152236.93	43468.3
8		25.47	0.898	30610.98	6748.7
9		27.82	V 1.978	67451.43	18714.1
10		30.05	0.393	13394.86	3484.8
11		32.63	8.451	288230.29	71191.2
12		34.33	0.542	18471.91	4188.2
13		37.91	V 2.358	80416.96	13711.2
TOTAL			100.000	3410473.93	768364.4

Cromatograma, Gasolinería (Grab), duplicado, réplica, Serie 33.

B067010 101/03/08 02:39:46



PKNO	NAME	TIME MARK	CONC	AREA	HEIGHT
1		3.67	0.566	19552.11	2293.7
2		5.72	10.553	364298.60	79393.2
3		10.33	V 1.407	48574.84	12973.3
4		10.50	V 34.094	1176986.82	219119.7
5		12.08	5.119	176733.19	54828.2
6		15.49	V 29.196	1007903.73	245637.6
7		20.58	4.423	152699.38	43352.3
8		25.47	0.893	30830.66	6509.7
9		27.82	V 1.951	67337.83	19183.2
10		30.05	0.391	13502.43	3501.4
11		32.63	8.561	295532.16	67878.1
12		34.33	0.536	18494.77	4170.7
13		37.91	V 2.311	79787.30	14449.2
TOTAL			100.000	3452278.81	773290.7