

Determinación de compuestos orgánicos volátiles en la atmósfera de la Ciudad de México mediante el uso de sistemas ópticos y métodos convencionales

MARIA ESTHER RUIZ, JOSE LUIS ARRIAGA e ISIDORO GARCIA

*Gerencia de Ciencias de Ambiente, Instituto Mexicano del Petróleo,
Av. 100 Metros 152, México, D. F., 07790, México*

(Manuscrito recibido el 24 de febrero de 1995; aceptado en forma final el 11 de agosto de 1995)

RESUMEN

Desde 1991, se han determinado las concentraciones de los compuestos orgánicos volátiles (COV) presentes en la atmósfera de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM) mediante diferentes métodos de muestreo y análisis. Las muestras recolectadas en cartuchos y canisteres se analizan por cromatografía de gases o de líquidos. También se ha iniciado el monitoreo continuo de la atmósfera mediante un analizador de la absorción diferencial en trayectorias largas conocido como DOAS.

El Instituto Mexicano del Petróleo junto con la Agencia de Protección al Ambiente de los Estados Unidos (EPA) y las autoridades ambientales en México han llevado a cabo cuatro campañas de muestreo y análisis de aire del ambiente en canisteres, siguiendo la metodología TO-14 de la EPA. Las campañas se han llevado a cabo en el mes de marzo, porque es en este mes cuando han sucedido los peores episodios de ozono. Se han hecho muestreos adicionales durante el mes de noviembre con objeto de comparar los resultados entre las diferentes estaciones del año.

En marzo de 1993, se recolectaron muestras en tres diferentes tipos de cartuchos que absorben selectivamente a los compuestos carbonilo, los hidrocarburos ligeros (C_2-C_4) y los hidrocarburos pesados (C_5-C_{15}).

Las tres técnicas de muestreo, canisteres, cartuchos y DOAS revelan concentraciones atmosféricas altas de compuestos orgánicos volátiles, especies precursoras del ozono, estas altas concentraciones explican las excedencias a las normas observadas frecuentemente en la ZMCM. La cinética del conjunto de reacciones indica entonces, que la formación de ozono en esta atmósfera estará limitada por los óxidos de nitrógeno que en este caso son los precursores en menor concentración relativa y por lo tanto, la especie limitante de las reacciones.

Las tres técnicas ofrecen diferentes ventajas para la determinación de las especies en la atmósfera, las muestras en canisteres nos dan la concentración total de los COV y la concentración de más de 200 especies diferentes así como también permiten la determinación de CO y CH₄. El muestreo en cartuchos puede utilizarse para detectar emisiones ocasionales. Por otro lado el DOAS es un medio para seguir la evolución de especies selectas durante períodos largos que permite analizar la influencia de los parámetros meteorológicos como la velocidad y dirección del viento, sobre la concentración de cada contaminante. Los resultados que aquí se presentan se obtuvieron mediante la colaboración del grupo de Ciencias del Ambiente del Instituto Mexicano del Petróleo (GCA-IMP) con otros grupos.

ABSTRACT

Since 1991, volatile organic compounds (VOC) have been determined in Mexico City Metropolitan Area (MCMA) using different analyzing methods. Samples collected in cartridges and canisters are analyzed by GC-MS and HPLC. Continuous monitoring by a long path differential absorption analyzer (DOAS) has also been performed.

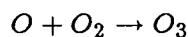
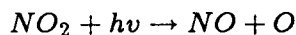
The Mexican Petroleum Institute (IMP) along with the USEPA and the collaboration of the Mexican environmental authorities have performed, following the EPA TO-14 method, four sampling campaigns of ambient air in canisters among 1992 and 1993. The campaigns were designed to be performed during March, month in which the worst ozone episodes have taken place. Additional sampling was performed in November in order to compare differences between seasons. In March 1993, samples in three different kinds of cartridges were used which selectively adsorb carbonyl compounds, light hydrocarbons (C₂-C₄) and heavier hydrocarbons (C₅-C₁₅).

The three techniques employed, canisters, cartridges and the DOAS, reveal very high atmospheric concentrations of the volatile organic compounds, species identified as ozone precursors, these high concentration might appear as responsible for the ozone standards exceedances. The kinetics of the whole set of atmospheric reactions points then to nitrogen oxides as the limiting species since their relative smaller abundance. This fact engender a NO_x limited atmosphere.

The three techniques offer different advantages for the determination of species in the atmosphere, the canisters samples provides the total VOC concentration, the speciation of more than 200 compounds and the determination of CO and CH₄. The sampling in cartridges could be used to detect occasional emissions. On the other hand the DOAS provides the means to follow the evolution of selected species during long periods and the influence of meteorological parameters as the wind speed and direction, on the concentration of each pollutant. The results presented here were obtained through collaboration of the Environmental Sciences group of the Mexican Petroleum Institute (GCA-IMP) with different people and groups.

1. Introducción

La Ciudad de México se localiza en una cuenca elevada a 2240 m sobre el nivel del mar, rodeada de montañas y a una latitud de 19 °N, esta particular localización geográfica hace que reciba una constante radiación solar que favorece la formación de ozono. Frecuentemente en alguna parte de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM) se rebasa, en varias veces, la norma de calidad del aire para el ozono (O₃). Este es un contaminante secundario que se forma en la atmósfera a partir de sus precursores, los hidrocarburos y otros compuestos orgánicos volátiles y los óxidos de nitrógeno (NO_x), principalmente el NO₂ que por fotólisis da lugar a la formación de ozono.



La ZMCM abarca una superficie de 2346 km² y en ella habitan aproximadamente 18 millones de personas. Todos los días se vierten a la cuenca atmosférica las emisiones de aproximadamente 3 millones de automóviles, 300 mil industrias y las ocasionadas por las diversas actividades de sus habitantes.

Las emisiones más abundantes corresponden a procesos de combustión que generan principalmente monóxido de carbono (CO), NO_x y los llamados compuestos orgánicos volátiles (COV). Estos últimos llegan también a la atmósfera por evaporación de combustibles y disolventes.

Las concentraciones atmosféricas de CO, O₃ y NO_x son indicadores de la calidad del aire en una región determinada, por ello en la ZMCM se han monitoreado desde 1986 mediante la Red Automática de Monitoreo Atmosférico (RAMA), que actualmente administra el Gobierno

de la Ciudad. A pesar de que los COV son precursores en la formación del ozono, no permite determinar un criterio sobre su concentración en la atmósfera ya que cada especie individual en esta familia presenta una reactividad atmosférica diferente. Sin embargo, la determinación tanto de las concentraciones totales de COV como la concentración de las especies individuales es de gran utilidad para la planeación de estrategias de control de emisiones y permite conocer la contribución de diferentes fuentes.

En la ZMCM no se habían realizado esfuerzos contundentes para la determinación de las concentraciones de COV en la atmósfera. Las primeras mediciones se hicieron a finales del año 1991 en un esfuerzo conjunto de el Instituto Nacional de Ecología (INE) de México y la Agencia de Protección al Ambiente de los EUA (EPA, por sus siglas en inglés) (IMP, 1994). A partir de 1992 el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP), en colaboración con las autoridades ambientales en México y laboratorios especializados en diferentes partes del mundo ha participado en seis campañas de muestreo y monitoreo de estos compuestos. En este artículo se cotejan los resultados, obtenidos por el IMP en cuatro campañas (Seila, 1993) con los resultados de las demás campañas (Arriaga y Seila, 1992, 1993; Guillermo, 1993), algunas de ellas simultáneas, en las que se emplearon técnicas diferentes de muestreo y análisis. Los resultados obtenidos a la fecha constituyen una base de datos única con resolución espacial y temporal que ha ayudado a entender el problema de la formación de ozono en la ZMCM (Persson, 1993) y sentado bases para reforzar las estrategias de control de la contaminación atmosférica.

2 Metodología experimental

Técnicas de muestreo

La identificación y cuantificación de los COV en el aire puede hacerse mediante dos tipos de técnicas diferentes. Una de ellas consiste en recolectar muestras puntuales de aire cuya composición química se determina posteriormente en el laboratorio. El otro tipo utiliza métodos espectroscópicos y permite el monitoreo continuo o semi-continuo de algunos COV seleccionados, tal es el caso del instrumento conocido como DOAS (por las siglas de Differential Optical Absorption Spectroscopy). Ambos tipos de técnicas de muestreo, puntuales y espectroscópicas, se han empleado para la determinación de COV en la ZMCM.

Las muestras puntuales se obtienen haciendo pasar aire, con un flujo conocido, a través de cartuchos empacados que contienen sustancias en las que se fijan los COV, dependiendo del material dentro de los cartuchos los hidrocarburos se adsorben selectivamente según el número de átomos de carbono que contienen. El aire se hace pasar dentro de los cartuchos utilizando una bomba manual con un medidor de flujo que permite determinar el volumen total de aire en el tiempo de muestreo. Con objeto de no saturar la capacidad de adsorción de los distintos materiales el tiempo de muestreo es relativamente corto.

Los cartuchos que se han utilizado en las campañas en las que ha participado el IMP contienen Carbosieve S-III para adsorber selectivamente los hidrocarburos ligeros (C_2-C_5), Carbopack B para los hidrocarburos (C_2-C_8) y Carbotrap C para los hidrocarburos pesados (C_8-C_{15}). Los cartuchos para atrapar los compuestos carbonilo contienen gel de sílica impregnada con 2,4-dinitrofenil hidrazina (DNPH).

Otra técnica para muestras puntuales utiliza recipientes de acero llamados canisteres en la que se atrapan volúmenes conocidos de aire. Esta técnica permite hacer muestreos instantáneos o integrados de larga duración. Utilizando canisteres, en la ZMCM, se han recolectado muestras instantáneas, de una hora, de tres horas y de 24 horas. El tiempo de muestreo más frecuentemente en períodos de 3 horas, siguiendo la norma de calidad del aire respecto a hidrocarburos diferentes del metano existente en los Estados Unidos en 1984 (Finlayson-Pitts y Pitts, 1986),

que exigía una concentración no mayor de 0.24 ppmC en el período de seis a nueve de la mañana. El muestreo integrado en este período es con objeto de atrapar los principales COV relacionados con la formación de ozono ya que en este período se inician las actividades industriales y se presenta un intenso tráfico vehicular.

Las muestras de aire se recolectan en los canisteres, evacuados previamente, utilizando equipos portátiles de bombeo programables (VOCCS-ANDERSEN) provistos de controladores de flujo que permiten dosificar la obtención de las muestras. El método de muestreo recomendado por la EPA, el TO-14 (Winberry *et al.*, 1988) requiere que los canisteres tengan una superficie interna pasiva para evitar las reacciones de las especies contenidas en la muestra con las paredes del recipiente; el acabado interno se logra por un pulido electroquímico conocido como SUMMA[®] (Oliver, 1986).

Los canisteres presentan algunas ventajas sobre los cartuchos: la primera es que una vez que se recolectan las muestras no se exige un cuidado especial, a diferencia de los cartuchos que una vez que las muestras se atrapan deben conservarse en refrigeración para evitar la desorción de los compuestos, también son ventajas que en los canisteres se atrapan en una sola muestra todos los compuestos desde C₂ hasta C₁₅; y que dado el volumen recolectado, generalmente 6 litros, se pueden repetir los análisis, en esas muestras, adicionalmente se puede determinar el contenido de CO y CH₄. Otra ventaja de los canisteres es que es posible volver a utilizarlos, después de un proceso de limpieza, por su acabado interior que evita la absorción de los COV en las paredes, mientras que los cartuchos sólo pueden utilizarse una sola vez.

A partir de 1993 se puso en operación, en el centro de la Ciudad de México cerca de la estación La Merced, un DOAS (marca OPSIS UV) para el monitoreo continuo de las concentraciones en el ambiente de NO₂, SO₂, O₃, HONO, formaldehído, benceno, tolueno, p-xileno, estireno y fenol. El transmisor de UV se colocó a una altura de 13 m sobre el nivel de la calle y el receptor-analizador se puso a una distancia de 510 m a una altura de 25 m sobre el nivel de la calle. La trayectoria óptica cruza dos avenidas principales con un tráfico vehicular pesado. El DOAS estuvo monitoreando las concentraciones de los contaminantes atmosféricos anteriormente mencionados de manera continua durante la semana del 28 de marzo al 2 abril de 1993. Se hicieron registros de las lecturas de las diferentes especies cada 15 minutos.

El método de muestreo de hidrocarburos que más se ha utilizado en la ZMCM, es el muestreo en canisteres. Los resultados que se presentan en este trabajo fueron obtenidos durante las campañas realizadas en 1992 y 1993.

3. Descripción de los sitios de muestreo

En la ZMCM los vientos diurnos usualmente corren del noreste al suroeste, por lo que no es raro que la mayor concentración de ozono se observe en el suroeste de la Ciudad de México. Los sitios de muestreo de COV se escogieron a lo largo de la trayectoria de vientos cerca o dentro de las estaciones de monitoreo de la RAMA con objeto de aprovechar el registro de los parámetros meteorológicos y de contaminantes que ésta realiza. También se obtuvieron muestras en sitios de referencia, viento arriba, en la periferia de la ZMCM o fuera de ella. Cada lugar está caracterizado por su diferente uso de suelo, que puede ser industrial, residencial y comercial o de servicios, esto implica actividades y emisiones desiguales. La localización geográfica de los sitios de muestreo se puede ver en la Figura 1. La numeración y detalle de cada sitio se enlista a continuación.

Sitio No. 1. Xalostoc. Se localiza en el noreste de la ZMCM. El área se caracteriza por una fuerte actividad industrial, está cercana a dos avenidas principales con un tráfico intenso de

camiones de carga pesada. Cerca de la estación existe un taller mecánico, una fundidora y una planta cementera; la urbanización e instalaciones generales del área son inadecuadas.

Sitio No. 2. Tlanepantla. Se localiza en el noroeste de la ZMCM. La estación de monitoreo se encuentra en un área con un uso mixto de suelo, principalmente residencial y comercial. Se caracteriza por un tráfico pesado tanto de automóviles privados como de vehículos de transporte público. Cerca de la estación hay algunas industrias químicas y pequeños caminos sin pavimentar.

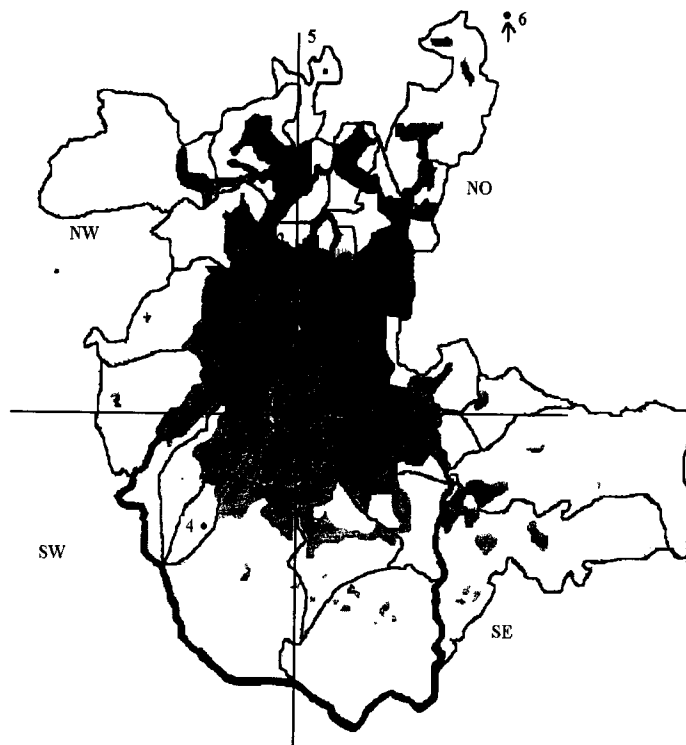


Fig. 1. Localización de los sitios de muestreo de COV en la ZMCM. 1) Xalostoc, 2) Tlanepantla, 3) La Merced, 4) Pedregal, 5) Cuautitlán, 6) La Reforma y 7) IMP.

Sitio No. 3. La estación La Merced. Se encuentra frente a un parque deportivo, en un vecindario completamente urbanizado en el centro de la ciudad; el principal uso de suelo es residencial asociado a un tráfico vehicular muy intenso.

Sitio No. 4. La estación Pedregal. Está localizada viento abajo, en el suroeste de la ZMCM, dentro de un área residencial de personas de alta capacidad económica, cuenta con todos los servicios y presenta poco tráfico vehicular. En esta estación es donde más frecuentemente se registran excedencias a la norma de ozono.

Sitio No. 5. La estación Cuautitlán. Se localiza en las instalaciones del campo 4 de la Facultad de Estudios Superiores de la UNAM. Es un sitio en los límites del área urbana al norte de la ZMCM, que tiene características de área semirural, cercana a una carretera federal importante.

Sitio No. 6. El sitio de La Reforma. Está aproximadamente a 100 km al noreste de la ZMCM en las afueras de una ciudad pequeña, de menos de 500 mil habitantes.

Sitio No. 7. IMP. El IMP se encuentra en el norte centro de la ZMCM, presenta un uso mixto del suelo, residencial y comercial, no lejos de una zona industrial de tamaño medio que se encuentra hacia su lado oeste.

4. Campañas de muestreo

Durante 1991 se realizaron dos campañas de muestreo y especiación de COV en la ZMCM, la primera realizada conjuntamente por el IMP y el Laboratorio Nacional de Los Alamos de los EUA, se llevó a cabo en febrero de 1991 y se emplearon cartuchos (IMP, 1994), mientras que en la segunda se recolectaron muestras instantáneas en canisteres, esta campaña se llevó a cabo en octubre de 1991 y participaron la SEDUE y la EPA (Seila, 1993).

En la campaña de febrero de 1991, se utilizaron cartuchos Supelco ORBO-100, empacados con negro de carbón grafitizado Carbotrap. El flujo nominal de aire a través de los cartuchos fue 0.25 l/m empleando bombas manuales. El período de muestreo fue de dos a tres horas por lo que se calcula que el volumen total de aire que se hizo pasar por los cartuchos fue entre 30 y 45 litros.

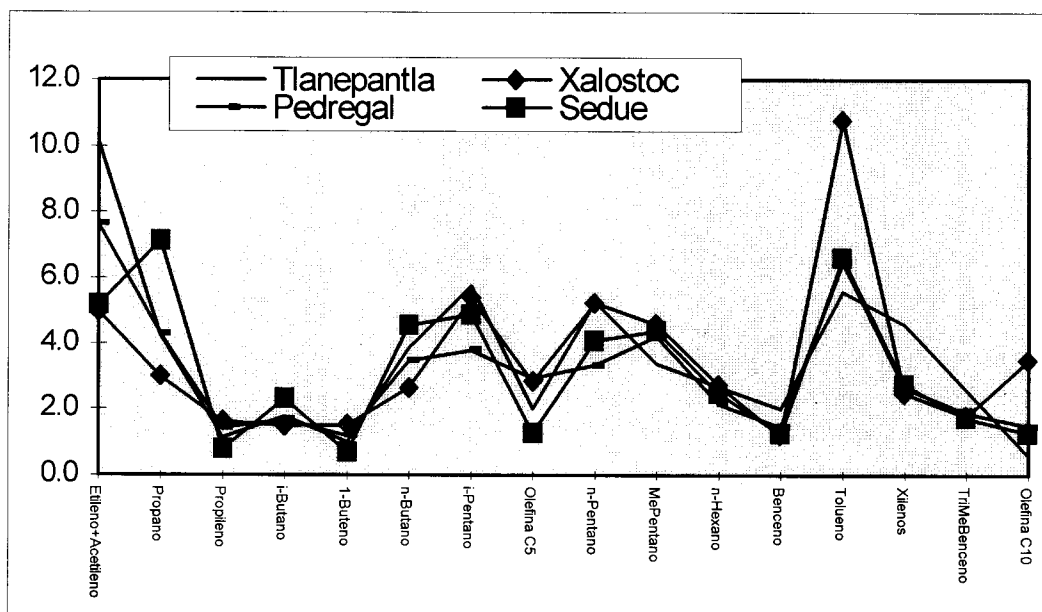


Fig. 2. Porcentaje promedio de las principales especies en muestras de 1991 en la ZMCM.

La campaña de octubre de 1991 consistió de 10 muestras instantáneas recolectadas, en canisteres, en diversos puntos de la ZMCM. En estas primeras muestras sobresalen por un lado la baja concentración total promedio (menor de 1 ppmC) y por el otro, las altas concentraciones de los alcanos de cadena corta, C₃ - C₅. Las 16 especies con mayores concentraciones porcentuales (graficadas en la Fig. 2) constituyen más del 50% de las muestras. Los compuestos predominantes pueden dar indicios de las actividades en estas diferentes zonas, así por ejemplo, tenemos que en las muestras de Xalostoc el porcentaje de concentración de tolueno es mayor que en otros casos, representando una mayor actividad de tipo industrial en esa zona. Debe advertirse,

sin embargo, que estas muestras por ser instantáneas pueden contener influencias sumamente locales en el tiempo que afecten el resultado. Por ejemplo, la concentración promedio de tolueno en las muestras anteriores disminuye hasta 6.9% cuando en el promedio se discrimina la muestra con mayor concentración, comparativamente alta.

En enero de 1992, marzo de 1992, marzo de 1993 y noviembre de 1993 se realizaron campañas con muestras integradas colectadas de 6:00 a 9:00 a.m. Para comparar se obtuvieron muestras adicionales a otras horas del día y con diferente duración del período de muestreo, en total son nueve series diferentes de muestreo. Las características de cada serie de muestras se dan en la Tabla 1.

	Sitios	1	2	3	4	5	6	7	Total
<i>Campaña</i>	<i>Período</i>								
I. Enero 1992	6-9							2	2
II. Marzo 1992	6-9	15	15	15	9	5	5	1	65
II. Marzo 1992	12-15		9		9				18
IV. Marzo 1993	6-9	3		3	3				9
V. Noviembre 1993	6-9	5		5	5	5		4	24
VI. Noviembre 1993	0-3							3	3
VII. Noviembre 1993	6,7,8			6					6
VIII. Noviembre 1993	12-15							4	4
IX. Noviembre 1993	24 h			2				1	3
<i>Muestras por sitio</i>		23	24	31	26	10	5	15	134

1 Xalostoc 2 Tlanepantla 3 La Merced 4 Pedregal 5 Cuautitlán 6 La Reforma 7 IMP

Tabla 1. Características de muestreo, numeración, período, fechas y número de muestras obtenidas en los distintos sitios en la ZMCM.

El principal objetivo de estas campañas fue evaluar la contribución de los COV a la formación del ozono, a través de la determinación de su concentración total y de la cuantificación de aproximadamente de 200 especies individuales en la mezcla atmosférica. Un segundo objetivo fue distinguir la contribución de las diferentes áreas en la ZMCM, así como detectar los cambios entre una campaña y la siguiente.

Por otra parte, del 25 de marzo al 29 de marzo de 1993, se hizo una nueva campaña de recolección de muestras de COV en cartuchos. En esa campaña participaron conjuntamente la Escuela de Minas de Douai en Francia, el INE, la Comisión Metropolitana para la Prevención y Control de la Contaminación Atmosférica y el IMP. Para comparar las concentraciones obtenidas por las diferentes técnicas, también se recolectaron muestras de aire en canísteres en los mismos sitios y aproximadamente a los mismos horarios. Se utilizaron en total 80 cartuchos, 30 para muestreo de compuestos carbonilo, 5 para hidrocarburos ligeros y 45 para hidrocarburos pesados, en la Tabla 2 se indica la relación de sitios, fechas y cantidad de muestras para cada sitio de muestreo.

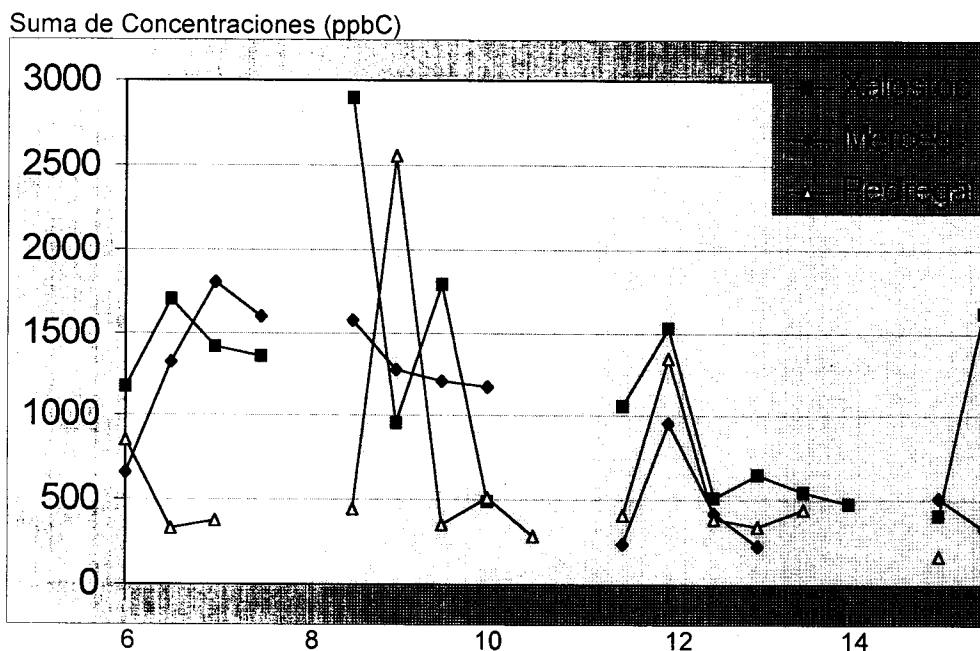


Fig. 3. Suma de concentraciones de los COV significativos en las muestras recolectadas en cartuchos.

Sitios y fechas	25/03	26/03	27/03	29/03	TOTAL
Xalostoc	2CC, 4HCP	3CC, 3HCP, 2HCL	2CC, 5HCP, 1HCL	2CC, 4HCP, 2HCL	9CC, 16HCP 5HCL
La Merced	3CC, 4HCP	3CC, 3HCP	2CC, 2HCP	3CC, 5HCP	11CC, 14HC
Pedregal	3CC, 3HCP	3CC, 3HCP	2CC, 5HCP	2CC, 4HCP	10CC, 12HCP
Núm. Muestras de Compuestos Carbonilo (CC)	8	9	6	7	30
Núm. Muestras de Hidrocarburos Pesados (HCP)	11	9	12	13	45
Núm. Muestras de Hidrocarburos Ligeros (HCL)	0	2	1	2	5

Tabla 2. Fechas y número de muestras en cartuchos en diferentes sitios, obtenidos durante la campaña de marzo de 1993.

Las muestras se obtuvieron simultáneamente en las estaciones Xalostoc, La Merced y Pedregal, en cuatro períodos de muestreo: de 06:30 a 08:00 h, antes de que se inicie la actividad fotoquímica; de 08:00 a 10:00 h cuando se presenta el tráfico vehicular más pesado; de 12:00 a 14:00 h cuando se espera la mayor concentración de ozono y después de las 14:00 h para atrapar las emisiones debidas a los picos de tráfico vehicular vespertino.

El tiempo de duración de los muestreos fue 6 minutos para los hidrocarburos ligeros, 12 minutos para los hidrocarburos pesados y 90 minutos para los compuestos carbonilo. Las muestras se refrigeraron a 4°C y se transportaron a Francia donde fueron analizadas por cromatografía de gases y espectrometría de masas.

En esta misma campaña (marzo de 1993), además del muestreo de COV se emplearon también cartuchos empacados con di-nitro-fenil-hidrazina (DNPH), para absorber selectivamente los compuestos carbonilos cuya naturaleza se determina por cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC).

En todas las campañas en que ha participado el IMP, los muestreos de COV se ha realizado en el mes de marzo, y esto se debe a que los peores episodios de ozono en la ZMCM se presentan al final del invierno. Sin embargo, con objeto de comparar diferencias entre las estaciones del año se hicieron otras campañas en el mes de noviembre.

5. Métodos analíticos

En el laboratorio, los COV se extraen de los canisteros o de los cartuchos, por dilución o mediante el uso de métodos térmicos y luego se separan e identifican por cromatografía de gases (GC, de aquí en adelante se utilizarán las siglas en inglés de los términos técnicos) y espectrometría de masas (MS). Usualmente las concentraciones de los compuestos orgánicos volátiles determinados por GC se reportan como ppmC, que significa partes por millón de carbono y se debe a que la señal del detector de ionización de flama normalmente acoplado a los equipos de GC producen una señal proporcional al número de carbonos en el compuesto, para las mismas concentraciones en ppm de metano y para el tolueno, la señal de tolueno será 7 veces más grande que la del metano.

Los COV se extrajeron con disulfuro de carbono seguido de una separación e identificación de las especies individuales por GC-MS. Esta campaña puede considerarse como meramente cualitativa pues a pesar de que se identificaron numerosos compuestos desde propano hasta compuestos de C₁₂ que incluyen alcanos, compuestos aromáticos, alcoholes, cetonas e hidrocarburos poliaromáticos, no se pudo determinar la concentración de las especies. Esto se atribuye a una baja eficiencia de desorción o poca sensibilidad de los detectores como resultado de la sobredilución de los cartuchos.

Por otra parte, los compuestos carbonilo fueron eluidos con acetonitrilo y la solución resultante analizada por HPLC con un detector de absorción UV para la identificación de los compuestos.

6. Resultados

Las muestras en los canisteros permitieron cuantificar las concentraciones de CO y de CH₄, así como la concentración total de COV. Las especies individuales se separaron por cromatografía de gases y se identificaron y cuantificaron mediante un detector de ionización de flama y espectrometría de masas.

En la Tabla 3 se encuentra el promedio de la concentración de CO y la estadística básica de las concentraciones totales de los COV para los diferentes sitios de muestreo. En esta tabla se puede apreciar que la concentración de CO y las concentraciones totales de COV varían dependiendo de la localización geográfica de las estaciones donde se obtuvieron las muestras. Además se puede ver que las concentraciones disminuyen a lo largo de la trayectoria de la masa de aire, esto es, en la estación Xalostoc las concentraciones son mayores que en La Merced y éstas mayores que para la estación Pedregal. Este comportamiento está de acuerdo con las emisiones esperadas

para las actividades características de las diferentes zonas; el perfil de concentraciones de las especies individuales varía de acuerdo al cambio de una zona industrial a una comercial y a un área residencial.

Como era de esperarse, las menores concentraciones totales se obtuvieron para los sitios de referencia, Cuautitlán y La Reforma, estas muestras también presentan las menores desviaciones estándar. En la Tabla 3 también se manifiesta una disminución considerable en las concentraciones promedio para el mismo sitio cuando se comparan las muestras recolectadas al mediodía respecto a las concentraciones obtenidas en la mañana temprano; este comportamiento puede atribuirse a la variación en la altura de la capa de mezcla, que al aumentar su altura por el calentamiento provoca una dilución de las especies. Por último, debe notarse que, para cada sitio de muestreo, las concentraciones disminuyen de un año al otro.

Año	Id. No.	No. Muestras	Conc. CO (ppm)	Conc. COV (ppmC)			Desviación Estándar
				Promedio	Máximo	Mínimo	
1992	I.7	2		2.04	2.07	2.01	0.03
	II.1	15	7.29	4.81	7.17	1.98	1.40
	II.2	15	5.36	3.33	4.68	1.55	0.90
	II.3	15	5.80	3.77	6.18	2.43	1.01
	II.4	9	2.56	1.98	2.75	1.64	0.42
	II.5	5	1.37	1.15	1.69	0.90	0.33
	II.6	5	0.66	0.65	0.92	0.24	0.26
	II.7	1	6.37	4.92	-	-	-
	III.2	9	1.82	1.54	1.93	1.33	0.19
1993	III.4	9	2.32	1.54	2.98	0.48	0.90
	IV.1	3		6.88	7.64	6.31	0.66
	IV.3	3		5.01	6.71	3.83	1.47
	IV.4	3		1.77	2.73	1.23	0.84
	V.1	5	5.87	6.66	7.70	4.68	1.35
	V.3	5	5.74	3.99	5.11	2.54	0.96
	V.4	5	3.43	2.84	4.22	1.97	1.10
	V.5	5	2.48	1.71	2.51	0.59	0.77
	V.7	4	6.66	5.09	5.41	4.66	0.34
	VI.7	3	2.41	3.20	3.51	2.87	0.32
	VII.3	6	5.26	3.80	5.97	2.37	0.32
	VIII.7	4	1.13	0.69	0.82	0.52	0.14
	IX.3	2	8.58	2.96	2.41	3.51	0.78
IX.7	1	2.70	2.20	-	-	-	

1 Xalostoc 2 Tlanepantla 3 La Merced 4 Pedregal 5 Cuautitlán 6 La Reforma 7 IMP

Tabla 3. Estadística básica de concentraciones totales de COV y CO.

En todos los casos la separación cromatográfica y la especiación de los compuestos individuales muestra que aproximadamente el 60% de la mezcla atmosférica de COV está integrada por solamente 25 compuestos. Estos presentan concentraciones mayores a 0.01 ppmC y son aproximadamente los mismos en todas las muestras por lo que se considera que son las especies más significativas en la atmósfera de la ZMCM.

En las Tablas 4 y 5 se indica el porcentaje de la muestra total que cada una de las especies significativas representa para las campañas de marzo de 1992 y 1993. Las especies que presentan las concentraciones más grandes son propano, butano, tolueno y la mezcla etileno+acetileno, estos cinco compuestos constituyen entre el 25% y el 45% de cada muestra. Debe aclararse

que las concentraciones de MePentanos, MeHexanos, Xilenos y TriMeBencenos reportados en las tablas 4 y 5 son la suma de las concentraciones de los isómeros. En las tablas también se incluyeron algunas especies cuya concentración es pequeña pero que revisten importancia por ser características de actividades particulares. Tal es el caso del MTBE, el 1,3 Butadieno y el α -Pino que representan respectivamente a ciertas actividades vehiculares, riesgo a la salud o emisiones biogénicas, el análisis de su presencia o ausencia permite comparar las diferencias en los distintos sitios de muestreo. Debe notarse el perfil diferente que presentan las muestras recolectadas temprano en la mañana respecto a las del mediodía (series II. y III.).

ESPECIES	I.7	II.1	II.2	II.3	II.4	II.5	III.2	III.4
Etileno- Acetileno	6.84	6.78	7.42	6.54	6.12	5.69	5.03	4.75
Etano	1.81	1.39	1.52	0.90	0.95	1.46	1.32	0.84
Propeno	0.80	0.95	2.03	1.02	1.09	0.95	0.62	0.53
Propano	9.30	14.05	10.34	12.89	17.30	12.73	6.47	7.95
i-Butano	2.59	3.92	3.17	3.67	4.97	3.63	2.03	2.41
l-Buteno	1.00	0.96	1.03	0.95	1.00	1.12	0.65	1.76
1,3 Butadieno	0.29	0.38	1.14	0.26	-	0.14	-	-
nButano	5.86	8.37	6.71	8.28	10.48	7.31	5.34	9.75
t-2-Buteno	1.12	0.58	0.72	0.72	1.39	0.46	1.28	2.57
Olefina C5	1.21	0.93	1.39	0.86	2.12	2.42	3.03	4.96
iPentano	2.39	3.55	3.64	4.88	3.38	2.90	5.15	4.51
nPentano	2.69	3.77	3.16	4.18	2.60	3.53	3.06	2.98
MTBE	0.63	1.24	1.36	1.72	1.09	0.75	1.28	1.10
MePentano	2.28	3.58	3.28	3.82	2.98	2.54	3.80	3.11
nHexano	1.34	2.43	1.80	2.06	1.40	1.41	2.06	1.52
ETBE	0.09	0.17	0.35	0.16	-	0.23	0.97	-
Benceno	1.01	1.31	1.29	1.49	1.17	1.05	1.20	1.23
MeHexano	1.97	1.54	1.46	1.07	1.74	1.27	1.65	2.18
nHeptano	0.66	1.10	0.96	1.12	0.75	0.83	0.73	0.86
Tolueno	4.28	5.87	4.95	4.70	3.28	4.46	6.88	4.58
Xilenos	1.95	3.58	3.02	3.22	2.49	2.17	2.87	2.79
Estireno	0.31	-	0.91	0.34	-	0.44	0.93	-
α -Pino	0.11	0.44	-	0.18	1.28	0.22	-	1.20
TriMeBencenos	3.35	2.06	1.96	2.10	1.26	2.26	1.40	0.81
SUMA	53.88	68.95	63.61	67.13	68.84	60.05	57.01	57.27
Conc. Total (ppmC)	2.040	4.805	3.329	3.772	1.979	1.148	1.544	1.536

Tabla 4. COV (ppbC) significativos en 1992.

La mezcla acetileno + etileno, propeno junto con el MTBE son indicadores de una gran actividad vehicular, las mayores concentraciones de estos compuestos se presentan en las muestras de Tlanepantla, La Merced y Pedregal. El Tolueno y los Xilenos cuya presencia se asocia además de las fuentes móviles al uso de disolventes y a la actividad industrial, se encuentra en mayor proporción en las muestras de Xalostoc. Por su parte el α - Pino es solamente significativo en las muestras obtenidas en el Pedregal.

ESPECIES	IV.1	IV.3	IV.4	V.1	V.3	V.4	V.5	V.7
Etileno - Acetileno	6.19	6.60	5.80	5.61	6.76	5.38	8.12	4.67
Etano	1.39	0.83	0.93	1.94	1.11	1.15	1.78	2.26
Propeno	0.76	1.02	0.80	1.22	2.29	1.28	1.80	0.98
Propano	19.72	15.52	10.84	14.73	11.50	22.18	16.37	10.75
i-Butano	4.62	4.34	3.17	4.77	4.44	7.41	5.54	4.18
1-Buteno	0.58	1.00	0.73	0.77	0.89	0.87	0.95	0.89
1,3 Butadieno	0.17	0.25	0.16	0.17	0.23	0.19	0.20	0.22
nButano	9.75	9.83	7.15	8.43	8.12	12.96	10.19	7.85
t-2-Buteno	0.29	0.52	0.29	0.53	0.63	0.55	0.50	0.52
Olefina C5	0.44	-	0.66	0.44	0.40	0.38	1.05	3.36
lPentano	3.55	5.37	6.31	3.26	4.13	2.98	3.21	3.06
nPentano	3.24	4.16	5.17	3.01	3.44	2.23	2.59	3.06
MTBE	1.48	2.05	2.90	1.23	1.66	0.98	1.26	1.31
MePentanos	3.24	4.16	5.17	3.01	3.44	2.23	2.59	3.06
n-Hexano	1.48	2.05	2.90	1.23	1.66	0.98	1.26	1.31
ETBE	0.14	0.16	0.18	0.17	0.15	0.15	0.14	0.37
Benceno	0.90	1.37	1.63	1.27	1.57	1.12	1.43	1.36
MeHexanos	1.04	0.89	-	1.39	1.74	1.17	1.56	0.90
nHeptano	0.75	1.18	1.60	0.82	1.08	0.34	0.92	1.02
Tolueno	6.45	4.37	4.43	7.16	5.96	4.81	4.07	7.08
Xilenos	2.87	2.79	3.44	3.47	3.32	2.47	2.76	4.49
Estireno	0.22	-	-	0.30	0.26	0.18	0.31	0.27
α -Pirieno	0.49	0.12	0.14	0.66	0.18	0.30	0.18	0.21
TriMeBencenos	1.82	1.59	2.39	2.45	2.98	2.08	2.43	2.56
SUMA	51.95	69.08	65.84	71.97	69.52	75.52	72.45	75.29
Conc. Total (ppmC)	6.875	5.017	1.766	6.658	3.994	2.838	1.706	5.087

Tabla 5. COV (ppbC) significativos en 1993.

Hidrocarburos ligeros

En la Tabla 6 se muestran las concentraciones más altas de hidrocarburos ligeros (C2-C4) encontradas en la estación Xalostoc durante los primeros tres períodos de muestreo diario expresada en ppbC (milésimas de ppmC). En estas muestras, similarmente, como en el caso de las muestras recolectadas en canisteres, las especies más significativas son propano, butano y etileno+acetileno, sin embargo, debe notarse que algunas de las concentraciones obtenidas en los cartuchos para los COV individuales son varias veces mayores que las obtenidas mediante los canisteres, por ejemplo, se obtuvo en una ocasión una concentración tan alta como 1.732 ppmC solamente para el propano; esto puede atribuirse a que el muestreo es instantáneo y estar fuertemente influenciado por las condiciones puntuales.

ESPECIES	7:00	8:50	10:30
Etileno + Acetileno	266.0	43.8	36.6
Etano	96.0	8.0	17.4
Propeno	52.8	13.2	9.0
Propano	1732.5	183.0	219.0
i-Butano	342.0	34.4	32.8
l-Buteno	22.8	5.2	4.0
n-Butano	554.7	85.6	88.0
t2Buteno	20.9	3.2	1.6

Tabla 6. Concentración de COV ligeros en la estación Xalostoc (ppbC).

Hidrocarburos pesados

Se recolectaron cuarenta y cinco muestras de hidrocarburos pesados, en los cuatro períodos de muestreo, en las estaciones Xalostoc, La Merced y Pedregal. En la Figura 4 se presenta la suma de las concentraciones de los siguientes COV: i-pentano, n-pentano, Me-pentanos, n-hexano, benceno, Me-hexano, heptano, tolueno, xilenos, estireno, α -pineno y tri-Me-bencenos, la interrupción en las curvas se da para separar los cuatro períodos de muestreo, de 06:30 a 08:00h, de 08:00 a 10:00 h, de 12:00 a 14:00 h y después de las 14:00 h.

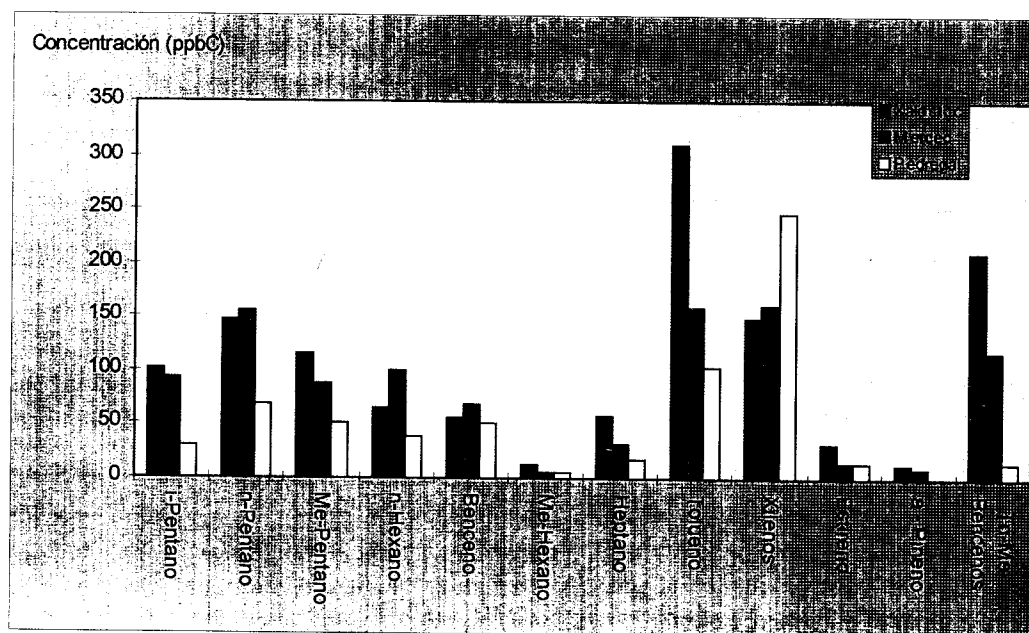


Fig. 4. Concentraciones de los COV significativos para los diferentes períodos de muestreo en canisteres.

En la Figura 4 se puede ver que la mayor concentración promedio para las estaciones Xalostoc y La Merced se obtuvo en las muestras recolectadas en el primer período de muestreo, de 6:30 a 8:00 a.m. En las muestras obtenidas con los cartuchos se pudo detectar butanol y fenol, con altas concentraciones sobre todo en las muestras de la tarde; estos compuestos no se determinaron en las muestras de los canisteros, porque el detector de flama utilizado en la GC no es sensible a estos compuestos.

Los promedios de las concentraciones de los COV significativos para las diferentes estaciones de muestreo se dan en la Figura 5. En ella vemos que los compuestos más abundantes son el Tolueno y los Xilenos, le siguen el TriMe Benceno y los Pentanos. La abundancia de ciertos compuestos indica las actividades que se desarrollan en cada sitio. En el cálculo de las concentraciones promedio no se tomó en cuenta la muy alta concentración (2,241 ppb) de xilenos obtenida en la muestra de la estación Pedregal para el 26 de marzo a las 7:43 a.m.

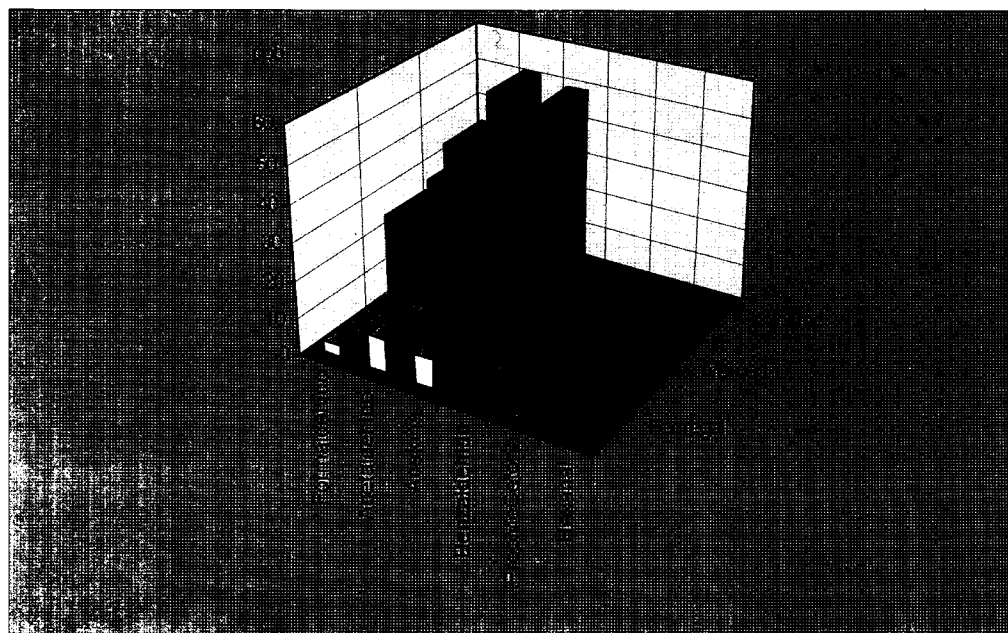


Fig. 5. Concentración de compuestos carbonilos en la ZMCM en marzo de 1993.

Compuestos carbonilo

Se identificaron y cuantificaron seis compuestos carbonilo en los cartuchos empacados con DNHP que son: formaldehído, acetaldehído, acetona, benzaldehído, iPropilMeCetona y Hexanal. Los primeros tres son los compuestos más abundantes con concentraciones de al menos un orden de magnitud mayor que el resto de los compuestos. Las concentraciones correspondientes a este período en los diferentes sitios de la ZMCM están en la Figura 3.

La mayor concentración de compuestos carbonilo se obtuvo en las muestras recolectadas entre 8:00 y 10:00 a.m., es decir, durante el período de mayor tráfico vehicular. La concentración de cada una de las especies identificadas disminuye en cada sitio del norte hacia el sur.

Monitoreo con el DOAS

En el monitoreo con el DOAS, se encontró que la concentración de la mayoría de las especies depende fuertemente de la velocidad del viento. En general la concentración disminuye cuando aumenta la velocidad del viento, excepto para los hidrocarburos aromáticos cuya concentración permanece aparentemente constante.

En la Tabla 7 se encuentra la estadística básica de las especies determinadas con el DOAS. Las series de tiempo de la concentración de las diferentes especies muestran que cada una de ellas presenta un diferente comportamiento a lo largo del día, es decir, no son iguales las variaciones en las concentraciones ni tampoco las horas del día a las que se presenta la mayor concentración. Por otra parte, el tolueno es el hidrocarburo que mayor concentración presenta, pero entre todos los contaminantes medidos es el NO₂ el que presenta el mayor valor promedio y el máximo más alto.

	Conc. Promedio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Máximo	Mínimo	Desv. Estándar	DE/CP
<i>p</i> Xileno	15.42	23.51	1.364	4.62	0.300
Benzeno	17.45	38.54	5.92	5.69	0.326
Tolueno	76.97	265.14	13.55	51.14	0.664
Estireno	30.31	94.32	11.75	16.25	0.154
HCHO	13.06	43.34	5.74	4.68	0.358
Fenol	14.16	62.64	5.40	8.16	0.576
HONO	5.41	16.31	1.81	2.97	0.549
NO ₂	80.55	416.45	15.89	53.77	0.668
SO ₂	38.70	232.79	8.64	37.19	0.961
O ₃	74.05	315.73	5.33	64.27	0.868

Tabla 7. Estadística Básica de las mediciones con el DOAS.

La relación entre la desviación estándar y las concentraciones promedio (DE/CP) revelan la dispersión de los datos, aquí se puede ver que los mayores valores de dispersión corresponden al O₃ y al SO₂, otros compuestos con altas dispersiones son el tolueno y el NO₂. Esto significa que estas especies varían mucho su concentración a lo largo del período de muestreo.

El tolueno presenta su máxima concentración muy temprano en la mañana entre las 03:00 y las 07:00 h, su concentración disminuye rápidamente y permanece con bajas concentraciones entre las 09:00 y 17:00 h. Este comportamiento se parece al del ozono lo cual sugiere que el tolueno es un precursor en su formación (Leone y Seinfeld, 1984). La concentración de benceno presenta menos variaciones a lo largo del día. Las concentraciones de formaldehído disminuyen de las 10:00 a las 18:00 h, mostrando también que este compuesto es un precursor importante en la formación del ozono (Finlayson-Pitts y Pitts, 1986). Debe notarse que las lecturas mayores de O₃ y HCHO fueron ambos el 31 de marzo de 1993.

Como en el caso de las concentraciones detectadas en los cartuchos para los hidrocarburos ligeros, las concentraciones de varios de los COV detectados con el DOAS son varias veces mayores que las obtenidas a partir de los canisteres. Debe recordarse, sin embargo, que tanto el DOAS como los cartuchos representan muestreos puntuales y las concentraciones reportadas están influenciadas por las emisiones locales y el tiempo de muestreo.

7. Conclusiones

El uso del suelo se refleja en los compuestos detectados en varios lugares de la ZMCM. Por ejemplo, las mayores concentraciones de compuestos aromáticos se encontraron en las muestras de los canisteros recolectadas cerca de las áreas industriales como Xalostoc y Tlanepantla, donde se detectaron principalmente Tolueno y Xilenos. Las muestras de La Merced están caracterizadas por una alta concentración de etileno+acetileno, ahí mismo también se presentan altas concentraciones de CO y MTBE, lo cual indica que en esta área la principal influencia es del tráfico vehicular. Debe señalarse también las altas lecturas de CO en la estación IMP.

Todas las técnicas empleadas hasta ahora para la determinación de hidrocarburos en la atmósfera de la ZMCM indican concentraciones atmosféricas muy altas, lo cual, sin duda, es responsable de las excedencias a las normas de ozono. Este hecho indica además que la atmósfera de la ZMCM presenta un régimen limitado por los óxidos de nitrógeno, y son las excedencias de estos los que producirán las concentraciones de ozono más altas.

Las tres técnicas empleadas presentan diferentes ventajas en la determinación de las especies en la atmósfera, los canisteros permiten conocer además de la concentración total de COV, la especiación y las concentraciones individuales de más de 200 compuestos, esta técnica además permite determinar las concentraciones de CO y CH₄; además, los análisis pueden repetirse varias veces de modo que los resultados son más precisos. Por su parte, los análisis de las muestras colectadas en cartuchos si bien también permiten la especiación no pueden repetirse varias veces. Las muestras son puntuales en tiempo y pueden no ser representativas de una situación promedio, pero sirven para detectar emisiones ocasionales. El muestreo y análisis con cartuchos permite obtener variaciones diarias y horarias dependiendo del tiempo y frecuencia de muestreo.

Por otra parte el DOAS permite seguir la evolución de especies seleccionadas durante largos períodos y permite además correlacionar los resultados con parámetros meteorológicos como la velocidad y dirección del viento en cada uno de los contaminantes. La gran cantidad de datos que produce esta técnica permite realizar análisis estadísticos de los resultados.

Agradecimientos

Los resultados presentados aquí fueron obtenidos a través de la colaboración del grupo de Ciencias del Ambiente del Instituto Mexicano del Petróleo con diferentes personas y grupos. Robert Seila y Bill Lonneman del AREAL en la EPA merecen una mención especial, así como René Guillermo de la Ecole des Mines de Douai, en Francia, quienes son los líderes de sus laboratorios correspondientes donde se hicieron muchos de los análisis. La realización de las diferentes campañas de muestreo no hubiera sido posible sin el valioso apoyo que del Instituto Nacional de Ecología (INE) y el grupo de Proyectos Técnicos del Gobierno de la Ciudad de México, a quienes también reconocemos ampliamente su apoyo. Las mediciones del DOAS fueron hechas por la compañía Ingeniería Ambiental de Puebla, S.A. de C.V.

REFERENCIAS

- Arriaga, J. L., R. Seila, 1992. Mexico City March 1992 COV Sampling and Analysis Campaign. IMP - EPA Report July 1992.
- Arriaga, J. L., R. Seila, 1993. Mexico City March 1993 COV Sampling and Analysis Campaign. IMP - EPA Report May 1993.

- Finlayson-Pitts, B. J. y J. N. Pitts, 1986. Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques, John Wiley and Sons, New York 1986.
- Guillermo, R., 1993. Compte rendu et premiers resultats de la campagne de mesures effectuee a Mexico en mars 1993 par l'école des mines de Douai (France), Ecole des Mines de Douai.
- IMP, 1994. Estudio Global de la Calidad del Aire en la Ciudad de México, EGCA. Informe Final IMP/LA-12699. Instituto Mexicano del Petróleo y Laboratorio Nacional de Los Alamos México, D. F., México y Los Alamos, NM, EUA. Abril 1993.
- Leone, J. A. y J. A. Seinfeld, 1984. Int. J. Chem. Kinetics., 16, 159.
- Oliver, K. D., J. D. Pleil y W. A. McCleanny, 1986. Atmos. Environ. 20, 1403-1411.
- Persson, B., 1993. Reporte del Monitoreo en la Zona de La Merced del 25 de marzo al 6 de abril de 1993, IAPSA, Mayo 1993.
- Seila, R., W. Lonneman, M. E. Ruiz and J. Tejeda, 1993. International Symposium on Measurement of Toxic and Related Air Pollutants. USEPA and A & WMA, Durham, NC, 1993.
- Winberry, W. T., N. T. Murphy y R. M. Riggan, 1988. EPA/600/4-89/018, Junio 1988.