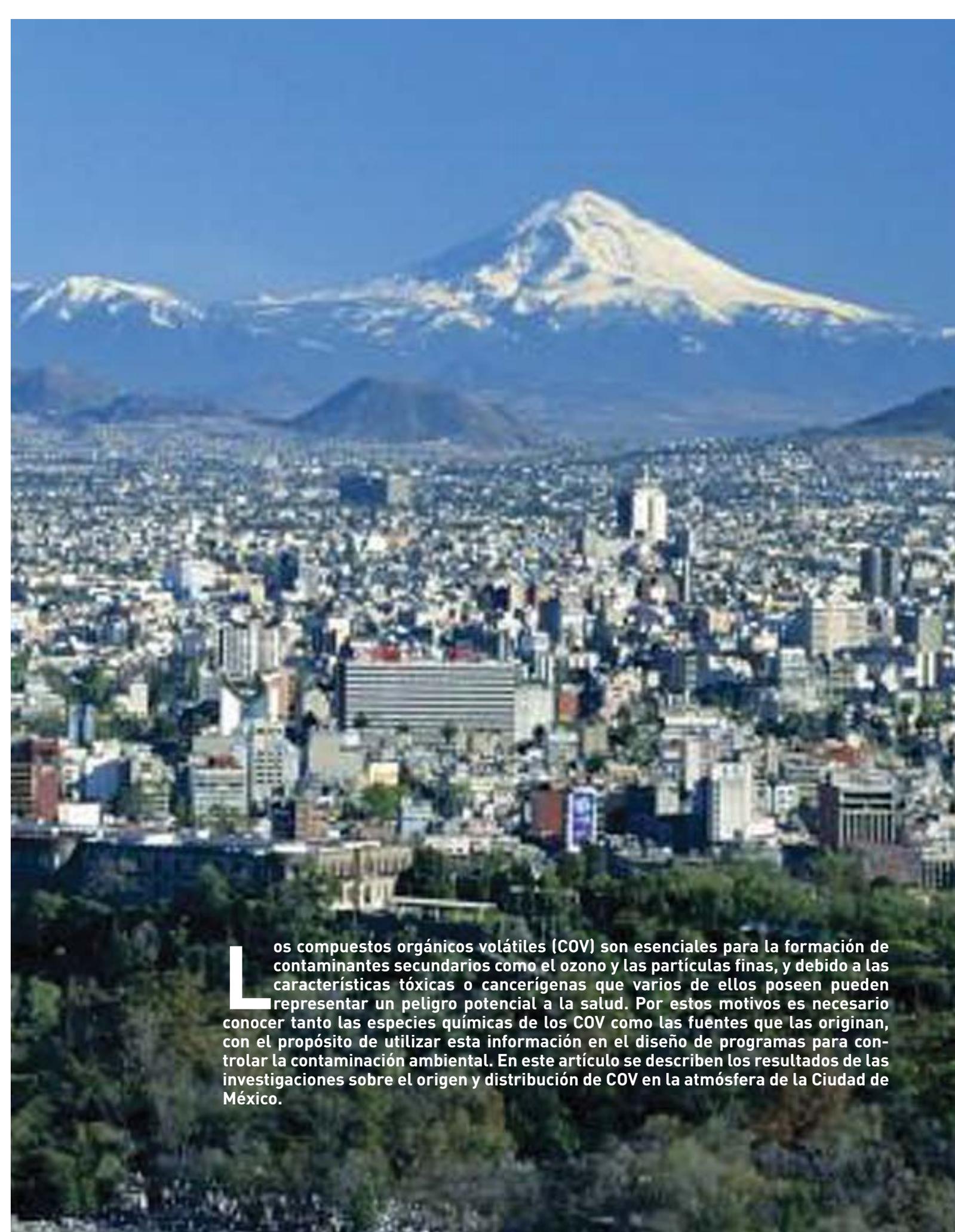
An aerial photograph of Mexico City, showing a dense urban landscape with numerous buildings and green spaces. In the background, a range of mountains is visible under a clear blue sky. The text is overlaid on the top half of the image.

# **compuestos orgánicos**

volátiles en la

# **Ciudad de México**

**GABRIELA SÁNCHEZ, ELIZABETH VEGA Y ELIZABETH REYES**



**L**os compuestos orgánicos volátiles (COV) son esenciales para la formación de contaminantes secundarios como el ozono y las partículas finas, y debido a las características tóxicas o cancerígenas que varios de ellos poseen pueden representar un peligro potencial a la salud. Por estos motivos es necesario conocer tanto las especies químicas de los COV como las fuentes que las originan, con el propósito de utilizar esta información en el diseño de programas para controlar la contaminación ambiental. En este artículo se describen los resultados de las investigaciones sobre el origen y distribución de COV en la atmósfera de la Ciudad de México.

## → Compuestos orgánicos en la Ciudad de México

Los compuestos orgánicos volátiles son hidrocarburos que contienen de 2 a 20 átomos de carbono por molécula. Se clasifican en COV ligeros, aquellos que contienen de 2 a 11 átomos de carbono, y pesados de 12 a 20 átomos de carbono. De acuerdo con su estructura se les denomina *alcanos* por poseer enlaces sencillos entre cada átomo de carbono; *alquenos* con doble enlace; *alquinos* con triple enlace; *aromáticos* con un anillo bencénico, y halogenados por contener en su estructura un elemento del grupo de los *halógenos*.

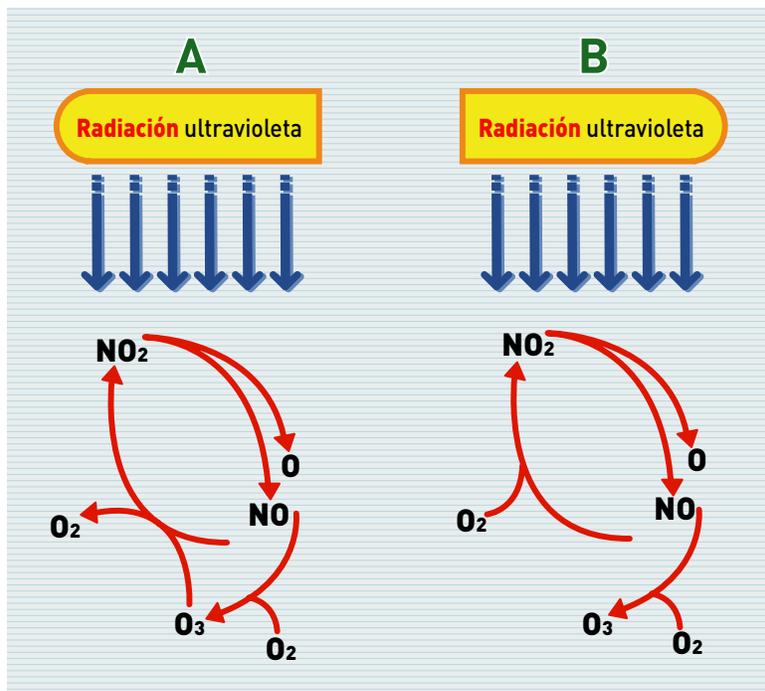
En una muestra típica de aire urbano se pueden identificar cerca de 250 especies químicas de COV, cada una de ellas con propiedades químicas y tóxicas distintas. Estudiar cualitativamente las especies químicas de COV y las concentraciones en que se encuentran en la atmósfera es importante pues, por un lado, esta información permite entender los procesos químicos que generan contaminantes secundarios como el ozono ( $O_3$ ) y las partículas finas; y por otro, varios de ellos son tóxicos para el ser humano, como el benceno y el tolueno, por lo que es importante vigilar sus concentraciones. Pese a su importancia, en México no existe una norma para COV, debido en parte al gran número de especies químicas involucradas y a que las técnicas de muestreo y análisis aún representan un alto costo y cierta complejidad.

Otro aspecto que dificulta el estudio y control de los COV es la gran variedad de fuentes involucradas. Aun cuando la mayoría ellas están identificadas y cuantificadas en el Inventario de Emisiones (IE) de la Ciudad de México, existen algunas limitaciones en esta información. El IE basa sus estimaciones en factores de emisión en los Estados Unidos, los cuales pueden no representar adecuadamente las emisiones de los procesos y actividades realizados en la Ciudad de México; además, el IE reporta las emisiones de hidrocarburos totales en toneladas por año, pero no especifica su composición química. Esta última es indispensable para diseñar estrategias exitosas de control de la contaminación, porque de esa manera los esfuerzos pueden ser centrados en las fuentes que emiten una mayor cantidad de compuestos reactivos o tóxicos y, por ello, de mayor impacto en el ambiente y en la salud. La contribución de cada fuente a las concentraciones de COV medidas en el aire puede ser determinada mediante la aplicación de modelos de receptor, cuyos resultados para la Ciudad de México serán descritos posteriormente.

### → LOS COV Y LA FORMACIÓN DE OZONO EN LA TROPOSFERA

Debido a su naturaleza reactiva, los COV provocan la formación de contaminantes secundarios, de los cuales el  $O_3$  ha sido el más estudiado en la Ciudad de México. El ciclo natural de formación y destrucción del  $O_3$  comienza por la acción de la luz solar sobre la molécula de dióxido de nitrógeno ( $NO_2$ ), el cual se divide en monóxido de nitrógeno (NO) y oxígeno atómico (O). Este último se une con una molécula de oxígeno del aire ( $O_2$ ) para formar  $O_3$ , que a su vez reacciona con el NO para formar de nuevo  $NO_2$  y  $O_2$ , manteniendo en equilibrio las concentraciones de reactivos y de productos de reacción. Sin embargo, la presencia de COV altera el ciclo, ya que compiten efectivamente con el  $O_3$  por el NO, de tal manera que parte del  $O_3$  permanece sin

reaccionar y se acumula en la atmósfera. Es importante mencionar que la producción de  $O_3$  no se encuentra en relación lineal con la emisión de sus precursores, por lo que la respuesta del  $O_3$  a cambios en las concentraciones de sus precursores es sumamente compleja y variable.



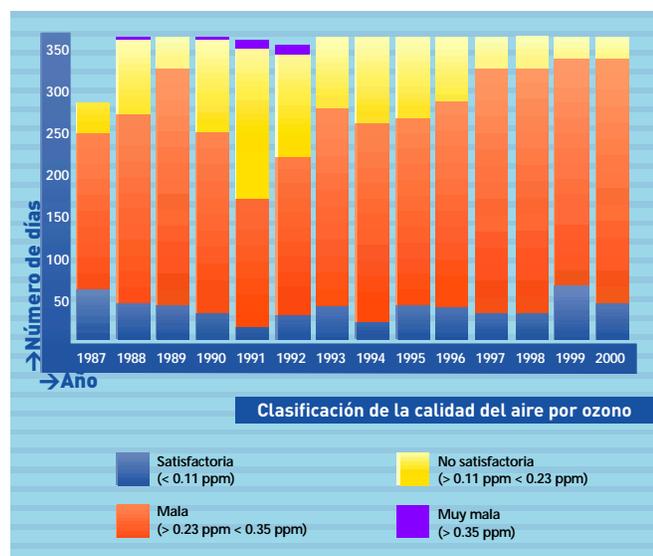
**FIGURA 1.** ASF: proceso de asfaltado de calles; GLP: manejo y distribución; EVG: escape de vehículos de gasolina; EVD: escape de vehículos de diesel; DESG: limpieza y desengrase de motores; PINT: aplicaciones de pinturas; coc: cocción de alimentos; TINT: tintorerías; ART: impresión de tintas; Otras: fuentes no consideradas en el estudio.

### → CONCENTRACIONES DE OZONO EN LA ATMÓSFERA DE LA CIUDAD DE MÉXICO

En la Ciudad de México, el  $O_3$  es medido por la Red Automática de Monitoreo Atmosférico (RAMA). Uno de los propósitos de ésta es vigilar que las concentraciones de los contaminantes atmosféricos no superen los límites máximos permisibles, que para el  $O_3$  es de 0.11 ppm [partículas por millón]. Si dicho valor es alcanzado en más de una ocasión durante un periodo de tres años representa un daño potencial a la salud. Sin embargo, las altas concentraciones de  $O_3$  persisten como el principal problema de contaminación atmosférica, pues exceden con frecuencia el valor normativo, por lo que la población de esta ciudad está

expuesta a concentraciones superiores a la norma en más de 300 días al año.

Para disminuir las concentraciones de  $O_3$  es necesario controlar las emisiones de sus precursores, los óxidos de nitrógeno ( $NO_x$ ) y los COV, tarea que ha resultado difícil debido a los actuales estilos de vida, como el uso excesivo del automóvil. De acuerdo con el IE de la Ciudad de México, los automóviles son la principal fuente de  $NO_x$ . En el caso de los COV existe un mayor número de fuentes, entre ellas los gases de escape y las emisiones evaporativas de los automóviles, la evaporación de gasolina, la distribución de gas licuado de petróleo (GLP), los procesos de impresión de tintas, de limpieza de motores, el asfaltado de calles y el lavado en seco. Además de conocer las fuentes de COV, es necesario determinar qué compuestos químicos emite cada fuente y en qué concentración (lo que se conoce como *perfil de emisión*)<sup>1</sup>. La determinación de los perfiles de emisión de COV no sólo significa un conocimiento detallado de las emisiones, también permite el uso de los modelos de receptor para determinar la contribución de las fuentes a las concentraciones de COV medidas en el ambiente.



**FIGURA 2.** Ciclo fotoquímico de la formación del ozono en la troposfera. A) ciclo natural, B) ciclo alterado por la presencia de COV.

### → RECOLECCIÓN DE MUESTRAS DE COV Y ANÁLISIS EN LABORATORIO

Debido a la reactividad de los COV, la recolección de las muestras se realiza en recipientes de acero inoxidable conocidos como *canister*, cuyo interior está pulido mediante un proceso electroquímico especial que mantiene la muestra íntegra hasta que es analizada en el laboratorio. La muestra de aire es introducida al canister con equipos de bombeo, ya sea automáticos o manuales, que poseen un controlador de flujo para dosificar la entrada de aire al recipiente.

Una vez en el laboratorio, la muestra es analizada por el método de cromatografía de gases con detección de ionización de flama, siguiendo el protocolo TO-14<sup>2</sup> establecido por la Environmental Protection Agency (EPA) de los Estados Unidos.

### → CONCENTRACIONES DE COV

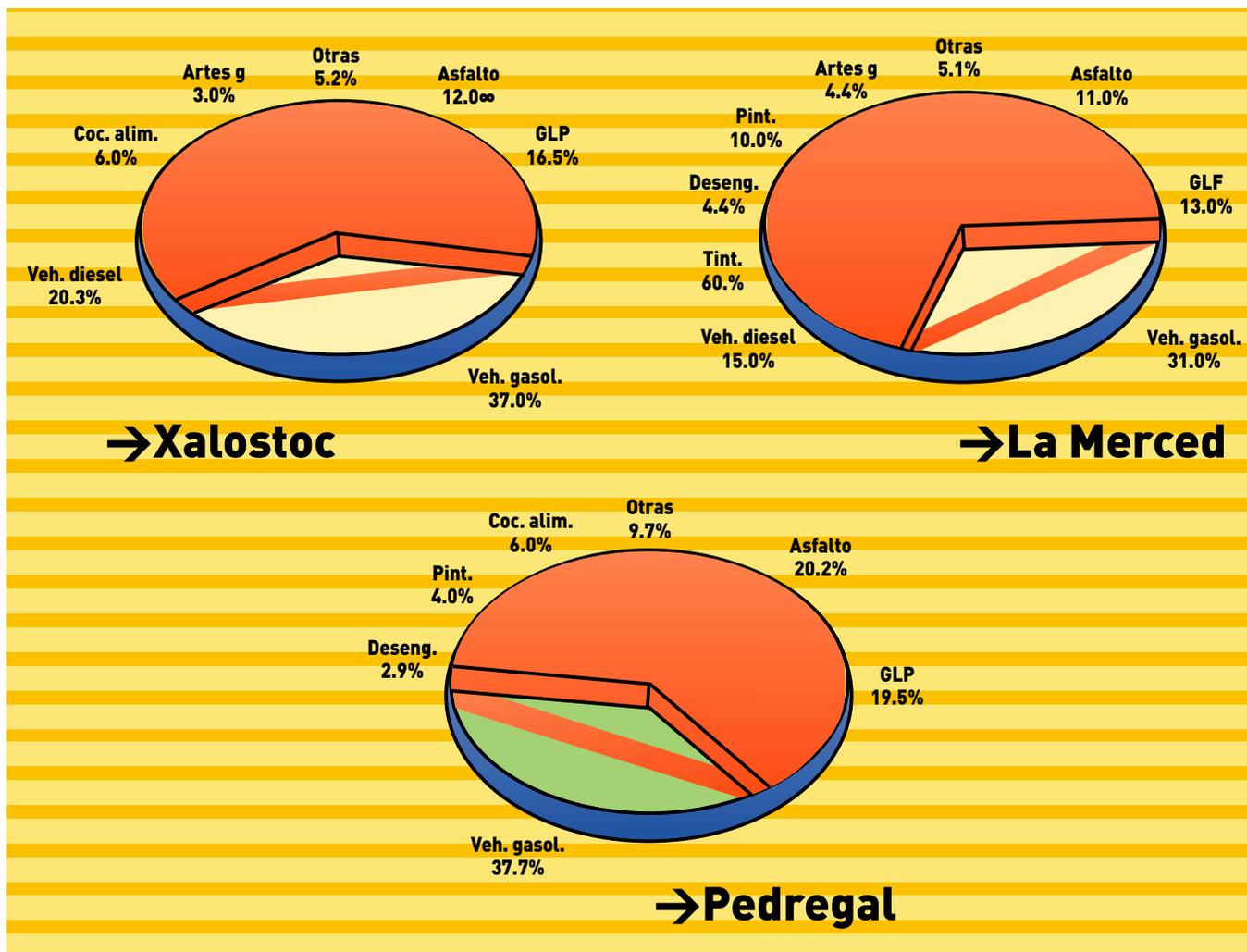
Las primeras mediciones de COV en la Ciudad de México fueron realizadas por el Instituto Nacional de Ecología y la EPA en 1991. A partir del año siguiente el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP), en colaboración con otras instituciones, ha realizado campañas de muestreo en sitios ubicados en el noreste (Xalostoc), centro (La Merced) y suroeste (Pedregal) de la ciudad<sup>3</sup>. Las muestras han sido recolectadas durante los meses de noviembre y marzo. Desde los primeros resultados se encontraron concentraciones de COV tan altas como las reportadas en el sur de California, Estados Unidos, donde se presentan los problemas más severos de contaminación por  $O_3$  en ese país. En la Ciudad de México, las concentraciones promedio han sido de 3.5 ppmC (número de moléculas de carbono encontradas en un millón de moléculas de aire), con máximos de 7.1 ppmC. El sitio Pedregal siempre ha mostrado las concentraciones menores de COV en relación con los otros dos sitios de muestreo. En la campaña de noviembre de 1995 se registró el nivel promedio más bajo (2.77 ppmC) y en 1993 el valor promedio más alto (4.57 ppmC), pero no se observa una tendencia definida de las concentraciones de COV con respecto al tiempo.

Con relación a la abundancia por familias, se encontró que los alcanos son el grupo predominante (50-60%), seguido de los compuestos aromáticos (15-20%) y los alquenos (10% aproximadamente). Esta proporción se ha mantenido a lo largo del tiempo, lo cual implicaría que las emisiones han permanecido relativamente constantes. Es importante mencionar que aun cuando los alcanos presentan una menor reactividad con respecto a los alquenos y compuestos aromáticos, se encuentran en una proporción elevada, por lo que también pueden ser importantes en la formación de  $O_3$ .

A pesar de que se han identificado más de 250 especies químicas en la atmósfera de la Ciudad de México, existen compuestos que ocupan un porcentaje importante con respecto al total de la concentración de los COV. El propano y el *n*-butano representan por lo general 25% de los COV. Ambas especies se asocian a emisiones por distribución y combustión de GLP. En la mayoría de los casos, el *i*-pentano ocupa el tercer lugar en abundancia y es emitido principalmente por el escape de los vehículos y por la evaporación de gasolinas. Se ha encontrado que algunos

1. El perfil de emisión es la caracterización química de las emisiones de una fuente determinada, donde cada compuesto es expresado en fracción con respecto al total de la masa.
2. *Determination of Volatile Organic Compounds (VOC) in Ambient Air Using SUMMA Passivated Canister Sampling and Gas Chromatographic Analysis*, Environmental Protection Agency, 1989.
3. Arriaga, J. L., Sergio Escalona, Alma Cervantes y Rogelio Ordúñez. *Seguimiento de COV en el aire urbano de la ZMCM*. Simposio II de contaminación atmosférica, Universidad Autónoma Metropolitana, 1996.

## → Compuestos orgánicos en la Ciudad de México



**FIGURA 3.** Porcentaje de las especies de COV más abundantes.

compuestos aromáticos como el tolueno y benceno están presentes en porcentajes importantes en la atmósfera de la Ciudad de México.

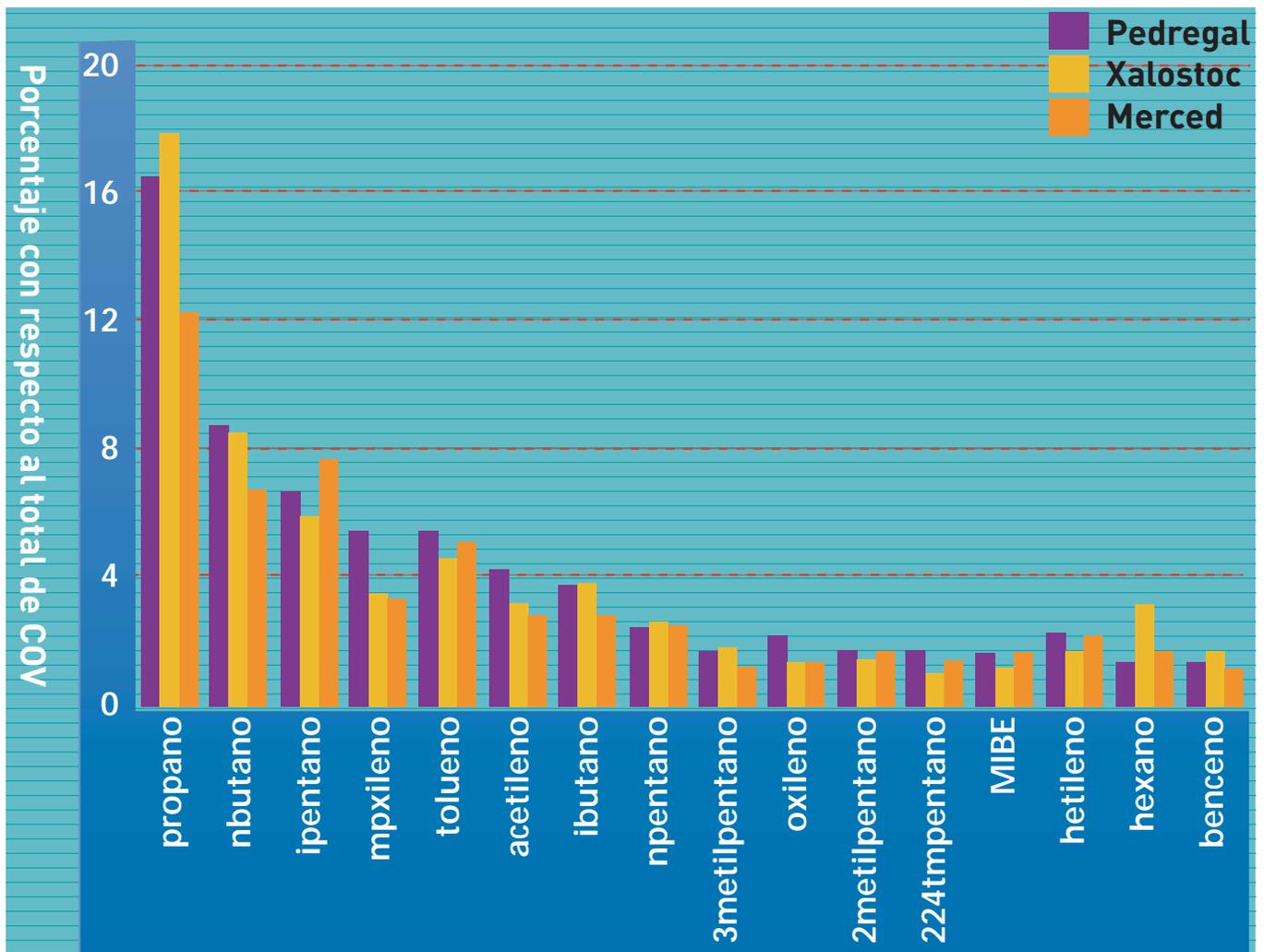
Las muestras de los COV tomadas por la mañana presentan concentraciones más altas (casi el doble) que las encontradas por la tarde, lo cual se atribuye sobre todo a la dispersión de los contaminantes y la actividad fotoquímica que ocurren con mayor intensidad por la tarde.

Los resultados de las investigaciones descritas han permitido determinar concentraciones de los COV en diferentes sitios de la Ciudad de México, encontrando que no se distribuyen de manera homogénea, ya que las concentraciones en el sur son 50% menores que en el norte de la ciudad y, dependiendo del uso de suelo, se pueden encontrar especies diferentes en cada sitio. Otro aspecto importante que se ha observado es el origen de los COV, lo que implica conocer cuáles son sus fuentes y cuál es el aporte de cada una de ellas. En este sentido, en el IMP se realizan estudios de dis-

tribución de fuentes de COV empleando el modelo de receptor *Chemical Mass Balance* (CMB)<sup>4</sup>. Antes de describir los resultados que se han encontrado en tales estudios, es conveniente explicar de manera breve qué son los modelos de receptor.

Éstos fueron desarrollados por la EP para estudiar los problemas ambientales en general, y en particular, la calidad del aire. El CMB es el modelo de receptor<sup>4</sup> que actualmente ofrece los mejores resultados, por lo que es aplicado con éxito en el estudio de partículas y COV en muchas partes del mundo. El objetivo del CMB es utilizar la información correspondiente a la composición química de las fuentes y del aire ambiente para estimar la contribución de

4. Vega, E., Violeta Múgica, Rocío Carmona and Edgar Valencia, *Hydrocarbon Source Apportionment in Mexico City Using the Chemical Mass Balance Receptor Model*. 1997, *Atmospheric Environment* 34.



**FIGURA 2.** Contribución de las fuentes de compuestos orgánicos en tres sitios de la ciudad de México...

cada una de esas fuentes a los datos ambientales medidos en un sitio llamado receptor<sup>5</sup>. Este modelo requiere la composición química de las muestras ambientales y de las fuentes de emisión como datos de entrada para efectuar los cálculos. Para ambas bases de datos se debe calcular la incertidumbre de cada compuesto, que depende básicamente de la variación de la concentración del compuesto en las muestras. Mientras más variable sea la concentración de un compuesto, mayor será su incertidumbre, así como los resultados del modelo, por ello la importancia de contar con información confiable sobre las concentraciones de COV en el ambiente y en las fuentes de emisión.

El desarrollo de estos proyectos realizados por el IMP implica tanto la medición de las concentraciones de COV en el aire como la obtención de los perfiles de emisión de las principales fuentes de estos contaminantes. Los resultados del modelo CMB indican que éstas son el escape de vehículos a gasolina y las

emisiones relacionadas con la distribución de GLP. En esta gráfica se muestra el promedio de las contribuciones de las fuentes calculadas por el modelo para marzo de 1997, utilizando perfiles determinados en 1999. En Pedregal, que es una zona habitacional, cerca de 75% de los COV fue atribuido al escape de los vehículos, a la distribución de GLP y al proceso de asfaltado de calles. En La Merced, que es una zona con mayor actividad de servicio y comercio, se encontró una mayor cantidad de fuentes, como las emisiones de vehículos a diesel, la aplicación de pinturas, el la-

5. CMB 8: *Chemical Mass Balance Receptor Model Version 8*. Course Air-301. Air and Waste Management Association. Long Beach California. January 27, 1998.

## → Compuestos orgánicos en la Ciudad de México

vado en seco y los procesos de impresión de tintas. En Xalostoc, las emisiones de vehículos a diesel mostraron el porcentaje más alto en comparación con los otros sitios<sup>6</sup>.

Es importante destacar que los resultados del CMB, al estar basados en datos experimentales obtenidos directamente de la fuente de emisión, permiten conocer la contribución *real* de cada fuente a la concentración de COV medida en la atmósfera. Los resultados del modelo aportan información básica para los programas de reducción de emisiones, en especial de contaminantes como los COV que tienen origen en una gran cantidad de fuentes, desde la escala doméstica hasta la industrial, y que además contribuyen de manera variable dependiendo del sitio, por lo que su control se vuelve complejo.

6. Sánchez, G., Estimación de la contribución de diferentes fuentes de compuestos orgánicos volátiles a la atmósfera de la ciudad de México y validación del modelo de balance de masas de especies químicas. Tesis de Maestría. ESIA-IPN, México, D. F.

### → PARA MEJORAR LA CALIDAD DEL AIRE...

Aún es necesario profundizar en la investigación sobre los compuestos orgánicos en la Ciudad de México. Es indispensable aumentar los sitios de estudio para conocer las concentraciones de COV en lugares que se encuentran bajo la influencia de emisiones como las industriales (química, metálica, etc.), donde podrían detectarse compuestos importantes por sus efectos en la salud. También se requiere agregar los perfiles de emisión de un mayor número de fuentes, en especial las industriales y las biogénicas. Otro aspecto de mejora es incluir las especies de COV pesados o semivolátiles, lo cual permitirá al modelo diferenciar perfectamente entre las fuentes con cierta similitud, como es el caso de las emisiones de vehículos a gasolina y de vehículos a diesel, y que en algunos casos el modelo no puede separar o lo hace con un alto grado de incertidumbre.

Finalmente, es importante mencionar que la integración de los resultados de estudios científicos a los planes de mejoramiento de la calidad del aire de la ciudad de México es fundamental para conseguir un aire limpio, a pesar del crecimiento de la población y del inherente consumo de energéticos en esta ciudad. ●

### BIBLIOGRAFÍA

→ Seinfeld, J., *Contaminación atmosférica: fundamentos físicos y químicos*, 1987, Madrid, España, Instituto de Administración Local.

→ *Programa para mejorar la Calidad del Aire en el Valle de México*, 1997, Departamento del Distrito Federal, Gobierno del Estado de México, Secretaría de Recursos Naturales y Pesca y Secretaría de Salud, (PROAIRE) 1995-2000.

→ *Inventario de emisiones a la atmósfera de la zona metropolitana del Valle de México*, 1996, Gobierno del Distrito Federal, México, D. F.

**Gabriela Sánchez Reyna** es bióloga por la UNAM y posgraduada en el IPN, en el área de ingeniería ambiental. Su trabajo se ha centrado en el estudio de la contaminación atmosférica debida a compuestos orgánicos volátiles y partículas en la Ciudad de México, mediante la utilización de modelos de receptor.

**Elizabeth Vega Rangel** es química por la UNAM, maestra en protección radiológica y ambiental por la Universidad de Surrey, Inglaterra, y doctora en química analítica en la misma institución. Es profesora en la Facultad de Química de la UNAM, investigadora del SNI nivel I y asesora científica en el Comité de Normas para el Ozono y Partículas.

**Elizabeth Reyes Zárate** es bióloga por la UNAM y maestra en ingeniería ambiental por el IPN. Actualmente participa en proyectos de investigación que tienen como objetivo determinar el origen y la distribución de las partículas en el aire, con la aplicación del modelo de balance de masa de especies químicas.