

Determinación de los perfiles de emisión de diversas fuentes y su aplicación en los modelos receptores

V. Múgica-Alvarez,¹ M. Ruiz-Santoyo² y R. Aguirre-Saldívar³

Abstract

A review about the importance of the Volatile Organic Compounds (VOCs) control as ozone abatement strategy is presented in this paper. The VOCs analysis techniques of air samples are also described. The results might be used not only to characterize the air quality but to support the application of receptor models that allow the apportioning of VOCs contributions from various sources. The basis for this observational based model are also given and the usefulness of directed controls are discussed.

Resumen

En este trabajo se presenta una revisión de la importancia que tiene el control de los Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs) para la disminución de las altas concentraciones de ozono en las grandes ciudades; asimismo, se comentan las principales técnicas de análisis de dichos contaminantes para la determinación de los perfiles de contaminación de las diversas fuentes de emisión de estos compuestos. Los resultados obtenidos no solamente sirven para caracterizar la calidad del aire sino para la aplicación de los Modelos de Receptor que permiten la identificación de las fuentes de emisión más importantes de cada una de las especies.

Introducción

A pesar de los múltiples esfuerzos que se llevan a cabo en las grandes ciudades para reducir las concentraciones de ozono, con frecuencia se excede el valor de la norma de calidad del aire. En el caso de México, la norma de calidad de aire para el ozono consiste en no rebasar la concentración horaria promedio de 0.11 ppm, mientras que en los Estados

Unidos la concentración horaria promedio no debe exceder 0.12 ppm más de una vez al año en promedio de tres años.

En la Zona Metropolitana de la ciudad de México (ZMCM, que incluye al Distrito Federal y varios municipios conurbados del Estado de México), habitan alrededor de 20 millones de personas que se ven expuestas a concentraciones de ozono por encima del valor de la norma mencionada. Durante los últimos cuatro años (1992-1995) la Red Automática de Monitoreo Atmosférico del Departamento del Distrito Federal reportó que se tuvieron lecturas IMECA superiores a 100 puntos durante más de 320 días por año.

En los últimos años, diversas instituciones de investigación y del gobierno de la ciudad, han realizado campañas de muestreo para determinar la concentración de los distintos contaminantes que alteran el ambiente de la ZMCM, y la preocupación mayor se refiere a las altas concentraciones de ozono y sus precursores, los óxidos de nitrógeno (NOx) y los compuestos orgánicos volátiles (COVs), que son compuestos orgánicos de 2 a 10 carbonos.

Diariamente se reportan los niveles de ozono, de hidrocarburos no metánicos totales y óxidos de nitrógeno; sin embargo, a pesar de la importancia que tienen los COVs en la formación del ozono troposférico, no se han realizado estudios suficientes sobre su caracterización en la atmósfera metropolitana, debido quizá, a la gran complejidad que representa su análisis, ya que hablamos de cientos de especies, por lo que en los inventarios de emisión los datos referentes a estos compuestos son mínimos. Por otra parte, no existe ninguna normatividad relativa a este tipo de compuestos, y por lo mismo las estrategias de control para ellos son muy pocas o casi nulas, siendo que en otros países se ha demostrado que puede resultar más fácil y económico el control de los COVs que el de los óxidos de nitrógeno para abatir los niveles de ozono en zonas urbanas (Rapport, 1989).

Últimamente se ha reportado la gran convenien-

(1) Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco.

(2) Instituto Mexicano del Petróleo.

(3) Universidad Nacional Autónoma de México.

Recibido: 12 de junio de 1996;

Aceptado: 12 de diciembre de 1996.

cia que tiene el determinar las concentraciones de las especies de COVs más reactivas en la atmósfera, es decir aquellas que provocan una formación más alta de ozono (Russell 1995). Dichas investigaciones muestran que el diseñar estrategias para abatir los niveles de especies más reactivas en lugar de hacerlo con el total de los COVs resulta un mejor control costo-efectivo.

Relación entre las emisiones de COVs y las concentraciones de ozono

La formación del ozono en la troposfera es un proceso muy complejo que involucra la reacción de compuestos orgánicos volátiles y óxidos de nitrógeno, que a su vez depende de la radiación solar y la temperatura. Como los COVs se incrementan con la temperatura, puesto que hay una mayor evaporación de ellos, las concentraciones de ozono tienden a ser mayores en los días soleados. Las condiciones geográficas de la ZMCM favorecen la formación de ozono, ya que es una cuenca a 2200 m sobre el nivel del mar que se encuentra rodeada de montañas y que por su latitud la incidencia de radiación solar es elevada.

Aunque la irradiación de un sistema que contiene NO, CO, H₂O y aire provoca la oxidación de NO y la producción de ozono, la adición de especies orgánicas en el sistema acelera notablemente el proceso de fotooxidación. Las especies orgánicas que favorecen la velocidad de oxidación incluyen olefinas, aldehídos, cetonas, parafinas y compuestos aromáticos, todos ellos clasificados dentro de los COVs. Estas especies pueden penetrar a la atmósfera de diversas formas:

- El escape de los automóviles emite grandes cantidades de gasolina sin quemar o parcialmente quemada;
- Al llenarse los depósitos de gasolina, se desplaza del interior, aire saturado de hidrocarburos;
- Los disolventes orgánicos utilizados en las pinturas y en operaciones de limpieza que se volatilizan;
- La evaporación de combustibles durante su comercialización, y
- Los numerosos productos orgánicos que escapan a la atmósfera de las fábricas de productos químicos, tales como las refinerías de petróleo.

Por otra parte, una gran cantidad de estudios recientes han mostrado que de las cientos de especies diferentes de COVs, cada uno de ellas tiene un

impacto diferente en el incremento de los niveles de ozono. Los potenciales relativos de formación de ozono de los distintos COVs pueden diferir en varios órdenes de magnitud. Por ejemplo, en una atmósfera urbana típica, 1 kg de etano formará aproximadamente dos órdenes de magnitud menos de ozono que 1 kg de formaldehído. Es decir, que la reactividad del formaldehído es mayor que la del etano.

Podemos definir la reactividad química de un compuesto orgánico volátil como el potencial de producción de compuestos oxidantes. Se ha demostrado que la reactividad depende principalmente de la velocidad de interacción de compuestos orgánicos con los radicales hidroxilo presentes en la troposfera y a su vez, estas reacciones entre los OHs y los COVs determinan la velocidad neta de conversión del NO a NO₂, y por ello la formación de ozono.

Resulta una labor muy compleja el explicar los mecanismos de las reacciones hidrocarburos-oxidantes que contribuyen a la formación de contaminantes atmosféricos secundarios. La reducida concentración de las sustancias reaccionantes, las velocidades de reacción típicamente elevadas junto con la corta vida y las bajas concentraciones de los productos de oxidación primaria han obstaculizado la realización de investigaciones experimentales concluyentes. Sin embargo, en años recientes, el interés por la presencia de COVs en la atmósfera ha provocado un auge de las mediciones en la atmósfera y en estudios en cámaras de radiación.

Estudio de los Compuestos Orgánicos Volátiles. Determinación de perfiles de emisión de distintas fuentes de COVs

Como un ejemplo de la importancia de las emisiones de COVs en la ZMCM, tenemos que además de las emisiones producidas por las fuentes fijas, el Inventario de Emisiones de Fuentes de Área de la Zona Metropolitana de la ciudad de México, publicado por el Departamento del Distrito Federal en enero de 1995 reporta los datos que se calcularon con base en factores de emisión (tabla 1).

Como se mencionó anteriormente, en los últimos años ha crecido el número de estudios en el mundo cuyo objetivo es identificar los compuestos orgánicos que las distintas fuentes emiten al ambiente y/o identificar los COVs presentes en las atmósferas urbanas.

En este tipo de estudios es importante la identificación de perfiles de emisión o huellas digitales de las fuentes. Esto se refiere a que cada fuente conta-

Tabla 1.

Fuente	Emisión de COVs (ton/año)
Lavado en seco	12,213.4
Lavado y desengrase	29,044.28
Artes gráficas	8,787.0
Consumo de disolventes	42,005.3
Pinturas arquitectónicas	21,597.8
Uso de asfalto	19,095.32
Distribución de gasolina	18,450.9
Almacenamiento de gasolina	1,676.2
Panaderías	2,290.9
Pintura automotriz	5,975.5

minante posee una emisión característica de contaminantes que es diferente al de las demás fuentes, al igual que la huella digital de una persona es distinta a la de otras. Conociendo esta huella, es posible utilizar los datos en los modelos llamados “de receptor” para relacionar la emisión de una fuente con la contaminación presente en la atmósfera.

Se sabe que las principales fuentes de emisión de COVs son: los vehículos, la evaporación de combustibles durante su manejo, las refinerías, las industrias petroquímicas, las tintorerías, las desgrasadoras, el proceso de asfaltado, los establecimientos donde se pintan autos, los basureros y las plantas de tratamiento de aguas industriales. La importancia de estas fuentes varía dependiendo de la presencia y/o magnitud de este tipo de actividades en cada ciudad, por lo que cada estudio que se lleve a cabo deberá tomarlo en cuenta.

Para la determinación de los perfiles de emisión de vehículos, es usual realizar estudios en túneles y/o estacionamientos, ya que en dichos espacios la presencia de hidrocarburos se atribuye en su totalidad a la combustión y a la evaporación de las gasolinas de los vehículos (Knapp, 1990 en Europa; Sasaki, 1992 en Japón; Sjödin 1995 en Suecia; Bishop en 1994, Conner en 1995 y Pierson en 1990 y 1996 en EUA, entre otros), aunque en algunos casos cuando no se cuenta con este tipo de datos se lleva a cabo la determinación de los COVs característicos de los vehículos en cruceros, pero se debe ser muy cuidadoso al elegir el sitio de monitoreo y asegurarse que no hay presencia de otras fuentes (Kenski, 1995). También se han hecho estudios utilizando un dina-

mómetro (Sigsby, 1987) aunque en este caso no se tienen las emisiones debidas a condiciones reales de manejo y operación por lo que debe haber una validación para la equivalencia de datos.

Los perfiles de emisión debidos a la evaporación de gasolina se han determinado en diversos estudios (Halder, 1986 y Rappaport, 1987). Para este tipo de estudios, se llevan a cabo mediciones en gasolineras y se determina la composición de las mismas.

En los estudios que determinan los perfiles de emisión de las industrias, se hacen mediciones viento abajo y viento arriba de las instalaciones y se investiga el uso de disolventes o hidrocarburos en el local para complementar los datos. Se han reportado algunos estudios de refinerías e industrias petroquímicas realizados en los Estados Unidos (Sexton, 1983; Halder, 1986 y Rappaport, 1989) y en Japón (Wadden, 1986).

Scheff y sus colaboradores (1989), así como Wadden (1995) hicieron estudios en relación con los hidrocarburos emitidos por el uso de disolventes en aplicación de pinturas, artes gráficas e imprentas.

También se han llevado a cabo estudios para la determinación de perfiles de emisión de los COVs emitidos por el drenaje municipal (en Canadá, Bell, 1988; y en Estados Unidos, Mihelcic, 1993 y Quigley, C. *et al.*, 1995).

Determinación de COVs en México

El laboratorio de Química de la Atmósfera del Instituto Mexicano del Petróleo, cumpliendo con proyectos financiados por Pemex, ha efectuado, desde 1992 varias campañas de muestreo en la ZMCM con el objeto de conocer la concentración total de los COVs y la especiación de estos compuestos, que son más de 200 en la mezcla atmosférica (Ruiz *et al.*, 1993, 1996). A la fecha, este laboratorio es el único en México que ha realizado estas determinaciones en forma sistemática.

Los sitios de muestreo seleccionados en esas campañas han sido principalmente las estaciones de monitoreo de la Red Automática Metropolitana Atmosférica (RAMA) de la ZMCM que se encuentran a lo largo de la trayectoria diurna de los vientos; esto es: Xalostoc, La Merced, el Pedregal, además de otros puntos importantes caracterizados por encontrarse en zonas industriales o grandes extensiones de áreas verdes (Seila, 1993). En estas campañas se ha contado con la colaboración de las autoridades ambientales en México, INE, DDF y otras instituciones de investigación, nacionales y extranjeras.

Tabla 2. Algunos COVs encontrados en la ZMCM (Seila 1993).

Alcanos y olefinas	Oxigenados	Aromáticos
Etileno-acetileno	Etilterbutiléter (ETBE)	Benceno
Propano	Metilterbutiléter (MTBE)	Tolueno
Propeno	Acetaldehído	Xileno
iButano	Formaldehído	
Isobutano		
iButeno		
nHexano		

Estos estudios muestran la gran diversidad de compuestos orgánicos volátiles que se encuentran en la atmósfera metropolitana, principalmente en las zonas con alta actividad industrial y tráfico pesado. Debe señalarse que desde la primera campaña se determinó la abundancia relativa de propano y butano, que constituyen hasta el 40 % de los COVs en las muestras (Ruiz, 1993). Además, se han determinado concentraciones importantes de metilterbutiléter (MTBE), etileno, acetileno, tolueno y xilenos. La mezcla acetileno, etileno, propeno y MTBE son indicadores de una gran actividad vehicular (Ruiz 1995).

En la tabla 2 se enlistan algunos de los Compuestos Orgánicos Volátiles que se han encontrado en la ZMCM (Seila 1993).

Métodos experimentales para la determinación de COVs

El muestreo de los COVs en el aire para su posterior determinación cuantitativa puede llevarse a cabo básicamente en dos formas. La primera de ellas consiste en recolectar muestras de aire en cartuchos empacados impregnados con distintas sustancias químicas que permiten la fijación de los compuestos volátiles. Para determinar el volumen de aire que pasa por los cartuchos durante el tiempo de muestreo, se utiliza una bomba manual con un medidor de flujo. El tiempo de muestreo no debe ser muy largo para evitar la saturación de los cartuchos, por lo que esta forma de obtener las muestras de aire se utiliza cuando se requiere una muestra puntual de aire, lo cual es su principal desventaja, ya que no es posible repetir el análisis. Los cartuchos pueden ser de varios materiales dependiendo el tipo de hidrocarburos que se requiere retener. Este método se utiliza para la medición de los compuestos carbonilos que reaccionan con la 2,4-dinitrofenilhidracina impregnada en el cartucho para su análisis posterior

en cromatografía de líquidos, ya que dichos compuestos no se analizan con el conjunto por cromatografía de gases.

El otro método de muestreo utiliza recipientes de acero inoxidable llamados canisteres en los que se atrapan volúmenes conocidos de aire. El método se aplica a COVs específicos que se ha comprobado son estables cuando se guardan en canisters presurizados o con presurización subatmosférica. Este método tiene la ventaja de poder utilizarse tanto para muestras puntuales como para muestreos integrados de larga duración; además, en el caso de requerirse un nuevo análisis, puede haber una o varias repeticiones pues se cuenta con un volumen relativamente grande de muestra.

En ambas técnicas, las muestras son cuantificadas por cromatografía de gases con excepción de los compuestos carbonilos que se determinan por cromatografía de líquidos. La EPA (Environmental Protection Agency de los Estados Unidos de Norteamérica) ha adoptado este método de muestreo para la determinación de los COVs denominado como el método T0-14, por lo que los principales estudios sobre hidrocarburos en la ciudades norteamericanas se han hecho con dicha técnica (Seila, 1989; Aronian, 1989; Seila 1993; Apel, 1995; Conner, 1995, entre otros).

La separación de los COVs se realiza en un cromatógrafo de gases de alta resolución acoplado a uno o más detectores. Se tienen detectores específicos y detectores no específicos. Los detectores no específicos incluyen el detector de nitrógeno-fósforo (NPD), el detector de ionización de flama (FID), el detector de captura de electrones (ECD) y el detector de fotoionización (PID). Los detectores específicos incluyen el espectrómetro de masas (MS) que puede operar de dos modos diferentes.

El uso de los detectores dependerá de la especificidad y sensibilidad requerida. Mientras que los detectores no específicos son más económicos y en algunos casos más sensibles que los detectores específicos, hay variación dependiendo de la clase específica de compuestos. Los compuestos multihalogenados se determinan en el ECD. Si solo interesan compuestos nitrogenados o fosfatados se utiliza el NPD y si lo que interesa es una variedad de hidrocarburos es apropiado el FID o el PID. Dada la amplia variedad de hidrocarburos que pueden identificarse con el detector de ionización de flama (FID), se considera que es el más adecuado para el desarrollo del trabajo experimental. Usualmente las con-

centraciones de COVs determinadas por este último método se reportan como ppmC, que significa partes por millón de carbono y se debe a que la señal del detector de ionización de flama produce una señal proporcional al número de carbonos en el compuesto para las mismas concentraciones de ppm de metano y por ejemplo, para el tolueno, la señal sería 7 veces más grande que la del metano.

Para la determinación de carbonilos, los cartuchos con la muestra se eluyen con acetonitrilo y la solución resultante se analiza por cromatografía de líquidos con un detector de absorción de UV para la identificación de los compuestos.

Modelos de receptor

Los modelos de receptor de balance de masa de especies químicas (CMB, por sus siglas en inglés), son métodos que se utilizan para determinar la contribución de las fuentes contaminantes específicas, a la contaminación producida por distintas especies químicas que se mide en un sitio denominado del receptor.

El método se basa en el conocimiento científico de la interacción de la materia y la energía consiste en una serie de relaciones matemáticas entre variables y los valores que se designan a las variables son determinaciones hechas en el aire ambiente. Este tipo de modelo ofrece un chequeo independiente de los inventarios de emisiones desarrollados por métodos tradicionales como encuestas, factores de emisión y pruebas en las fuentes. El cálculo requiere el conocimiento de la composición de los contaminantes en los puntos de emisión al igual que el de la muestra colectada.

Estos modelos dependen de los perfiles de emisión utilizados, por lo que los datos de los compuestos considerados en estos perfiles deben cumplir varios criterios.

1. Las especies deben estar por encima de los límites mínimos detectables en el ambiente.
2. Las especies deben tener coeficientes de velocidad de reacción similares
3. Los datos de emisión de las especies deben ser consistentes en diversos estudios publicados.

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

tales como los COVs. Para este último caso, el modelo CMB relaciona las mediciones de las especies químicas con la composición de compuestos orgánicos volátiles característica de cada fuente específica, para determinar las concentraciones ambientales de COVs provenientes de la fuente modelada.

Para el estudio de los COVs se utiliza la versión 7 del CMB U.S. EPA/DRI que consiste en la solución por mínimos cuadrados de una serie de ecuaciones lineales que expresan la concentración de especies químicas de cada receptor como una suma lineal de productos del perfil de la fuente y las contribuciones de cada fuente. El perfil de especies de las fuentes (la fracción de las especies en las emisiones de COVs de cada tipo de fuente) y las concentraciones del receptor (cada uno con estimaciones reales de incertidumbre) sirven como datos de entrada. Los datos de salida consisten en la contribución de cada tipo de fuente al total de COVs en la atmósfera, así como las concentraciones individuales de hidrocarburos. El modelo calcula los valores de las contribuciones de cada fuente y la incertidumbre de dichos valores. Las incertidumbres de los datos de entrada se utilizan tanto para ponderar la importancia relativa de los datos de entrada a la solución del modelo, como para estimar las incertidumbres de las contribuciones de las fuentes.

Cada muestra de aire ambiente se analiza para determinar la composición de COVs. La composición de especies (huellas digitales) emitidas por cada fuente específica debe ser determinada previamente, ya que serán los datos de entrada al programa y la precisión del modelo dependerá de la precisión de esta información.

El modelo CMB supone que las emisiones de las fuentes son constantes durante el periodo de muestreo y que las composiciones de las fuentes son linealmente independientes unas de otras. Las especies químicas deben estar por encima de los mínimos detectables en ambientes urbanos, deben tener coeficientes de velocidad de reacción similares y no deben reaccionar unas con otras, aunque en la realidad esto no siempre es verdad.

Un prerequisite para el uso de modelos de receptores, es que la proporción de especies relativas varíe muy poco entre la fuente y el receptor. Para la mayoría de las especies orgánicas emitidas por fuentes biogénicas y antropogénicas, la reacción con el radical hidroxilo es la base del abatimiento químico y los tiempos típicos de residencia pueden estimarse

de las constantes cinéticas para la reacción del OH con los COVs a las concentraciones típicas de hidroxilos en el lugar. En el verano los tiempos promedios de vida para los compuestos reactivos es de 5 días para el acetileno, 5 h a 4 días para alquenos, 4 días para benceno y 9 hs para tolueno. Estos tiempos de vida deben ser comparables o exceder el tiempo típico de residencia del aire ambiente del lugar.

Como se mencionó, el balance de masa de especies químicas consiste en una solución por mínimos cuadrados de las ecuaciones lineales que expresan la concentración de esa especie química en cada receptor, como una suma lineal de productos formados por las contribuciones y el perfil de cada fuente.

La siguiente ecuación se resuelve con un análisis de regresión multivariable de mínimos cuadrados ponderados que describe el grupo de ecuaciones de balance de masa:

$$Y = \beta Z + E$$

en donde Y es el vector de especies contaminantes en el ambiente; Z , la matriz de las fuentes de especies contaminantes; β , la contribución de cada fuente, y E , el vector de error.

En comparación con otros modelos basados en fuentes (dispersión, de caja y rejilla), el CMB es útil porque no depende de datos de fuentes de emisión que pueden no ser reales (por ejemplo, la contribución de emisiones fugitivas es difícil de estimar). Por otra parte, los inventarios usualmente se proporcionan como promedio anual, cuando pueden variar dramáticamente de día a día o de hora a hora. Los resultados del CMB proveen una estimación específica de la fuente de la porción del inventario de emisiones que ha contribuido a la masa particular que se ha muestreado. Si se recolectan suficientes muestras en todas las direcciones del viento, el valor promedio de los coeficientes del CMB es una estimación global del inventario de emisiones. De esta manera, este tipo de modelos es también una útil herramienta para validar los inventarios de emisiones ya existentes.

Los modelos de receptor se han desarrollado principalmente en estudios sobre partículas y aerosoles (Watson and Chow, 1982, 1987 y 1992, y Venkatarman *et al.* 1994). Vega y colaboradores (1995) aplicaron dicho modelo para partículas respirables en la ciudad de México.

En los últimos años, los modelos de receptor se han utilizado para evaluar la contribución de las

diferentes fuentes de emisión en las concentraciones medidas de COVs en el aire, para caracterizar las fuentes y para validar los inventarios de emisión, con lo cual se han desarrollado algunas estrategias de control en los Estados Unidos.

En Japón, Wakamatsu *et al.*, (1983) utilizaron los modelos de receptores para la comprensión de la formación del *smog* fotoquímico sobre la ciudad de Tokio, mientras que Wadden *et al.* (1986) evaluaron las contribuciones de la concentración de hidrocarburos no metánicos en la misma ciudad. Nelson *et al.* (1983) lo aplicaron en Australia para determinar también la concentración total de hidrocarburos no metánicos. Kenski y sus colaboradores (1995) lo utilizaron para la validación de inventarios de emisión de COVs en cinco ciudades de los Estados Unidos, mientras que O'Shea y Sheff (1993) desarrollaron un modelo de receptor para la ciudad de Chicago para la determinación de las contribuciones en la contaminación por COVs de los vehículos, las refinerías y las estaciones de gasolina.

Diversos investigadores han realizado validaciones de los modelos en los Estados Unidos; entre ellos Sheff y Wadden (1993) probaron el inventario de emisiones de COVs y validaron el modelo de receptores en cinco ciudades de los Estados Unidos mientras que Fujita y colaboradores (1994) validaron el modelo para COVs utilizando el Estudio sobre calidad del aire realizado en el sur de California en 1987.

Conclusiones

En este documento, se ha intentado mostrar la importancia que tiene el análisis y determinación de los COVs en las atmósferas urbanas ya que son importantes precursores del ozono. El conocer la naturaleza de las diferentes especies contaminantes de COVs en la atmósfera, así como el perfil de emisiones de cada una de las fuentes, nos permite aplicar los Modelos de Receptor, determinar la contribución individual de cada una de las fuentes contaminantes y de esta manera corroborar los inventarios de emisión y proponer estrategias de control de la contaminación con base en el grado de contribución y de los tipos de especie contaminantes que cada fuente emite, así como de su reactividad. La gran cantidad de estudios que en los últimos años se han llevado a cabo en el mundo utilizando los Modelos de Receptor, nos indica que este tipo de técnicas proporcionan un conocimiento muy importante para el entendimiento de los niveles de contaminación en la atmósfera.

Bibliografía

- Aronian P., Scheff P. and Wadden, R., "Wintertime source reconciliation of Ambient Organics", *Atmospheric Environmental* **23**, 911-920, 1989.
- Bravo, H., *et al.*, Control Strategies vs Meteorology Case. Mexico City, *86th Meeting AWMA*, Denver, 1993.
- Compendium Method T0-14. EPA *The determination of volatile organic compounds (VOCs) in ambient air using SUMMA passivated canister sampling and gas chromatographic analysis*. Quality Assurance Division. Research Triangle Park, North Carolina 27711, May 1988.
- Conner T., Lonneman, W. and Seila, R., "Transportation-Related Volatile Hydrocarbon Source Profiles Measured in Atlanta", *JAWMA* **45**, 1995.
- Chow J., Watson, J., Shah and Pace, T., "Source Contributions to Inhalable particulate matter in Major U.S. Cities", *75th Annual Meeting of the Air Poll. Control Assoc.*, New Orleans, 1982.
- Departamento del Distrito Federal, *Inventario de Emisiones de Fuentes de Área*, enero 1995.
- Eklund, B. and Nelson, T., "Evaluation of VOCs Emission Measurement Methods for Paint Spray Booths", *J. Air & Waste Manage. Assoc.* **45**, 196-205, 1995.
- Finlayson-Pitts, B. & Pitts, J., *Atmospheric Chemistry. Fundamentals and Experimental Techniques*, John Wiley, USA, 1986.
- Fujita, E., Watson, J., Chow, J., and Zhiqlang, L., Validation of CMB receptor model applied to HC source apportionment in the Southern Cal. air Quality Study. *Environm. Science & Techn.* **28**[9], 1633-1649, 1994.
- Hpkpe, P. (editor), Receptor Modeling for air quality management, Ed. Elsevier, USA, 1991.
- Kenski, D., Wadden, R., Scheff, P. and Lonneman, W., "Receptor Modeling Approach to VOC emission Inventory Validation in five U.S. cities", *Journal of Env. Eng.* **121** [7], Julio 1995.
- Nelson P., Quigley, S. y Smith, M., Sources of atmospheric hydrocarbons in Sydney, *Atmospheric Environmental* **17**, 439-449, 1983.
- O'Shea, W., and Scheff, P., "A Chemical mass balance for volatile organics in Chicago", *JAPCA*, **38**, 1020-1028, 1988.
- Pierson, W., Gertler A., Bradow R., "Comparison of the SCAQS tunnel study with other on-road vehicle emission data", *J. Air and waste Management Ass.* **40**, 1495-1504, 1990.
- Pierson, W., Gertler, A., Robinson, N., Sagebiel, J., Zielinska, B., Bishop, G., Stedman, D., Zweidinger, R. and Ray, W., "Real world automotive emissions—Summary of studies in the Fort McHenry and Tuscarora mountain tunnels", *Atmosph. Environm.* [12], 2233-2256, 1996.
- Quigley, C.C. and Corsi, R., "Emissions of VOCs from Municipal Sewer", *J. Air & Waste Manag. Assoc.*, **45**, 395-404, 1995.
- Rappaport, R., *Analysis of Volatile Organic Compound Emission. Control methods to reduce urban ozone concentration*, University of California, Thesis Dissertation, 1989.
- Rappaport, S., Selvin, S. and Waters, M., "Exposure to hydrocarbon components of gasoline in the petroleum industry", *Appl. Industrial Hygiene*, **2**, 148, 1987.
- Ruiz, S., *et al.*, HC-Speciation in Mexico City. *86th Meeting AWMA*, Denver, 1993.
- Ruiz, M., Arriaga, J.L., García, I., Determinación de compuestos orgánicos volátiles en la atmósfera de la ciudad de México mediante el uso de sistemas ópticos y métodos convencionales, *Atmósfera*, 119-135, 1996.
- Ruiz, M., Gerner, M., Barbiaux, M., "First results of the HC speciation in Mexico City", *Proceedings of AWMA 86th Annual Meeting and Exhibition*, Denver, Co., 1993.
- Ruiz, M., Arriaga, J., García, I., "Determinación de compuestos orgánicos volátiles en la atmósfera de la Ciudad de México mediante el uso de sistemas ópticos y métodos convencionales". Artículo enviado a publicación. Comunicación personal. 1995.
- Ruiz-Suárez, L., Castro, T., Mar, B., Ruiz, M., Cruz, X., "Photolytic Rates for NO₂O₃ and HCHO in the Atmosphere of Mexico City", *Atmos. Environmental*, **27A**, 427-430, 1993.
- Russell, A., Milford, M., Bergin, S., McNair, L., "Urban Ozone Control and Atmospheric Reactivity of Organic Gases", *Science* **269**, 491, 1995.
- Scheff P., Wadden, R., Aronian, P., Bates, B., "Source Fingerprints for receptor modeling of volatile organics", *JAPCA* **39**[4], 469, 1989.
- Scheff, P. and Wadden, R., "Receptor Modeling of VOCs. I. Emission inventory and validation", *Envir. Science and Tech.*, **27**, 617, 1993.
- Seinfeld, J., *Contaminación Atmosférica*, Mc Graw Hill, Madrid, 1975.
- Seila, R. and Lonneman, W., "Determination of ambient air hydrocarbons in 39 U.S. cities", *88th Air Pollution Control Assoc. Meeting*, Dallas, 1988.
- Seila, R., Lonneman, W., Ruiz, M., Tejada, J., "VOCs in Mexico City Ambient Air". *Proceedings of International Symposium on Measurement on Toxic and Related Air Pollutants*, Durham, North Carolina, USA, 1993.
- Sigsby, J., Tejada, S., Ray, W. and Duncan, J., "Volatile organic compound emissions from 46 in-use passenger cars", *Environm. Sci and Technol* **21**, 466, 1987.
- Sjödin, A., Cooper, D., and Andréasson, K., "Estimations of real world N₂O emission from road vehicles by means of measurements in a traffic tunnel", *J. Air & Waste Manage. Assoc.* **45**, 186-190, 1995.
- Wadden, R., Scheff, P., Franke, J., and Conroy, L., "Determination of VOCs Emission Rates and Compositions for Offset Printing", *J. Air & waste Manage. Assoc.* **45**, 547-555, 1995.
- Wakamatsu, S., Ogawa, K., Murano, K., Goiy Aburamoto, Y., Aircraft Survey on the secondary photochemical pollutants covering the Tokio Metropolitan Area, *Atmospheric. Environ.* **17**, 827-835, 1983.
- Watson, J., *Chemical Element Balance Receptor Model. Methodology for Assessing the Sources of Fine and Total Particulate Matter*, Ph. D. Dissertation, Oregon, 1979.
- Vega E., García, I., Ruiz, M., Barbiaux, M., Apam, D., "Application of a Chemical Mass Balance Receptor Model to Respirable Particulate Matter in Mexico City", enviado para publicación. Comunicación personal, 1995.
- Wadden, R. and Wakamatsu, S., "Source discrimination on short-term hydrocarbon samples measured aloft", *Env. Sci & Technol.* **20**, 473-483, 1986.
- Watson, J., Chow J., Pace T., "Chemical Mass Balance Receptor Model CMB 7.0", *Environm. Software*, **5**, 1990.
- Watson J., and Chow, J., *Transactions PM₁₀ standards and nontraditional Particulate Source Control*, Ed. Air and Waste Manag. Assoc. Pittsburg, USA, 1992.