



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA AMBIENTAL-AIRE

**EVALUACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES TÓXICOS EN DOS
SITIOS DE LA ZONA SUR DE LA CIUDAD DE MÉXICO, EL CASO DEL 1,3-
BUTADIENO**

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:
Q. JAIRO VÁZQUEZ SANTIAGO

TUTORES PRINCIPALES
Dr. Humberto Bravo Álvarez, Centro de Ciencias de la Atmósfera
Dr. Rodolfo Sosa Echeverría, Centro de Ciencias de la Atmósfera

COMITÉ TUTOR
Dra. Georgina Fernández Villagómez, Facultad de Ingeniería
M .en C. Vicente Fuentes Gea, Facultad de Ingeniería
Dr. Armando Aguilar Márquez, FES Cuautitlán

JURADO ASIGNADO:

Presidente: M. C. Vicente Fuentes Gea
Secretario: Dr. Armando Aguilar Márquez
Vocal: Dra. Georgina Fernández Villagómez
1^{er.} Suplente: Dr. Humberto Bravo Álvarez
2^{d o.} Suplente: Dr. Rodolfo Sosa Echeverría

Lugar donde se realizó la tesis: Sección de Contaminación. Ambiental Centro de Ciencias de la Atmósfera. UNAM.

TUTORES DE TESIS:

Dr. Humberto Bravo Álvarez

Dr. Rodolfo Sosa Echeverría

FIRMA

FIRMA

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México y al Posgrado de Ingeniería por su apoyo durante mis estudios. Al Centro de Ciencias de la Atmósfera, lugar donde realicé mi tesis.

Al Dr. Humberto Bravo Álvarez y al Dr. Rodolfo Sosa Echeverría por su tutoría durante la realización de mi proyecto de tesis. A mi comité tutor conformado por el M.C. Vicente Fuentes, la Dra. Georgina Fernández y el Dr. Armando Aguilar, por su tiempo y esfuerzo en la revisión de éste trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico otorgado para llevar a cabo mis estudios de maestría. Al programa de apoyo a proyectos de investigación e innovación tecnológica de la UNAM (PAPIIT): Relaciones de Compuestos Orgánicos Volátiles como indicadores de estrategias para reducir la contaminación atmosférica (IN111707).

Al personal de la Sección de Contaminación Ambiental: a la M. en I. Ana Luisa Alarcón Jiménez, QFB. María del Carmen Torres Barrera, M. en I. Gilberto Fuentes García, Dr. Elías Granados Hernández y Biol. Pablo Sánchez Álvarez por sus acertadas sugerencias y recomendaciones durante la revisión del presente trabajo. A los estudiantes dentro de la línea de investigación en análisis de COVs : Q. Diana Castellanos Zacate, Asher Yael Gonzáles Ramírez. , I.A. Veronica Diego Santos. A Ángeles López Portillo por su apoyo y colaboración en asuntos administrativos, así como a Roberto Galicia Morales por su apoyo en el mantenimiento y transporte de combustibles del sistema de análisis de COVs.

A la M.en I. Mónica Antúnez Argüelles, M en I. Mónica Jaimes Palomera, M.en C. Rodrigo Garza-Galindo, Dr. Leonardo Martínez Rojas, Dr. Juan Pastor Ivars por sus contribuciones en la realización de esta investigación.

Con amor infinito: a mis padres Moisés y María Benigna, de los cuales soy un reflejo. Sin su apoyo y enseñanzas no hubiera sido lo mismo. A mis hermanos: Liliana, Elisama, Moisés, Saulo, Brenda, Roberto, Flavi, Mariana. Llevo en mí un pedacito de cada uno de ellos. A mis sobrinos Beto, Isa, Santi, Rebeca por mostrarme el amor más puro y desinteresado. Los amo a todos. A mis amigos, los cuales al ser tan diversos han traído alegría y enseñanzas a mi vida.

Al Ser Supremo, que me ha dejado vivir en este espacio y tiempo.

Jairo Vázquez Santiago

Tabla de contenido

1. RESUMEN	15
2. INTRODUCCIÓN	17
2.1 Meta	18
2.2 Objetivos	18
3. MARCO TEÓRICO	20
3.1 La atmósfera	20
3.2 Contaminación atmosférica	21
3.2.1 Causas de la contaminación atmosférica	21
3.2.2 Contaminación por ozono en la Ciudad de México	21
3.3 Compuestos orgánicos volátiles.	23
3.3.1 Importancia de los COVs	24
3.3.2 Fuentes de los COVs	25
3.3.3 Compuestos orgánicos volátiles tóxicos	25
3.4 El 1,3-butadieno	26
3.4.1 Propiedades físicas y químicas	26
3.4.2 Reactividad en la atmósfera	27
3.4.3 Producción y uso	28
3.4.4 Fuentes de emisión	29
Emisiones por producción industrial	29
Emisión por fuentes móviles	30
Otras fuentes de emisión	30
3.5 El 1,3-butadieno y la salud	31
3.5.1 Metabolismo	31
3.5.2 Absorción	32
3.5.3 Toxicidad	33
Toxicidad en animales	33
Toxicidad en humanos	34
3.6 Concentraciones en aire ambiente de 1,3-butadieno	34
3.7 Evaluación del riesgo por exposición	35
3.8 Límites de Exposición Ocupacional.	36
3.9 Método TO-14	36
4. METODOLOGÍA	40
4.1 Descripción de los sitios de muestreo	40
4.2 Diseño experimental	41
4.3 Limpieza de los canisters	44

4.4 Muestreo	47
4.5 Análisis	48
4.5.1 Condensación criogénica	48
4.5.2 Cromatografía de gases	50
4.6 Meteorología	52
4.7 Aseguramiento y control de la calidad	53
4.7.1 Cadena de custodia	53
4.7.2 Curva de calibración	53
4.7.3 Muestreos por duplicado y análisis en réplica	55
4.7.4 Análisis estadístico	56
4.8 Evaluación de Riesgo	56
4.8.1 Evaluación de riesgo por inhalación	57
4.8.2 Riesgo por exposición laboral	57
5. RESULTADOS Y ANÁLISIS	59
5.1 Limpieza de los canisters	59
5.2 Muestreo y análisis	60
5.2.1 Estándar de referencia	61
5.3 Concentraciones de 1,3 Butadieno	63
5.3.1 Promedio general	66
5.3.2 Promedio diario	67
5.3.3 Promedio mensual	70
5.3.4 Comparación entre sitios de muestreo	73
5.3.5 Comparación de estacionalidad	75
5.4 Datos meteorológicos	78
5.4.1 Temperatura, velocidad del viento y humedad relativa	78
5.4.2 Dirección de los vientos	81
5.5 Evaluación de riesgo	84
5.5.1 Riesgo por Inhalación	84
5.5.2 Riesgo por exposición laboral	85
6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	87
6.1. Conclusiones	87
6.2 Recomendaciones	88
7. REFERENCIAS	91

Índice de tablas y figuras

Tabla 3.1 Componentes de la atmósfera terrestre	20
Figura 3.1. Contaminación por ozono en la Ciudad de México	22
Tabla 3.2 Clasificación de algunos COVs de acuerdo a su volatilidad, daños a los ecosistemas y efectos a la salud.	24
Figura 3.2 Estructura química del 1,3-butadieno	27
Figura 3.3 Ruta metabólica del 1,3-butadieno	32
Figura 4.1 Localización de los sitios de muestreo. 1: estación de servicio, 2: azotea del CCA	41
Tabla 4.1 Fecha de los muestreos durante el mes de mayo de 2014	42
Tabla 4.2 Fecha de los muestreos durante los meses de agosto y septiembre de 2014	42
Tabla 4.3 Fechas de los muestreos durante los meses de febrero, marzo y abril de 2015	43
Figura 4.2 Canister de acero inoxidable	44
Figura 4.3 Sistema de limpieza de canisters modelo ENTECH 3100 A	45
Figura 4.4 Toma de muestras en el sitio CCA	47
Figura 4.5 Diagrama general del sistema de análisis	48
Figura 4.6 Sistema de condensación criogénica	49
Figura 4.7 Cromatógrafo de gases	51
Figura 4.8 Criofocus y columna del cromatógrafo de gases	52
Tabla 4.4 Características del estándar de calibración empleado	54
Figura 4.9 Calibrador dinámico Teledyne T700	55
Figura 5.1 Blanco inyectado después de 4 ciclos de limpieza a 100 °C	59
Figura 5.2 Cromatograma de una muestra del sitio GAS	60
Figura 5.3 Cromatograma de una muestra del sitio CCA	61
Figura 5.4 Cromatograma del estándar de referencia	62
Figura 5.5. Inyección de estándar de referencia para la cuantificación del 1,3-butadieno	63
Tabla 5.1 Ejemplo del tratamiento de los datos obtenidos en cada muestreo	64
Tabla 5.2 Datos de los 30 muestreos realizados y su desviación estándar (ppb)	65
Tabla 5.3 Promedio general de 1,3-butadieno en los muestreos realizados	66
Tabla 5.4 Promedio general de 1,3-butadieno para ambos sitios de muestreo	66
Figura 5.6 Concentración promedio de 1,3-butadieno en ambos sitios de muestreo	67
Tabla 5.5 Promedio diario de 1,3-butadieno en el sitio CCA	68
Figura 5.7 Promedio diario de 1,3-butadieno para el sitio CCA	68
Tabla 5.6 Promedio diario de 1,3-butadieno en el sitio GAS	69
Figura 5.8 Promedio diario de 1,3-butadieno en sitio GAS	69
Tabla 5.7 Promedio mensual de 1,3-butadieno en el sitio CCA	70
Figura 5.9 Promedio mensual de 1,3-butadieno en sitio CCA	71
Tabla 5.8 Promedio mensual de 1,3-butadieno en el sitio GAS	71
Figura 5.10 Promedio mensual de 1,3-butadieno en sitio GAS	72
Figura 5.11 Histograma de frecuencias para las 60 muestras colectadas	73
Tabla 5.9 Comparación de las concentraciones entre los sitios de muestreo con la prueba U de Mann-Whitney	74
Figura 5.12 Diagrama de cajas y bigotes para la comparación entre sitios	74
Tabla 5.10 Datos empleados en la comparación de épocas muestreadas	75

Tabla 5.11 Comparación de las épocas muestreadas en el sitio CCA	75
Figura 5.13 Diagrama de cajas y bigotes para la comparación de las épocas muestreadas en el sitio CCA	76
Tabla 5.12 Comparación de las épocas muestreadas en el sitio GAS	76
Figura 5.14. Diagrama de cajas y bigotes para la comparación de las épocas muestreadas en el sitio GAS	77
Tabla 5.13 Comparación de las épocas muestreadas entre ambos sitios	77
Figura 5.15 Diagrama de cajas y bigotes para la comparación de las épocas muestreadas entre los dos sitios de muestreo	78
Tabla 5.14 Datos meteorológicos registrados durante los meses de muestreo	79
Tabla 5.15 Promedio mensual de los datos meteorológicos	80
Figura 5.16 Rosa de vientos para los día muestreados en agosto de 2014	81
Figura 5.17 Rosa de vientos para los días muestreados en septiembre de 2014	82
Figura 5.18 Rosa de vientos para los días muestreados en febrero de 2015	82
Figura 5.19 Rosa de vientos para los días muestreados en marzo de 2015	83
Figura 5.20 Rosa de vientos para los días muestreados en Abril de 2015	83
Tabla 5.16 Evaluación de riesgo por inhalación con las concentraciones encontradas	84

Lista de abreviaturas y siglas

ATSDR: Agency for Toxic Substances and Disease Registry

BTEX: Acrónimo que significa benceno, tolueno, etilbenceno y xileno

Bdiol: butenodiol

CAAA 1990: Clean Air Act Amendments of 1990

CAS :Carcinogenesis Studies

CCA: Sitio de muestreo azotea del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM

CE: Concentración de exposición

CH₄: Metano

CO: Monóxido de carbono

CO₂: Dióxido de carbono

COVs: Compuestos Orgánicos Volátiles

CPA: contaminantes peligrosos del aire

DEB: Diepoxibuteno

EB: Epoxibuteno

EBD: Epoxibutenodiol

Et al: Abreviación del latín et alii', "y otros".

GAS: Sitio de muestreo gasolinera ubicada en Av. Universidad 3000

g/mL: Unidad de densidad gramo por mililitro

H₂: Hidrógeno

HAP: Por sus siglas en inglés hazardous air pollutants

HHRAP: Human Health Risk Assesment Protocol

IRIS: Integrated Risk Information System por sus siglas en inglés

IUR: Inhalation Unit

kPa: Unidad de presión kilo pascal

K :Unidad de temperatura kelvin

L: Unidad de volumen litro

LGEEPA: Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente

L/min: Unidad de flujo volumétrico litro por minuto

mmHg: Unidad de presión milímetros de mercurio.

Mtorr: Unidad de presión mili torr (Torricelli)

N₂: Nitrógeno molecular

NH₃: Amoníaco

NIST: National Institute of Standards and Technology

NO₂: Dióxido de nitrógeno

NOM-020-SSA-1993: Norma Oficial Mexicana -020- Salud Ambiental-1993.

NTP National Toxicology Program

NTP TR: National Toxicology Program Technical Report

O₃: Ozono

OMS: Organización Mundial de la Salud

OSHA: Occupational Safety and Health Administration

PAMS: Photochemical Assessment Monitoring Stations

ppm: Unidad de medida de concentración. Partes por millón

ppb: Unidad de medida de concentración. Partes por billón

pH: Unidad de medida de acidez o alcalinidad de una disolución. Potencial de hidrógeno

PORG: Photochemical Oxidants Review Group

QUT: Queensland University of Technology

RC: Riesgo de Cáncer

RUOA: Red Universitaria de Observatorios Atmosféricos

SO₂: Dióxido de azufre

Tg: Unidad de masa teragramo

TO-14: Toxic Organic-14. Serie de métodos editados por la US EPA para la cuantificación de COVs.

URI: Unidad de Riesgo por inhalación

US DHHS: United States Department Of Health And Human Services

US EPA: United States Environmental Protection Agency (Agencia de Protección del Medio Ambiente de Estados Unidos)

WHO World Health Organization

ZMCM zona metropolitana de la ciudad de México

µg m⁻³ Unidad de concentración microgramos/decímetro cúbico

°C Unidad de temperatura grados centígrados

I. Resumen

1. Resumen

El ozono es un contaminante secundario, que se forma principalmente por reacciones fotolíticas entre los óxidos de nitrógeno y los compuestos orgánicos volátiles. El 1,3-butadieno es un compuesto orgánico volátil con un alto índice de reactividad para la formación de ozono y que además ha sido clasificado como cancerígeno por la Agencia de Protección al Ambiente de los Estados Unidos (US –EPA por sus siglas en inglés) debido a esto la importancia de su evaluación y control. En el presente trabajo se realizó la identificación y cuantificación de 1,3-butadieno en dos sitios de la zona sur de la Ciudad de México, empleando el método TO-14 de la US-EPA. Se analizaron treinta muestras tomadas en una entidad académica (La azotea del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM CCA) y 30 muestras tomadas en una estación de servicio ubicada a la entrada principal de Ciudad Universitaria (GAS). Se realizó un análisis estadístico para identificar las variaciones en las concentraciones, por sitio de muestreo, por mes muestreado, por día de la semana y por estacionalidad (época del año muestreada), encontrándose que sí existe diferencia significativa entre los sitios muestreados ya que el sitio GAS presentó concentraciones (7.19 ppb) en promedio 6 veces mayores a las encontradas en el sitio CCA (1.28 ppb), se encontró que el día lunes es el día con las concentraciones más altas y el mes de mayo, el de las concentraciones mayores. En cuanto a la estacionalidad en el sitio GAS no se encontró diferencia significativa entre las épocas de muestreo (cálida, lluvias, fría), mientras que en el sitio CCA se observaron mayores concentraciones durante la época cálida que en las otras dos. Finalmente se evaluó el riesgo por inhalación y por exposición laboral, se observó que el mayor riesgo por inhalación se encuentra en el valor máximo de concentración encontrado en el sitio GAS (50.55 ppb) lo que representa un total de 2683 posibles casos de cáncer en un millón de personas por exposición crónica. No se encontró riesgo por exposición laboral ya que en ningún caso se excede el valor máximo de 1 ppm establecido por la Administración de Salud y Seguridad Ocupacional de los Estados Unidos (OSHA por sus siglas en inglés).

II. Introducción

2. Introducción

La contaminación del aire expone a las persona a infinidad de sustancias químicas peligrosas a través de la respiración. De acuerdo a la Organización Mundial de la Salud (WHO por sus siglas en inglés) al menos dos millones de personas mueren prematuramente como resultado de la exposición a estos contaminantes (WHO, 2005).

La exposición a los Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs) puede causar efectos adversos a la salud, incluyendo irritación de las vías respiratorias, exacerbación del asma y alergias (Mendell, 2007). Existen varias definiciones para los COVs, la US EPA los define como hidrocarburos que contienen de dos a diez carbonos, que pueden presentar o no sustituciones y con presión de vapor mínima de 0.01 kPa a 298 K (Menezes *et al*, 2013).

El 1,3-Butadieno, considerado un COV, es un importante producto químico empleado en la fabricación de hule y otros elastómeros sintéticos (EPA,1996). Fue considerado por la EPA en la lista de los 189 contaminantes peligrosos del aire publicada en 1991 por su potencial efecto adverso a la salud, sus numerosas fuentes y su facilidad de ser liberado a la atmósfera (Patrick, 1994). Se ha demostrado que tiene efectos carcinogénicos en pruebas con roedores (NTP, 1993) y se ha asociado al incremento en la mortalidad por leucemia en trabajadores expuestos a éste compuesto (Cheng *et al*, 2007). Se emite a la atmósfera por fuentes móviles, y por otros procesos incluyendo el uso de combustibles fósiles, combustión de biomasa, refinación del petróleo y por procesos de producción. Debido a esto la importancia de su monitoreo y control en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM), el propósito de éste trabajo es determinar las concentraciones de 1,3 –butadieno en dos sitios de la zona sureste de la Ciudad de México y evaluar el riesgo por exposición a las concentraciones encontradas. Cabe mencionar que no se tienen antecedentes sobre evaluaciones de 1,3-butadieno en la atmósfera de la ZMCM.

2.1 Meta

- Evaluar la presencia de 1,3-butadieno en dos sitios de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM) empleando el método TO-14 de la US-EPA.

2.2 Objetivos

- Determinar la concentración de 1,3-butadieno en dos sitios de la Zona Sur de la Ciudad de México, una entidad académica y una estación de servicio, empleando el método TO-14 de la US EPA
- Identificar la variación temporal por día de la semana en la concentración de 1,3-butadieno en los dos sitios de estudio considerando un método estadístico
- Evaluar los resultados entre los dos sitios de estudio, comparando las concentraciones encontradas a través de un análisis estadístico
- Determinar el riesgo a la exposición de las concentraciones encontradas de 1,3-butadieno a través de los niveles de riesgo por exposición emitidos por la US EPA
- Recomendar estrategias de prevención, minimización y control para las emisiones de 1,3-butadieno en la ZMCM con base en los resultados obtenidos

III. Marco teórico

3. Marco teórico

3.1 La atmósfera

El planeta que habitamos se encuentra inmerso en un mar de gases, sujetos a la superficie terrestre por la fuerza del campo gravitacional. Estos gases y pequeñas gotas de vapor de agua conforman lo que se conoce como atmósfera terrestre, única entre todos los planetas de nuestro sistema solar, porque es la que hace posible la existencia de formas de vida. Contiene variedad de sustancias gaseosas en diferentes concentraciones, desde niveles traza, hasta los del nitrógeno que comprende el 78 % de la masa atmosférica. La composición gaseosa de la atmósfera puede ser descrita en términos de los componentes que cuya concentración permanece constante a través del tiempo (tabla 3.1) y aquellos de concentración variable.

Tabla 3.1 Componentes de la atmósfera terrestre

Compuesto	Fórmula química	Composición (%)
Nitrógeno	N ₂	78.08
Oxígeno	O ₂	20.94
Argón	Ar	0.934
Neón	Ne	0.0018
Helio	He	0.000524

El vapor de agua es el componente atmosférico de concentración más variable, de 0.1 a 30,000 ppm y es uno de los gases con mayor efecto invernadero, absorbe la energía infrarroja que se refleja de la tierra al espacio. La atmósfera contiene gases traza producidos por procesos biológicos y/o geológicos, entre éstos se encuentran: amoníaco (NH₃), metano (CH₄), hidrógeno (H₂), monóxido de carbono (CO) y dióxido de azufre (SO₂). Además de los gases enlistados en la tabla 3.1, se encuentran otras sustancias gaseosas que frecuentemente se liberan por los organismos vivos (Spiro 2004).

3.2 Contaminación atmosférica

El término contaminación se refiere “la presencia en el ambiente de uno o más contaminantes o de cualquier combinación de ellos que cause desequilibrio ecológico”. Se considera un contaminante a “toda materia o energía en cualquiera de sus estados físicos y formas, que al incorporarse o actuar en la atmósfera, agua, suelo, flora, fauna o cualquier elemento natural, altere o modifique su composición y condición natural” (LGEEPA, 2012).

3.2.1 Causas de la contaminación atmosférica

El crecimiento de la población y el desarrollo industrial son algunas de las causas de la contaminación, en particular en lo que respecta a los sectores energéticos y de transporte (Bravo et al, 2002). Existe gran cantidad de sustancias químicas que pueden contaminar el aire. Las más comunes, sometidas a medidas de control, son: monóxido de carbono, dióxido de azufre, compuestos orgánicos, partículas, óxidos de nitrógeno y compuestos orgánicos volátiles. Las cuatro primeras afectan de forma directa nuestra calidad de vida, mientras que las dos últimas constituyen los precursores del “smog” fotoquímico, cuyos efectos dañinos se deben a la formación de ozono y otras moléculas oxidantes (Spiro, 2004).

3.2.2 Contaminación por ozono en la Ciudad de México

Durante las últimas décadas, la calidad del aire en las principales ciudades de la República Mexicana y sus zonas conurbadas se ha visto deteriorada (Bueno 2005, Castellanos 2014). La ZMCM (figura 1) ya que frecuentemente se superan los límites establecidos en las Normas Oficiales Mexicanas para contaminantes criterio, entre ellos el ozono.

El ozono es un gas incoloro que se produce por reacciones fotolíticas en la atmósfera, es un gas químicamente inestable, que reacciona con otros compuestos mucho más rápido que el oxígeno molecular. El aumento en las

concentraciones de ozono en la ZMCM es un problema grave de contaminación, ya que la mayoría de los días del año se superan los límites establecidos en la normatividad mexicana de 0.095 ppm (NOM-020-SSA 1993). En la década de los 60 se realizaron los primeros estudios de las concentraciones de ozono en la ciudad de México, conducidos por el Dr. Humberto Bravo, para el año de 1989 se registraron las mayores concentraciones de éste contaminante, reportándose niveles por arriba de 0.300 ppm. Debido a sus propiedades altamente oxidantes, es capaz de afectar materiales orgánicos e inorgánicos, además es altamente tóxico para los sistemas biológicos, ya que son muchos sistemas los que pueden resultar afectados por la interacción de éste con los componentes celulares, puede ocasionar inflamación pulmonar, depresión del sistema inmunológico frente a infecciones pulmonares, cambios agudos en la función, estructura y metabolismo pulmonar y efectos sistémicos en órganos blandos como el hígado (NOM-020-SSA-1993)



Fuente: *El Economista*, mayo 22 de 2009

Figura 3.1. Contaminación por ozono en la Ciudad de México

El ozono es un contaminante secundario, es decir que se forma por reacciones en la atmósfera por la interacción principalmente entre el dióxido de nitrógeno (NO_2) y compuestos orgánicos volátiles (COV) en presencia de la luz solar, por lo cual es importante evaluar las emisiones de estos compuestos precursores de ozono.

3.3 Compuestos orgánicos volátiles.

La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US EPA) define a los COVs como: “Hidrocarburos que contienen de dos a diez carbonos que pueden presentar o no sustituciones con una presión de vapor mínima de 0.01 kPa a 298 K” (US-EPA 1999). La tabla 3.2 presenta una clasificación de los Compuestos Orgánicos Volátiles de acuerdo con sus principales características: su volatilidad y el efecto en ecosistemas y a la salud humana (Krol et al., 2010)

Tabla 3.2 Clasificación de algunos COVs de acuerdo a su volatilidad, daños a los ecosistemas y efectos a la salud.

Característica	Clase	Ejemplo
Volatilidad	Muy volátil	Alcanos, alquenos,alquinos de C ₂ a C ₈
	Volátil	Aldehidos, cetonas, ésteres, alogenuros y alcoholes
	Semivolátil	Hidrocarburos poliaromáticos, bifenilos policlorados
	No volátil	Partículas
Daños a los ecosistemas	Generadores de oxidantes fotoquímicos	Alcanos,alquenos, alquinos de C ₂ a C ₈ , xilenos, arenos y terpenos
	Destruidores de la capa de ozono	Clorofluorocarbonos, hidrocarburos clorados
	Efecto invernadero	Metano
Efectos a la salud	Altamente tóxicos a los organismos vivos	Hidrocarburos clorados, hidrocarburos oxigenados, dioxinas
	Efectos adversos a la salud	Hidrocarburos poliaromáticos, pesticidas

3.3.1 Importancia de los COVs

Los COVs son compuestos que contribuyen a la formación de ozono troposférico a través de reacciones fotoquímicas en la atmósfera, además la

exposición continua o instantánea a varios de estos compuestos puede traer efectos nocivos a la salud. Se forman por varias clases de compuestos que contienen diferentes grupos químicos tal como halogenuros, ésteres, alcoholes, aldehídos y cetonas. Sus fuentes pueden ser biológicas y antropogénicas, aunque también pueden formarse como producto de la transformación de otros COVs por reacciones secundarias en la atmósfera, las emisiones biogénicas son principalmente debidas a la vegetación las cuales contienen varias especies químicas oxigenadas y principalmente monoterpenos, isopreno, y α -pineno (Hakola et al. 2003).

3.3.2 Fuentes de los COVs

Un análisis mundial de las emisiones de COVs demuestra que las fuentes biogénicas (principalmente la vegetación) contribuyen con 1150 Tg de (C) por año proveniente de la vegetación y aproximadamente 100 Tg de (C) por año de fuentes antropogénicas. Aunque con esto datos se observa la predominancia de las emisiones provenientes de la vegetación, en áreas urbanas la emisiones de COVs son principalmente de fuentes antropogénicas las cuales incluyen la quema de biomasa, incineración, evaporación, y la quema de combustibles fósiles (Kansal, 2009). Las algas y el plancton contribuyen con compuestos halogenados entre los que se encuentran halogenuros metálicos, dibromoetano y tricloroetano. La evaporación y combustión del petróleo son las fuentes más importantes de COVs aromáticos tal como benceno, tolueno, etilbenceno, y xilenos en las áreas urbanas (Zalel et al., 2008)

3.3.3 Compuestos orgánicos volátiles tóxicos

La agencia de protección al ambiente de los Estados Unidos (US-EPA) regula las emisiones de 189 contaminantes peligrosos del aire (Hazardous Air Pollutants por sus siglas en inglés) y el 70 % de los contaminantes clasificados como peligrosos pertenecen a la categoría de los Compuestos Orgánicos Volátiles. En los últimos años los COVs se han convertido en un grupo de contaminantes de interés mundial, debido a que muchos de ellos resultan

dañinos a los ecosistemas, la salud humana y a la atmósfera. De entre ellos la mayoría de los compuestos aromáticos están enlistados como tóxicos (por ejemplo benceno) o potencialmente tóxicos (por ejemplo tolueno y xilenos). Muchos otros COVs como el benceno y el 1,3-butadieno están clasificados como carcinogénicos por la US-EPA. (Abas et al., 2011)

Se ha observado un aumento en los casos de leucemia en personas expuestas a benceno, la OMS, estima que una exposición continua a $1 \mu\text{g m}^{-3}$ de benceno provoca seis casos de leucemia por cada millón de habitantes. Además se sabe que los COVs causan otros efectos adversos a la salud tal como problemas respiratorios, irritación de los ojos y garganta, síntomas neurológicos (como fatiga, dolores de cabeza y depresión) y cáncer. Como con cualquier otro contaminante el grado y la naturaleza del efecto a la salud depende de varios factores incluyendo el nivel y tiempo de la exposición. (Abas y Mohamed, 2011)

3.4 El 1,3-butadieno

3.4.1 Propiedades físicas y químicas

El 1,3-Butadieno es un gas incoloro con un ligero olor. Es no corrosivo y tiene un peso molecular de 54.09, pertenece a la familia orgánica de los alquenos (figura 3.2), su punto de ebullición es de $4.4 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y su presión de vapor es de 1,790 mmHg medida a $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (Osha, 1990). Es fácilmente licuado, tiene una densidad de 0.6211 g/mL a $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$. es soluble en etanol, dietil éter y otros solventes orgánicos, es prácticamente insoluble en agua, tiene un punto de ignición de $76 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Dimeriza fácilmente a 4-vinil-1-ciclohexeno y puede formar peróxido por exposición al aire, debido a que es un gas altamente volátil es liberado con facilidad a la atmósfera y destruido por reacciones fotocatalíticas (Weast, 1989).

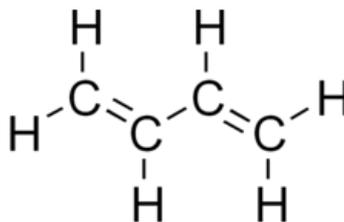


Figura 3.2 Estructura química del 1,3-butadieno

Las reacciones entre el 1,3-Butadieno y el radical hidroxilo formado por reacciones fotoquímicas, tienen una vida media de aproximadamente 6 horas y es la principal vía de remoción del 1,3-Butadieno de la atmósfera, los principales productos de su fotoxidación son acroleína y formaldehído (Maldotti et al, 1980). Existe poca información de la presencia e interacciones del 1,3-butadieno con el suelo o agua, pero con base en sus propiedades fisicoquímicas, predomina la volatilización del compuesto hacia la atmósfera (U.S. DHHS, 1992).

3.4.2 Reactividad en la atmósfera

El 1,3-butadieno es un dieno conjugado, que consiste en una cadena de cuatro carbonos con dos dobles enlaces carbono-carbono separados por un enlace sencillo, estas características le confieren alta reactividad. Sus tiempos de residencia en la atmósfera varían desde horas hasta días dependiendo de las condiciones (Dollard et al, 2001). La degradación química del 1,3-butadieno sigue el patrón observado para los compuestos orgánicos insaturados, durante el día las reacciones se llevan a cabo entre el radical OH (Oxhidrilo) y el butadieno, el cual es transformado a una serie de compuestos orgánicos oxigenados (PORG 1997)



Estos productos oxidan al NO convirtiéndolo a NO₂, la subsecuente fotólisis del NO₂ provoca la formación de ozono, debido a esto la fotooxidación del 1,3-butadieno conduce a la formación de ozono (Jenkin et al, 1997).

De la misma forma en que las reacciones atmosféricas del 1,3-butadieno conducen a la formación de ozono, muchos otros compuestos orgánicos volátiles tienen la propiedad de ser precursores de ozono, pero todos reaccionan de forma distinta y a diferentes velocidades, esta propiedad es conocida como "reactividad al ozono". En un trabajo publicado en el año de 1994 por el doctor William P.L Carter, se calcularon los índices de reactividad para 118 COVs entre ellos el 1,3-butadieno, simulando las condiciones atmosféricas en diferentes escenarios se asignó un valor de reactividad al ozono para cada compuesto estudiado, el valor asignado para el 1,3-butadieno fue de 3.5, siendo el segundo más alto, únicamente superado por el metilglioxal

3.4.3 Producción y uso

La producción de 1,3-butadieno comenzó en el año de 1886 y se obtenía por pirolisis de hidrocarburos del petróleo, a partir del año de 1930 empezó su producción industrial para la cual tres son los procesos más empleados: deshidrogenación catalítica de n-butano y n-buteno, deshidrogenación oxidativa de n-buteno y recuperación como coproducto en la producción de etileno por medio de un proceso de crackeo, éste último proceso es el más empleado ya que el 85 % de la producción mundial de 1,3-butadieno es a través de este proceso (Morrow, 1990)

El 1,3-butadieno es empleado como intermediario en la producción de polímeros, elastómeros y otros compuestos químicos. Su uso más amplio es la obtención del hule sintético obtenido a partir de estireno-butadieno y de resinas termoplásticas. El segundo uso más importante es en la producción de polibutadieno, el cual se emplea en la manufactura de llantas y en resinas industriales de alto impacto (U.S. EPA, 1994). La obtención de neopreno o policloropreno es otro de sus usos, el cual es empleado en la industria de los

automóviles para fabricar cinturones de seguridad, cables y mangueras. La resina de acrilonitrilo-butadieno se emplea para fabricar componentes plásticos en la industria automovilística, tubos, teléfonos, máquinas de oficina entre muchos otros usos. El hule de nitril-butilo es un elastómero especial de alta resistencia a los solventes orgánicos, algunos de sus usos son la elaboración de mangueras, cinturones, cables y sellos. El adiponitrilo (hexanodinitrilo) es un intermediario en la obtención del nylon 6,6 y se emplea 1,3-butadieno en su obtención (Miller, 1978).

3.4.4 Fuentes de emisión

El 1,3-butadieno puede ser emitido a la atmósfera durante su proceso de producción, uso, almacenaje, transporte y disposición final. Sus fuentes y emisiones al ambiente pueden ser clasificados de acuerdo a si se originan por la producción industrial y uso (1.6%), fuentes móviles (78.8 %) y otras fuentes de combustión (19.6 %) (U.S. EPA, 1994).

Emisiones por producción industrial

Las emisiones industriales surgen de los procesos, fugas en los equipos y otras fuentes secundarias como por ejemplo el tratamiento de aguas residuales. El reporte de la US-EPA de 1994 *Locating and Estimating Air Emissions From Sources of 1,3-Butadiene*, encontró que la industria de la obtención del hule sintético (Estireno-Butadieno) es la mayor contribuyente con un 74 %. Debido a que las descargas de butadieno a sistemas acuosos o a plantas de tratamiento se evaporan completamente, todas las emisiones pueden considerarse como emisiones al aire (US-EPA 1994).

Emisión por fuentes móviles

El butadieno se forma como producto de la combustión incompleta de combustibles fósiles. Las contribuciones por el uso estos representan un 78.8 % (U.S. EPA, 1994), las cuales incluyen fuentes en movimiento y estacionarias que utilizan diesel o gasolina como combustible. Se sabe que los niveles de 1,3-butadieno en el diesel y gasolina son insignificantes, debido a que su presencia propicia la formación de una capa de barniz que tiende a deteriorar los motores, debido a eso las refinerías minimizan el contenido de butadieno. Por lo tanto no existen emisiones evaporativas de 1,3-butadieno debido a las gasolinas o por la recarga de combustible a los vehículos y solo se encuentra en las emisiones de escape (US-EPA, 1992).

Dos estudios han demostrado que existen cantidades mínimas de butadieno en los vapores de la gasolina (Löfgren et al., 1991; Ramnäs et al., 1994), en estos estudios se compararon las concentraciones de benceno y butadieno en gasolina, encontrándose concentraciones de entre 3 y 5 % para benceno y menores a 0.0005% para butadieno. Con base en estos estudios se concluyó que no existen cantidades importantes de 1,3-butadieno en los vapores de gasolina (Nordlinder et al., 1996)

Otras fuentes de emisión

De entre las otras fuentes de combustión que registran emisiones importantes de butadieno se encuentra principalmente la quema de biomasa, dentro de este rubro encontramos la quema de madera, las actividades agrícolas en las que se emplea la quema de residuos vegetales, los incendios forestales. Por otra parte, la quema de llantas es otra fuente importante de emisiones, como anteriormente se mencionó el butadieno es uno de los constituyentes más importantes en la manufactura de llantas, por lo tanto la quema de estas ya sea de forma accidental o al emplearse como combustible de otros procesos son una importante fuente de emisiones de 1,3-butadieno (U.S. EPA, 1994).

3.5 El 1,3-butadieno y la salud

3.5.1 Metabolismo

Datos de pruebas in vitro y también in vivo han demostrado que son los metabolitos del 1,4-butadieno los responsables de la toxicidad de éste compuesto, los principales productos de la metabolización del butadieno son epoxibuteno (EB), diepoxibuteno (DEB), butenodiol (Bdiol) y epoxibutenodiol (EBD). La principal vía de exposición es por inhalación, por lo tanto su absorción ocurre a través del sistema respiratorio y después es distribuido en el cuerpo. El primero paso de su metabolismo, es la oxidación a epoxibuteno luego puede oxidarse más hasta formar diepoxibuteno, posteriormente es hidrolizado a butenodiol. Además el diepoxibuteno puede ser hidrolizado a epoxibutenodiol (figura 3.3). Todos estos metabolitos se han encontrado distribuidos en el cuerpo en diferentes tejidos. El 1,3-butadieno puede ser excretado a través del sistema respiratorio como el compuesto original o como uno de sus metabolitos. Los metabolitos del 1,3-butadieno también se excretan a través de la orina y las heces. Esta ruta descrita describe la metabolización del 1,3-butadieno en varias especies incluidos los humanos, aunque las proporciones enzimáticas para cada ruta específica difiere entre especies y entre los tejidos analizados (US- EPA, 2002).

Una ruta alternativa de metabolización del butadieno y que sólo ha sido probada in vitro es la oxidación de 1,3-butadieno a 3-butenal, al pH fisiológico de 7.4, el 3-butenal es tautomerizado a crotonaldehído y éste último transformado a acroleína (Nauhaus et al, 1996).

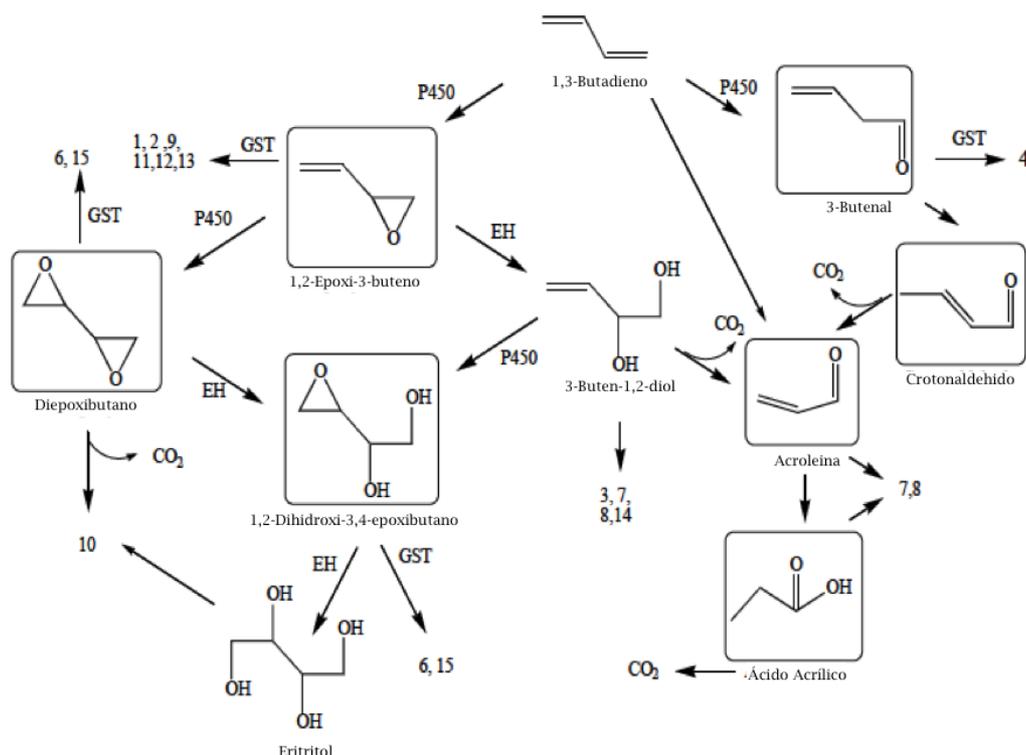


Figura 3.3 Ruta metabólica del 1,3-butadieno

3.5.2 Absorción

La absorción se refiere a la proporción en la que un compuesto químico sale del sitio de administración y entra al sistema circulatorio. La principal ruta de absorción del butadieno es la vía respiratoria, la absorción de un compuesto por inhalación dependerá de la solubilidad del mismo en la sangre con respecto al aire. Varios estudios de laboratorio han reportado coeficientes de partición sangre:aire de 1 para el butadieno (Medinsky et al, 1994), es decir en una sola respiración 50 % de la totalidad de butadieno inhalado permanecerá en el aire mientras que el 50 % restante entrará al torrente sanguíneo, se ha observado que no existe diferencia significativa e

3.5.3 Toxicidad

Toxicidad en animales

Irons et al. (1986), realizaron estudios para evaluar el potencial del 1,3-butadieno de provocar daños en la médula ósea de ratas, se expusieron a concentraciones de 1250 ppm, 6 horas al día, cinco días a la semana durante 6 semanas. Los resultados encontrados fueron decremento en la cantidad de glóbulos rojos, en la hemoglobina y en los hematocritos.

Owen y Glaister, (1990) realizó un estudio en el que un grupo de 110 ratas hembra y 110 machos fueron expuestos a concentraciones de 0; 1,000 y 8,000 ppm de 1,3-butadieno durante 6 horas, 5 días a la semana por 105 semanas (hembras) y 111 semanas (machos). Se encontró un aumento en la incidencia de varios tipos de tumores. En los machos hubo un aumento en la incidencia de adenomas pancreáticos exócrinos y células tumorales testiculares. En el caso de las hembras se observó la aparición de adenomas y carcinomas en las glándulas mamarias, adenomas en las células foliculares de la tiroides y carcinomas uterinos

Un estudio de exposición crónica por inhalación durante dos años en ratones, fue realizado por el Programa Nacional de Toxicología (NTP por sus siglas en inglés) de los Estados Unidos, en el cual un grupo de 70 ratones macho y 70 hembras fueron expuestos a concentraciones de 0, 6.25, 20, 62.5, y 200 ppm por 6 horas al día, 5 días a la semana, durante 103 semanas. Se encontró que la exposición al 1,3-butadieno indujo la aparición de tumores tanto en machos como en hembras en varios órganos tal como el bazo, los riñones, el hígado y los pulmones, observándose que a la concentración de 6.25, 30 % de los individuos presentó la aparición de tumores, mientras que el 90 % de los animales expuestos a concentraciones de 200 ppm presentaron la aparición de tumores (NTP, 1993).

Toxicidad en humanos

Se ha encontrado evidencia suficiente en trabajadores expuestos al 1,3-butadieno del incremento de casos de cáncer del sistema linfohematopoyético. Principalmente en los trabajadores dedicados a la producción de butadieno se observó un aumento en los casos de leucemia y linfomas (Cheng et al, 2007).

Diversos estudios realizados en trabajadores expuestos a 1,3-butadieno aportan evidencia suficiente del potencial carcinogénico de este compuesto. Delzell et al (1996) realizó un estudio en 7 diferentes plantas de producción de hule, comparando casos control con trabajadores de la planta, se encontró un riesgo de padecer leucemia de 4.5 veces mayor en los trabajadores expuestos que en los casos control. Ward et al (1996) realizó un estudio en 3 plantas productoras del polímero en Estados Unidos, en el cual se encontró un aumento significativo en los casos de linfosarcoma. Por otra parte Santos-Burgoa et al (1992) realizó un estudio en 7 plantas productoras de hule de Estados Unidos comparando casos control con trabajadores expuestos, en el cual encontró un aumento en los casos de leucemia 7 veces mayor que en los trabajadores expuestos (Santos-Burgoa et al, 1992).

Debido a esto en 2002, la US-EPA decidió cambiar la clasificación de la toxicidad del 1,3-butadieno de un compuesto probablemente carcinogénico en humanos a compuesto carcinogénico por inhalación (US-EPA, 2002).

3.6 Concentraciones en aire ambiente de 1,3-butadieno

Se han realizado estudios sobre las concentraciones de 1,3-butadieno en diversas áreas urbanas. Dollard et al. (2001), realizó un análisis de las concentraciones de 1,3-butadieno en el Reino Unido, reportando para el año 1999 un promedio anual de 0.21 ppb en el área de Eltham (Londres). Grant Et al, reportaron concentraciones anuales promedio de 0.2 ppb en el área de Houston, Texas (Grant et al 2007).

3.7 Evaluación del riesgo por exposición

La US EPA cuenta con un programa para la identificación y caracterización de riesgos a la salud de los compuestos químicos que se encuentran en el ambiente (US EPA, 1999. US EPA, 2005). El programa IRIS (Integrated Risk Information System por sus siglas en inglés) realiza evaluaciones sobre la toxicidad de los compuestos y son la fuente de información más importante empleada por la EPA y otros organismos internacionales (US EPA, 2002).

Las evaluaciones de IRIS proveen diferentes valores de toxicidad por exposición crónica a los compuestos químicos, éstos son (US EPA, 2002):

Dosis Oral de Referencia: Es la cantidad de compuesto químico que uno puede inhalar de manera crónica sin que esto represente un riesgo de causar cáncer o efectos a la salud. Este valor de exposición se expresa en mg/kg-día.

Concentración de Referencia por Inhalación: Es la concentración de un compuesto químico que uno puede inhalar de manera crónica sin que esto represente un riesgo de causar cáncer o efectos a la salud. Este valor se expresa en mg/m^3

Clasificación de carcinogenicidad:

- Carcinogénico para los humanos
- Probablemente carcinogénico para los humanos
- Evidencia suficiente de potencial carcinogénico
- Información no suficiente para evaluar su carcinogenicidad
- Probablemente no carcinogénico para los humanos

Unidad de riesgo por inhalación (IUR por sus siglas en inglés): Es una estimación del aumento del riesgo de padecer cáncer por la exposición por inhalación de un compuesto a una concentración de 1 mg/m^3 de manera crónica. El IUR puede multiplicarse por una concentración (en mg/m^3) para conocer el riesgo que éste representa para la población (US EPA, 2002) .

3.8 Límites de Exposición Ocupacional.

La Administración de Seguridad Ocupacional y Salud de los Estados Unidos de América (OSHA por sus siglas en inglés) establece límites de exposición ocupacional a un agente físico (tal como el ruido) o sustancia química.

Éstos límites son empleados para la evaluación de riesgos en situaciones que involucren la manipulación de sustancias tóxicas (US EPA, 1985). Para el caso del 1,3-butadieno se ha establecido como límite de exposición laboral una concentración de 1 ppm, en un promedio de ocho horas. Además estableció como una concentración de 5 ppm como límite máximo de exposición de corta duración, en un periodo de 15 minutos (Sathiakumar, et al. 1998).

3.9 Método TO-14

El método TO-14 de la USEPA fue publicado originalmente en marzo de 1989 como parte de una serie de métodos en el segundo suplemento del “Compendio de métodos para la determinación de Compuestos Orgánicos Tóxicos en Aire Ambiente”, ha sido revisado y actualizado varias veces. El método contempla el uso de canisters de acero inoxidable para la colección de las muestras de aire. Es aplicable a VOCs específicos que han probado ser estables cuando se almacenan en estos recipientes a presiones menores o mayores a la atmosférica y han sido medidos en concentraciones del orden de ppb.

Como parte del procedimiento analítico el método TO-14 involucra el uso de la cromatografía de gases (GC) acoplada a un detector, de los cuales existen principalmente dos tipos: específicos y no específicos. Por ejemplo entre los no específicos encontramos al detector de nitrógeno-fósforo (NFD), el detector de ionización de flama (FID), el detector de captura de electrones (ECD) y el detector de fotoionización (PID). Dentro de los específicos encontramos el espectrómetro de masas (MS). El uso de estos detectores o la combinación de algunos se determina de acuerdo con la especificidad y la sensibilidad requerida durante el análisis.

El método consiste de los siguientes pasos:

- Los canisters previamente limpios y evacuados se llevan al sitio de muestreo, se abre la válvula y se cierra luego de que la muestra ha sido tomada, cada canister debe estar perfectamente identificado para evitar confusiones en las muestras. Los canisters son transportados al laboratorio para su análisis.
- El canister es incorporado al sistema de análisis donde el primer paso es la concentración criogénica de los COVs. Se toman 300 mL de la muestra hacia el sistema de análisis, la muestra primero pasa a través de un desecador de Nafion® y luego por un sistema de válvulas que la dirigen hacia la trampa criogénica. Posteriormente es condensada a $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$ y luego calentada a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ y transportada al cromatógrafo de gases.
- El cromatógrafo de gases cuenta con un criofocus al inicio de la columna de separación, el cual retiene la muestra antes de ser separada. Una vez que la muestra ha sido retenida en el criofocus es transportada a la columna de separación usando helio como gas acarreador. Los compuestos se van separando de acuerdo con las temperaturas programadas en la rampa de calentamiento y a la afinidad de los mismos con la fase estacionaria de la columna. Una vez separados son

transportados al sistema de detección (FID) en el cual son identificados y cuantificados.

IV. Metodología

4. Metodología

La metodología seguida en el desarrollo de este trabajo es la planteada por el método TO-14 de la US EPA, en el inciso 3.9 se dió una descripción de los fundamentos y el origen del método. Esta sección detalla la metodología seguida desde la selección del sitio de muestreo, hasta la colección y análisis de las muestras.

4.1 Descripción de los sitios de muestreo

Para la toma de muestras se seleccionaron dos sitios con características diferentes, una entidad académica y una estación de servicio (gasolinera). La selección se realizó de acuerdo con la accesibilidad de los sitios y debido a que en trabajos de investigación relacionados, se analizaron otros compuestos en muestras de estos lugares.

El sitio número 1 (Figura 4.1) corresponde a la estación de servicios ubicada a la entrada de Ciudad Universitaria, en Avenida Universidad 3000 (GAS). El sitio número dos (Figura 4.1) corresponde a la azotea del Centro de Ciencias de la Atmósfera, ubicado dentro de Ciudad Universitaria en la zona de institutos (CCA). Se eligieron estos sitios para comparar las concentraciones en ambientes diferentes, ya que debido a la mayor afluencia de vehículos así como por las emisiones evaporativas de las gasolinas en la estación de servicio se esperan concentraciones mayores de COVs mientras que en el sitio académico se esperan concentraciones más bajas.



Figura 4.1 Localización de los sitios de muestreo. 1: estación de servicio, 2: azotea del CCA

4.2 Diseño experimental

El diseño de los muestreos se realizó con la finalidad de abarcar tres épocas diferentes del año: cálida, lluvia y fría. Se programaron tres campañas, la primera durante el mes de mayo de 2014, debido a que mayo es uno de los meses más calurosos (época cálida). Se tomaron muestras cada tercer día para abarcar 7 días de la semana. Las fechas de los muestreos se muestran en la tabla 4.1.

Tabla 4.1 Fecha de los muestreos durante el mes de mayo de 2014

Mayo de 2014						
Domingo	Lunes	Martes	Miércoles	Jueves	Viernes	Sábado
4	5	6	7	8	9	10
11	12	13	14	15	16	17
18	19	20	21	22	23	24



Día de muestreo

La segunda campaña de muestreo se realizó durante la época de lluvias en los meses de agosto y septiembre de 2014, en esta campaña las muestras fueron colectadas cada 6 días, abarcando 5 días durante agosto y 5 días en septiembre. La tabla 4.2 muestra las fechas de los días muestreados durante estos meses.

Tabla 4.2 Fecha de los muestreos durante los meses de agosto y septiembre de 2014

Agosto 2014						
Domingo	Lunes	Martes	Miércoles	Jueves	Viernes	Sábado
3	4	5	6	7	8	9
10	11	12	13	14	15	16
17	18	19	20	21	22	23
24	25	26	27	28	29	30
31						
Septiembre 2014						
	1	2	3	4	5	6
7	8	9	10	11	12	13
14	15	16	17	18	19	20
21	22	23	24	25	26	27
28	29	30				

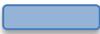


Día de muestreo

Finalmente la tercera campaña de muestreo se realizó durante los meses de febrero, marzo de 2015 (época fría) y abril de 2015 (época cálida), las muestras fueron colectadas cada cuatro días colectando tres muestras durante el mes de febrero, 7 muestras en marzo y 3 muestras en abril. Las muestras de abril se agruparon con las muestras de mayo de 2014 para conformar la época cálida. La tabla 4.3 muestra las fechas de muestreo durante febrero-abril de 2015.

Tabla 4.3 Fechas de los muestreos durante los meses de febrero, marzo y abril de 2015

Febrero 2015						
Domingo	Lunes	Martes	Miércoles	Jueves	Viernes	Sábado
1	2	3	4	5	6	7
8	9	10	11	12	13	14
15	16	17	18	19	20	21
22	23	24	25	26	27	28
Marzo 2015						
1	2	3	4	5	6	7
8	9	10	11	12	13	14
15	16	17	18	19	20	21
22	23	24	25	26	27	28
29	30	31				
Abril 2015						
			1	2	3	4
5	6	7	8	9	10	11
12	13	14	15	16	17	18
19	20	21	22	23	24	25
26	27	28	29	30		

 Día de muestreo

Con esta tercera etapa del muestreo se completaron un total de 30 muestras distribuidas a lo largo de las tres campañas realizadas, de esta forma se evaluó la variación temporal en las concentraciones de 1,3-butadieno en los dos sitios muestreados.

4.3 Limpieza de los canisters

El método TO-14 contempla el uso de canisters para la toma de muestras. Un canister es un recipiente de acero inoxidable (figura 4.2) diseñado para contener muestras a presiones subatmosféricas, atmosféricas o presurizadas. Existen en diferentes volúmenes que van desde los 400 mL hasta los 15 L, todo depende de la cantidad de muestra a tomar, así como de la concentración del analito, el tiempo y flujo del muestreo. Un canister debe estar elaborado de acero inoxidable para evitar que la muestra permee a través de las paredes o para evitar que los analitos se degradan por exposición a la luz. Además la superficie interior del recipiente debe ser inerte químicamente para reducir las interacciones con los compuestos.



Figura 4.2 Canister de acero inoxidable

De acuerdo con la superficie interna de los canisters existen principalmente dos tipos: SUMMA y SilcoCan. La superficie interna de los primeros ha sido sometida a un proceso de electropulido que la enriquece con níquel y cromo lo que lo hace mucho más inerte que el acero inoxidable regular. Por otra parte los SilcoCan además del electropulido se les agrega una superficie de sílice que lo vuelve inerte químicamente, no sólo a especies orgánicas sino también a aquellas que puedan reaccionar con el acero inoxidable como los compuestos que contienen azufre.

La limpieza de los canisters es fundamental para el muestreo, en el laboratorio se cuenta con un equipo de limpieza automática marca ENTECH modelo 3100A (figura 4.3), los recipientes se conectan al sistema de limpieza y se someten a ciclos de evacuación y presurización usando nitrógeno humificado (con agua desionizada) de ultra alta pureza, la limpieza del canister se confirma con el análisis por cromatografía de gases y cuando ya no se detecta la presencia del analito.



Figura 4.3 Sistema de limpieza de canisters modelo ENTECH 3100 A

Los canisters se conectan con la válvula cerrada al equipo de limpieza y se realiza el siguiente procedimiento:

1. Encender en la siguiente secuencia: equipo, bomba y palanca de inicio
2. Encender la computadora y abrir el programa "3100 cleaner". Hacer click en el menú "open" y elegir el método "canclean.m30". Colocar el número de ciclos de limpieza deseados
3. Hacer click en el botón "RUN", lo cual abrirá la ventana de control. En la pantalla de control hacer click en el botón "ON" que se encuentra junto al de "Rough Pump" y esperar a que la presión descienda hasta 2.0 psia o menos.
4. Hacer click en el botón de "ON" junto al de "H.V. Pump" y la presión debe descender por debajo de 100 millitorr en un intervalo de tiempo de entre 1 y 5 minutos, lo cual asegura que no existan fugas en las válvulas. Si esto no sucede ajustar todas las válvulas y los canisters dentro del equipo de limpieza.
5. Una vez que se ajustaron las válvulas y canisters hacer click en el botón de "ALL OFF"
6. Cuando ya se verificó que no existen fugas abrir todas las válvulas de los canisters conectados. Hacer click en el botón "GO" para iniciar los ciclos de limpieza
7. El proceso tomará entre 1 y 5 horas dependiendo de los parámetros elegidos y el número de canisters a limpiar. En el último ciclo es necesario alcanzar una presión de 50 mtorr.
8. Una vez que en el último ciclo se alcanzó una presión menor a 50 mtorr cerrar todas las válvulas de los canisters
9. Esperar aproximadamente 15 minutos a que los canisters se enfríen
10. Uno o todos los canisters pueden llenarse con nitrógeno humificado para usarlo como blanco, hacer click en el botón "ON" junto al de "DILUENT" y el canister se llenará con nitrógeno de ultra alta pureza
11. Cerrar todas las válvulas, y quitar los canisters del manifold y colocar las respectivas tapas de cada válvula
12. Esperar 12 horas después de la limpieza para usar el canister en los muestreos

Se realizaron diferentes pruebas variando los ciclos y la temperatura de limpieza. Al final de cada prueba se inyectó un blanco de uno de los canisters limpios para determinar si se habían limpiado.

4.4 Muestreo

Los muestreos fueron tipo grab o instantáneos, primero se tomaron las muestras del sitio académico y luego las de la estación de servicio. Todos se realizaron entre las 8:00 y 8:30 am, consistieron en abrir la válvula del canister (figura 4.4), el cual se encuentra a presión negativa, por lo tanto la muestra fluye de manera automática hasta completar el volumen total del recipiente (6 L).



Figura 4.4 Toma de muestras en el sitio CCA

En el sitio académico las muestras se tomaron con la válvula del canister en dirección al NE debido a que es la dirección predominante de los vientos. En la estación de servicio los canisters se colocaron en el toldo del vehículo (a nivel

cliente) y la válvula se abrió hasta que el despachador empezó a servir la gasolina. Todos los muestreos se realizaron por duplicado.

4.5 Análisis

El análisis de las muestras consta de dos fases, condensación criogénica y la separación y análisis por cromatografía de gases (figura 4.5).

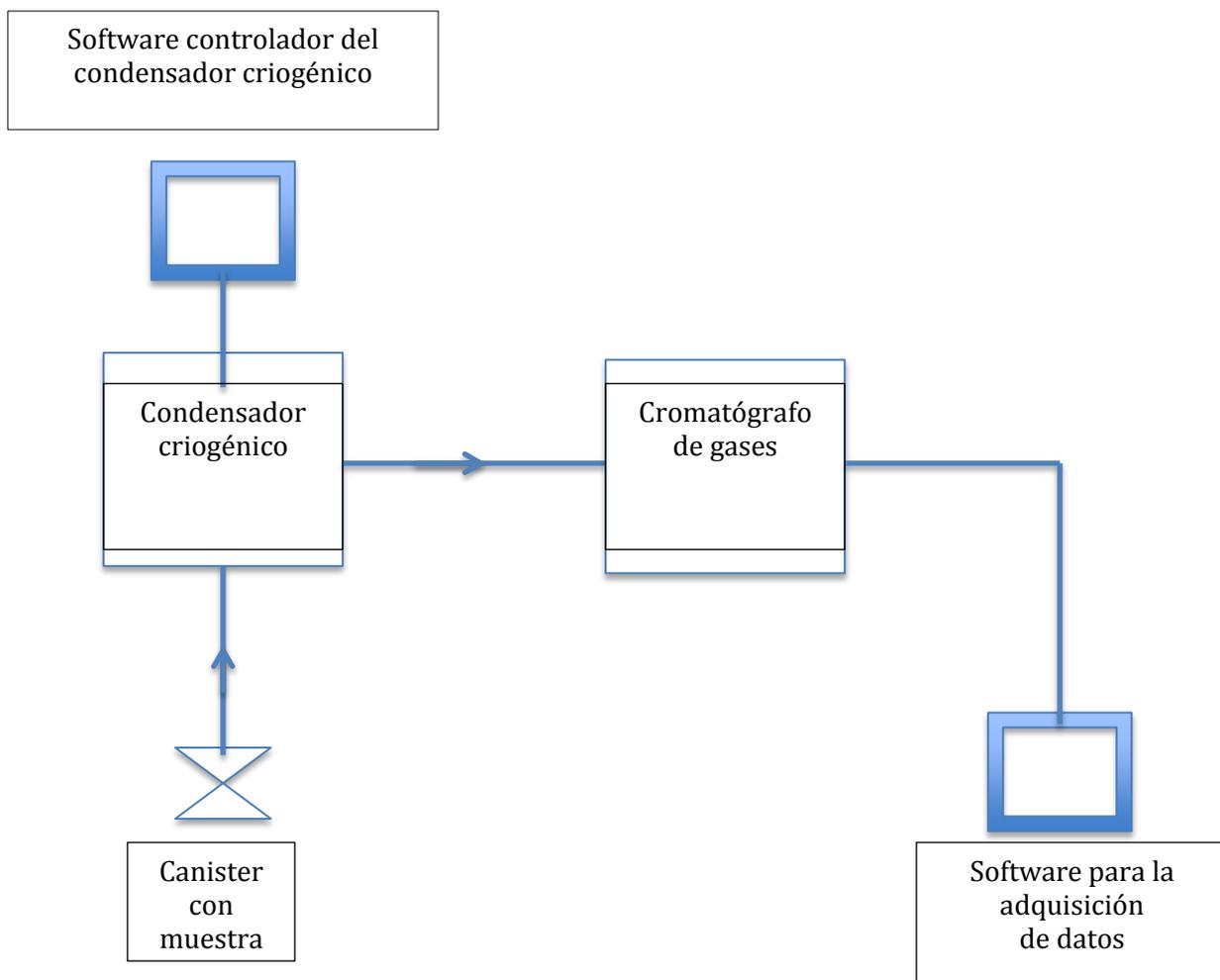


Figura 4.5 Diagrama general del sistema de análisis

4.5.1 Condensación criogénica

Un preconcentrador criogénico (figura 4.6) es un dispositivo empleado para condensar la parte orgánica de una muestra de aire. Durante esta etapa se conecta el canister que contiene la muestra al equipo, el cual a través de un sistema de válvulas realiza la toma de muestra.

Empleando el software nt control, se introducen los parámetros necesarios para la toma de la muestra, estos son: el tipo de muestra, el volumen y el número de inyecciones que se realizarán. Una vez introducidos estos parámetros se inicia la toma de muestra y se emplea nitrógeno líquido para su condensación.



Figura 4.6 Sistema de condensación criogénica

La primera etapa consiste en limpiar las vías de entrada de la muestra, para lo cual se emplea aire cero de ultra alta pureza, posteriormente se inicia la toma y concentración de la muestra en la cual se emplea nitrógeno líquido. Finalmente la muestra ya condensada es calentada y transportada al criofocus del sistema de análisis.

Se tomó un volumen de 300 mL de cada muestra analizada, el volumen depende del tipo de muestra, en este caso se trabajó con muestras de aire ambiente, por lo tanto la concentración es menor comparada con las de muestreos en fuente. Las inyecciones se realizaron por duplicado para sólo uno de los canisters de cada sitio.

4.5.2 Cromatografía de gases

El sistema de análisis para la identificación y cuantificación del analito se realizó con un sistema de cromatografía de gases con detector de ionización de flama (FID) (figura 10). Está conformado por un sistema de concentración (criofocus), el cual es el receptor de la muestra después de su condensación. La muestra en el criofocus (figura 4.7) es concentrada empleando nitrógeno líquido, hasta una temperatura de -190°C , una vez concentrada es revolatilizada y transportada a la columna de separación dentro del horno del cromatógrafo empleando helio como gas acarreador. La columna utilizada es una RTX-1 Restek® de 60 m de longitud (figura 4.8) y con una fase estacionaria 100 % dimetil polisiloxano.



Figura 4.7 Cromatógrafo de gases

La temperatura del detector se ajustó a 270° C y se empleó una rampa de calentamiento con una temperatura inicial de 37° C, la cual se mantuvo durante cuatro minutos, posterior a esto se programó un incremento de 7° C por minuto hasta llegar a una temperatura final de 250° C, temperatura que se mantuvo durante 5 minutos, el tiempo empleado en el análisis de las muestras fue de aproximadamente una hora, desde la toma de muestra en el sistema de condensación hasta el final del análisis en el cromatógrafo de gases.



Figura 4.8 Criofocus y columna del cromatógrafo de gases

Para el análisis de los resultados, se empleó el software Turbochrom® de la compañía Perkin Elmer que permite la visualización y edición de los cromatogramas. Para la identificación y cuantificación del compuesto de interés, se contó con un estándar de referencia certificado marca Airgas® trazable a NIST (National Institute of Standards and Technology por sus siglas en inglés) con una concentración de 1 ppm, la identificación y cuantificación del analito se realizó por comparación de los tiempos de retención y altura de la señal del compuesto en el estándar con los tiempos de retención y altura en la muestra.

4.6 Meteorología

Se obtuvieron los datos de temperatura, velocidad de viento, dirección del viento y humedad relativa a través de la Red Universitaria de Observatorios Atmosféricos (RUOA), debido a que la estación de Ciudad Universitaria ubicada en el Centro de Ciencias de la Atmósfera es de reciente instalación, únicamente se tienen los datos de cinco de los seis meses muestreados: agosto y septiembre de 2014; febrero, marzo y abril de 2015. Del mes de mayo de 2014 no se cuentan con los datos, ya que la estación empezó a funcionar en julio de 2014.

4.7 Aseguramiento y control de la calidad

Se siguieron varios procedimientos con el objetivo de asegurar y controlar la calidad tanto en los muestreos como en el análisis de las muestras y en los resultados obtenidos. A continuación se detallan.

4.7.1 Cadena de custodia

Se siguió un protocolo para los muestreos que comenzaba con la limpieza de los canisters. Los canisters se limpiaron dos días antes de cada muestreo y se verificó su limpieza mediante el análisis cromatográfico de aire presurizado contenido en uno de los canisters limpiados.

Durante el muestreo, en la bitácora del proyecto se tomó nota del sitio de muestreo (CCA o GAS), el número de serie del canister, el número de muestra, el tipo de muestra (regular o duplicado), la fecha y la hora de muestreo y de cualquier otra observación ocurrida durante la toma de la muestra. Una vez tomada la muestra el canister era regresado al laboratorio y analizado en un tiempo no mayor a 48 horas desde la toma de muestra.

4.7.2 Curva de calibración

4.7.2 Curva de calibración

Para verificar la linealidad de la respuesta se realizó una curva de calibración multipunto, empleando el sistema de dilución dinámica marca Teledyne Advanced Pollution Instrumentation modelo T700 (Figura 4.9). El cual emplea controladores de flujo másico para combinar una fuente de aire cero con otra del estándar de calibración. Se empleó un estándar de calibración de alta pureza trazable a NIST con las siguientes características (tabla 4.4):

Tabla 4.4 Características del estándar de calibración empleado

Compuesto	Concentración (ppm)
1,3-Butadieno	0.994
Benceno	1.020
Tolueno	1.080
Balance	Nitrógeno

Los flujos (L/min) del estándar como del aire cero se ajustaron para obtener las siguientes concentraciones para la curva de calibración:

- 101 ppb
- 76 ppb
- 38 ppb
- 16 ppb

Y además se inyectó un blanco de calibración (aire cero) el cual se consideró como el punto cero de la curva.



Figura 4.9 Calibrador dinámico Teledyne T700

Al finalizar el análisis de cada grupo de muestras se inyectó el estándar de referencia para verificar si existía alguna variación en la respuesta y en el tiempo de retención del 1,3-butadieno.

4.7.3 Muestreos por duplicado y análisis en réplica

Para cada día de muestreo en cada sitio se tomó un duplicado, al cual se le realizó un análisis en réplica, esto con el objetivo de terminar la precisión analítica y la precisión del muestreo. Según lo reportado en el Programa de Monitoreo de Contaminantes Atmosféricos Tóxicos en Ambientes Urbanos (UATMP) de los Estados Unidos, un indicador para la estimación de la precisión es el porcentaje de la diferencia relativa (PDR) entre los muestreos en duplicado y los análisis en réplica (Sosa 2002). La comparación de las concentraciones encontradas con el análisis en réplica manifiestan la precisión analítica y la comparación de las concentraciones encontradas en los duplicados del muestreo hablan de la precisión del muestreo. Para calcular el PDR se empleó la siguiente fórmula:

$$PDR = \frac{x_1 - x_2}{x} \times 100$$

Donde:

X₁= Concentración de la muestra

X₂= Concentración en la réplica o en el duplicado

X = Promedio de ambas concentraciones

Resultados del orden de 20 % o menores son considerados aceptables.

4.7.4 Análisis estadístico

Se realizó el análisis de los 60 datos obtenidos de forma general y además clasificándolos por sitio de muestreo, por día de la semana, por mes y por estacionalidad (cálida, lluvias y fría).

Para observar si existía diferencia significativa de las concentraciones entre los sitios y por época del año, se realizó una prueba de suma de rangos de Wilcoxon (Peat y Barton 2005, Rivas-Ruiz et al. 2013), ya que previamente se comprobó que las muestras no se distribuían de forma normal a través del test de normalidad de Kolmogorov-Smirnov. Todas estas pruebas se realizaron empleando el software Statistica 10.0.2 (Wilks S.D., 2006).

4.8 Evaluación de Riesgo

4.8.1 Evaluación de riesgo por inhalación

Para evaluar el riesgo por inhalación del 1,3-butadieno se empleó el valor de la unidad de riesgo por inhalación (Inhalation Unit Risk) establecido por la US-EPA para éste compuesto, el cual tiene un valor de $3E^{-5}$ (ug/m^3)⁻¹. Empleando la información que la EPA provee en el Human Health Risk Assessment Protocol (US EPA, 2005) se empleó la siguiente fórmula:

$$RC = CE \times URI$$

Donde:

RC= Riesgo de Cáncer

CE= Concentración de exposición

URI= Unidad de Riesgo por inhalación

Esta fórmula evalúa el incremento en la probabilidad de que un individuo desarrolle cáncer como resultado de la exposición crónica a un determinado compuesto químico. Por ejemplo un valor de RC de $2E^{-6}$ representa 2 posibles casos de cáncer en una población de un millón (Rodríguez 2007).

4.8.2 Riesgo por exposición laboral

Debido a que ambos sitios de muestreo son sitios laborales, se tomó en cuenta el límite máximo de exposición laboral establecido por la Administración de Salud y Seguridad Ocupacional (OSHA por sus siglas en inglés) de los Estados Unidos, la cual establece 1 ppm como límite máximo en un promedio de 8 horas (OSHA Occupational Chemical Database, 2015).

V. Resultados y análisis

5. Resultados y análisis

5.1 Limpieza de los canisters

Con el propósito de optimizar el procedimiento de limpieza de los canisters se compararon desde 12 ciclos a 120 °C hasta 2 ciclos a 100 °C. Al aumentar el número de ciclos y la temperatura de los mismos, la limpieza tomó más tiempo, por ejemplo para 6 canisters con 10 ciclos a 100 °C la limpieza tomó alrededor de 4 horas.

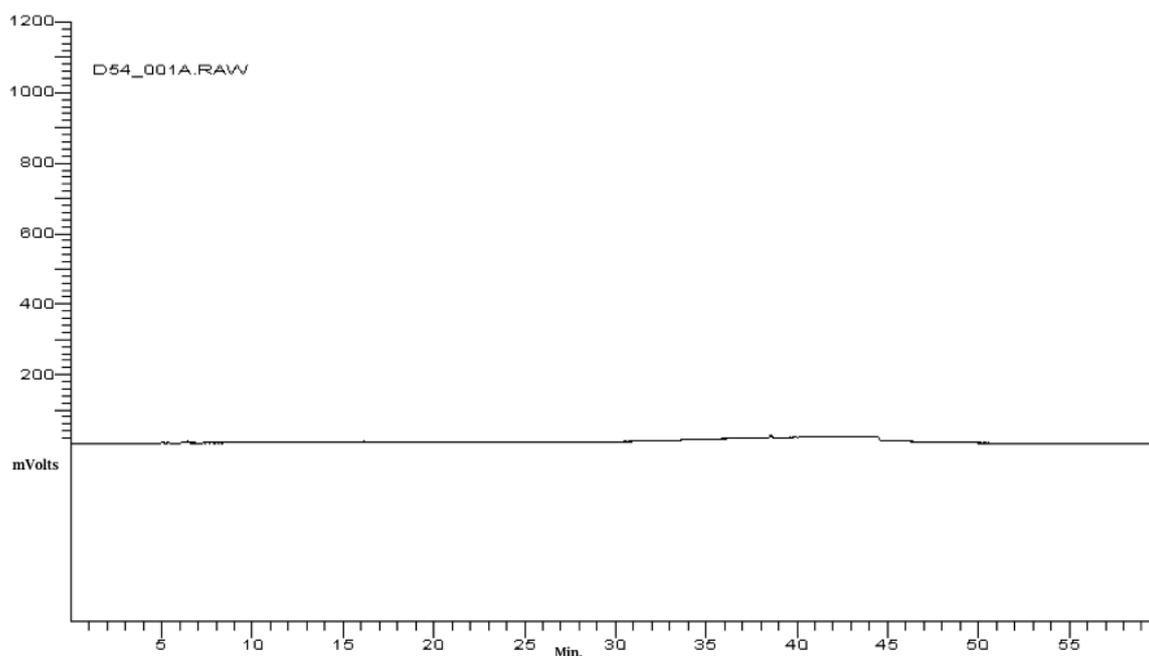


Figura 5.1 Blanco inyectado después de 4 ciclos de limpieza a 100 °C

Con las diferentes pruebas realizadas se determinó que el número óptimo para la limpieza de los canisters era de 4 ciclos a 100 °C ya que a partir de este número no se observaban señales en el blanco inyectado (figura 5.1). Por otra parte al realizar un mayor número de ciclos se observó que las bombas de vacío realizaban trabajo excesivo para alcanzar las presiones adecuadas, lo cual a la larga puede afectar su funcionamiento.

5.2 Muestreo y análisis

Se observó que existe variación en las concentraciones de los compuestos en las muestras dependiendo del sitio de muestreo, las figuras 5.2 y 5.3 muestran un cromatograma típico para cada sitio de muestreo

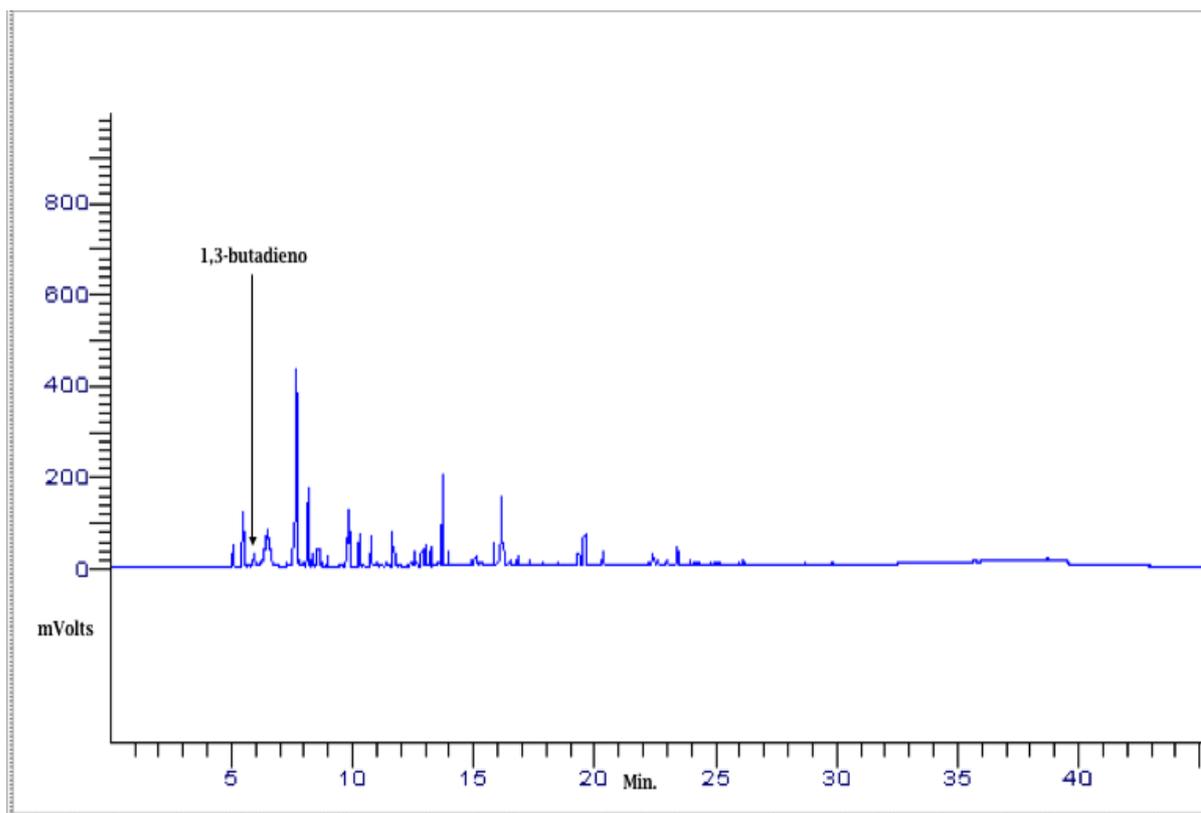


Figura 5.2 Cromatograma de una muestra del sitio GAS

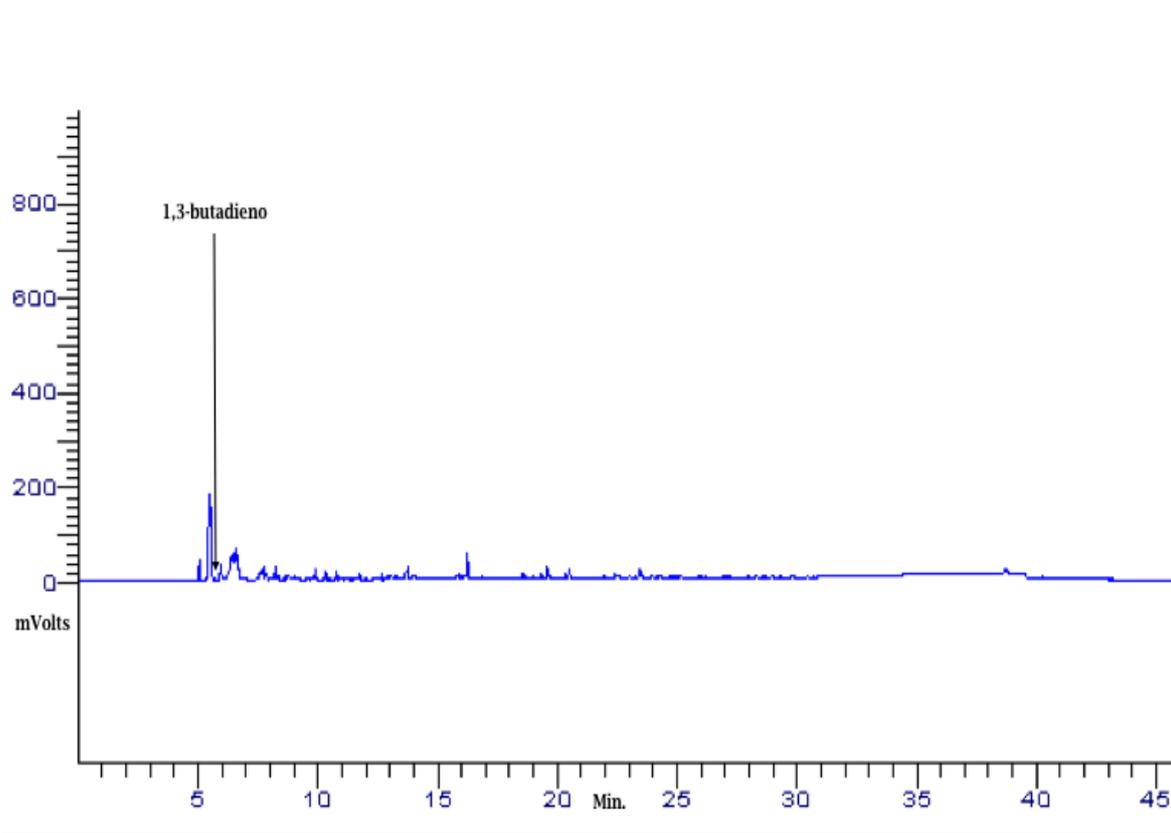


Figura 5.3 Cromatograma de una muestra del sitio CCA

Se observa que existe un mayor número de señales en el sitio GAS, además de que la altura de las señales es mayor en el mismo sitio, lo cual indica la presencia de un mayor número de contaminantes en las muestras tomadas en este sitio, así como niveles de concentración mayores

5.2.1 Estándar de referencia

La identificación del compuesto de interés (1,3-butadieno) se realizó por comparación de los tiempos de retención y altura de la señal con un estándar de referencia trazable a NIST (figura 5.4), con una concentración de 1 ppm. Se realizaron inyecciones de estándar cada vez que se analizaba un grupo de muestras.

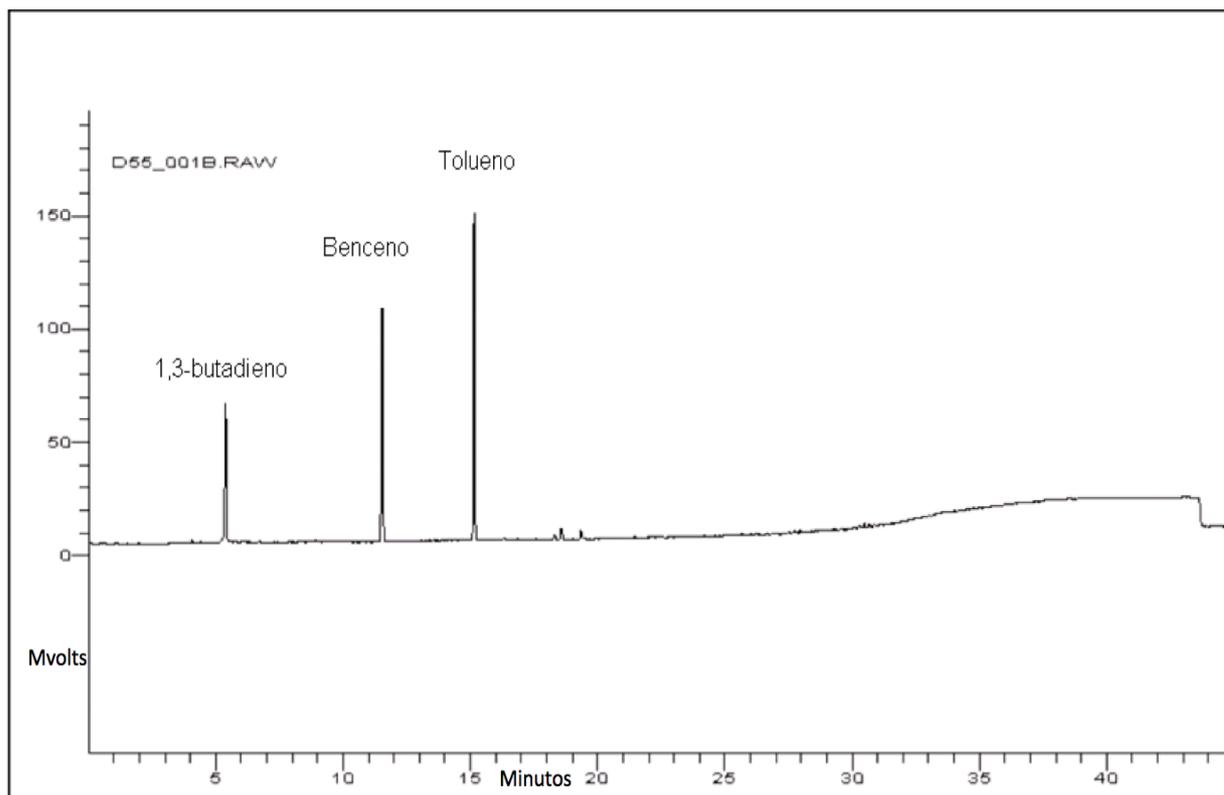


Figura 5.4 Cromatograma del estándar de referencia

El 1,3-butadieno tiene un tiempo de retención (T.R.) de 6.5 minutos, junto a él aparecen dos compuestos más: benceno (tiempo de retención 12 minutos) y tolueno (tiempo de retención 16.5 minutos), estos compuestos también fueron identificados durante el proyecto pero no son parte del objetivo del presente trabajo.

Con el estándar de referencia se realizaron curvas considerando únicamente dos puntos, el punto cero y el del estándar puro el cual corresponde a una concentración de 1 ppm (figura 5.5).

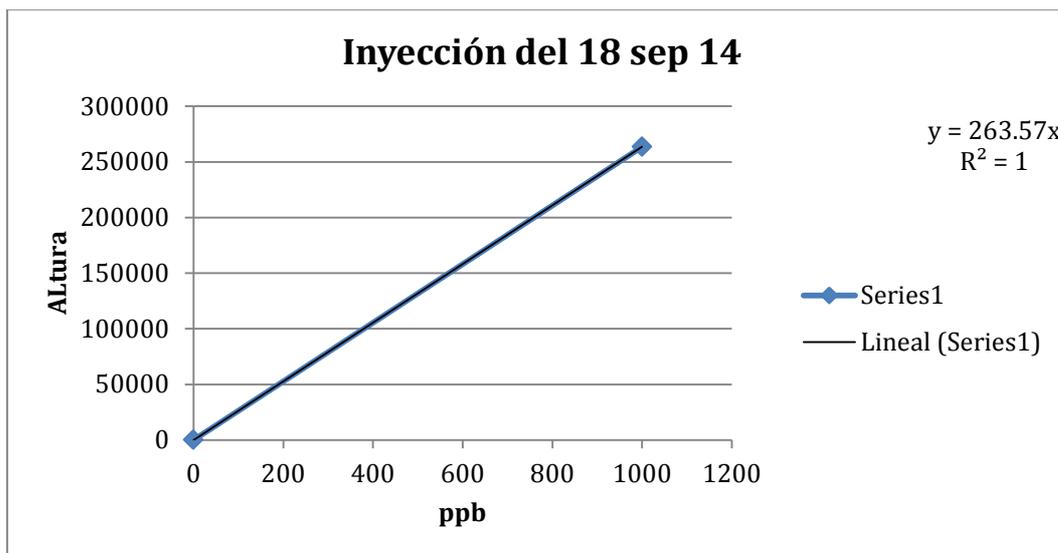


Figura 5.5. Inyección de estándar de referencia para la cuantificación del 1,3-butadieno

Con la ecuación obtenida en la curva realizada correspondiente a cada muestreo, se calculó la concentración del analito de interés.

5.3 Concentraciones de 1,3 Butadieno

Como se mencionó en el capítulo anterior el muestreo en ambos sitios se realizó por duplicado y uno de los canisters se analizó en réplica, por lo cual se obtuvieron tres datos para cada muestreo en cada sitio. Se calculó el promedio de los tres datos y la desviación estándar así como el porcentaje de la diferencia relativa. La tabla 5.1 muestra un ejemplo de los datos obtenidos, el tratamiento de datos fue el mismo para los treinta muestreos realizados.

Tabla 5.1 Ejemplo del tratamiento de los datos obtenidos en cada muestreo

Muestreo Marzo 7, 2015								
Sitio	# Canister	Tipo	T.R.	Altura	Conc. (ppb)	Promedio	Desv. Est.	PDR
CCA	2616	Duplicado	6.776	33722.17	1.14			23.88
CCA	2605	Réplicas	6.734	25040.62	0.85	0.96	0.16	5.78
CCA	2605		6.815	26533.86	0.90			
GAS	2599	Réplicas	6.801	308042.85	10.44	10.17	0.34	6.44
GAS	2599		6.817	303834.2	10.30			
GAS	2597	Duplicado	6.81	288805.46	9.79			

Para este caso se observa únicamente un valor de PDR mayor a 20 % en el duplicado del muestreo para el sitio CCA, el resto de los valores son menores de 20 % tanto como para las réplicas de los análisis como para el duplicado en el muestreo del sitio GAS.

Con el tratamiento de datos se obtuvieron un total de 30 datos para cada sitio, divididos en 6 meses en los que se tomaron muestras. La tabla 5.2 presenta los datos colectados para cada sitio con su correspondiente fecha. Se muestra también la desviación estándar de los datos.

Tabla 5.2 Datos de los 30 muestreos realizados y su desviación estándar (ppb)

	Lunes	Martes	Miércoles	Jueves	Viernes	Sábado	Domingo
	07-may-14	09-may-14	11-may-14	13-may-14	15-may-14	17-may-14	19-may-14
CCA	8.05 ±0.74	1.85±1.79	2.94±0.30	0.73±0.49	2.92±1.54	4.84±1.78	0.82±0.76
GAS	50.55±24.15	5.78±406	49.09±23.19	1.39±0.92	3.19±0.76	3.53±0.84	25.27±12.14
	25-ago-14	19-ago-14	13-ago-14	07-ago-14			31-ag
CCA	0.36±0.05	0.72±0.17	0.61±0.25	4.01±1.15			0.83±0.28
GAS	1.41±0.37	0.83±0.13	10.66±6.56	2.31±1.29			0.57±0.35
		30-sep-14	24-sep-14	18-sep-14	12-sep-14	06-sep-14	
CCA		0.41±0.08	0.39±0.26	0.93±0.12	0.23±0.07	0.70±0.02	
GAS		0.92±0.03	2.99±0.51	1.82±0.08	4.63±1.37	2.66±1.08	
	23-feb-15			19-feb-15	27-feb-15		
CCA	0.09±0.01			0.81±0.13	0.16±0.04		
GAS	0.15±0.02			7.31±0.91	0.86±0.44		
	23-mar-15	03-mar-15	11-mar-15	19-mar-15	27-mar-15	07-mar-15	15-mar-15
CCA	0.50±0.08	0.12±0.05	0.42±0.05	0.40±0.03	0.05±0.01	0.96±0.16	0.50±0.10
GAS	4.89±1.88	4.78±0.95	0.92±0.03	3.55±0.76	4.89±1.88	10.17±0.34	0.53±0.23
		07-abr-15	15-abr-15			11-abr-15	
CCA		1.06±0.28	1.37±0.39			0.58±0.11	
GAS		6.39±0.85	2.47±0.04			1.18±0.10	

5.3.1 Promedio general

Con las concentraciones medidas durante los treinta muestreos en ambos sitios, se calculó un promedio general (Tabla 5.3)

Tabla 5.3 Promedio general de 1,3-butadieno en los muestreos realizados

N	Promedio (ppb)	Mínimo (ppb)	Máximo (ppb)	Desv. Est
60	4.234	0.049	50.55	9.37

Se obtuvieron un total de 60 muestras, 30 para cada sitio, se observa un valor promedio de 4.234 ppb siendo 0.049 el valor mínimo y 50.553 el valor máximo y 9.4 el valor de la desviación estándar.

Además se calculó el promedio de las concentraciones encontradas en cada sitio, los resultados se muestran en la tabla 5.4

Tabla 5.4 Promedio general de 1,3.-butadieno para ambos sitios de muestreo

Sitio	N	Promedio (ppb)	Mínimo (ppb)	Máximo (ppb)	Desv. Est.
CCA	30	1.28	0.049	8.052	1.726
GAS	30	7.19	0.148	50.553	12.547

Se tuvo un total de treinta muestras en cada sitio, se observó un promedio de 1.28 ppb para el sitio CCA y 7.19 ppb para el sitio GAS, siendo casi 6 veces mayor la concentración promedio en el sitio GAS (figura 5.6). Se observó un valor mínimo de 0.049 ppb y máximo de 8.052 ppb en CCA, por otra parte se observa un valor mínimo de 0.148 ppb y máximo de 50.553 ppb para GAS.

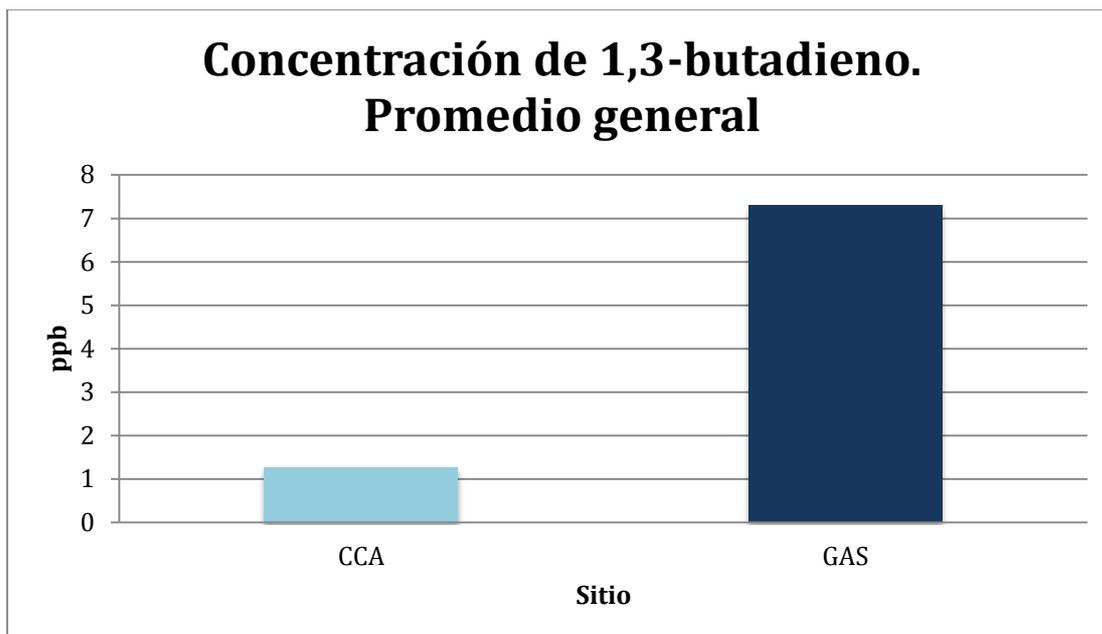


Figura 5.6 Concentración promedio de 1,3-butadieno en ambos sitios de muestreo

Se observa que en promedio la concentración de 1,3-butadieno en GAS fue 6 veces mayor que la encontrada en CCA. A pesar de que se ha reportado que las concentraciones de 1,3-butadieno no son importantes en emisiones evaporativas, las emisiones por el uso de combustibles fósiles elevan en este caso la concentración de 1,3 butadieno en el sitio GAS, debido a la mayor afluencia de vehículos.

5.3.2 Promedio diario

Con los datos obtenidos durante los treinta muestreos se calculó el promedio diario de 1,3-butadieno para cada sitio, el número de datos para cada día dependió del número de muestras tomadas en ese día de la semana (tablas 5.5 y 5.6).

Tabla 5.5 Promedio diario de 1,3-butadieno en el sitio CCA

Sitio	Día	N	Promedio (ppb)	Mínimo (ppb)	Máximo (ppb)	Desv. Est
CCA	Lunes	4	2.25	0.09	8.05	3.87
CCA	Martes	5	0.83	0.12	1.85	0.67
CCA	Miércoles	5	1.15	0.40	2.94	1.08
CCA	Jueves	5	1.38	0.40	4.01	1.48
CCA	Viernes	4	0.84	0.05	2.93	1.39
CCA	Sábado	4	1.77	0.58	4.84	2.05
CCA	Domingo	3	0.71	0.50	0.83	0.19

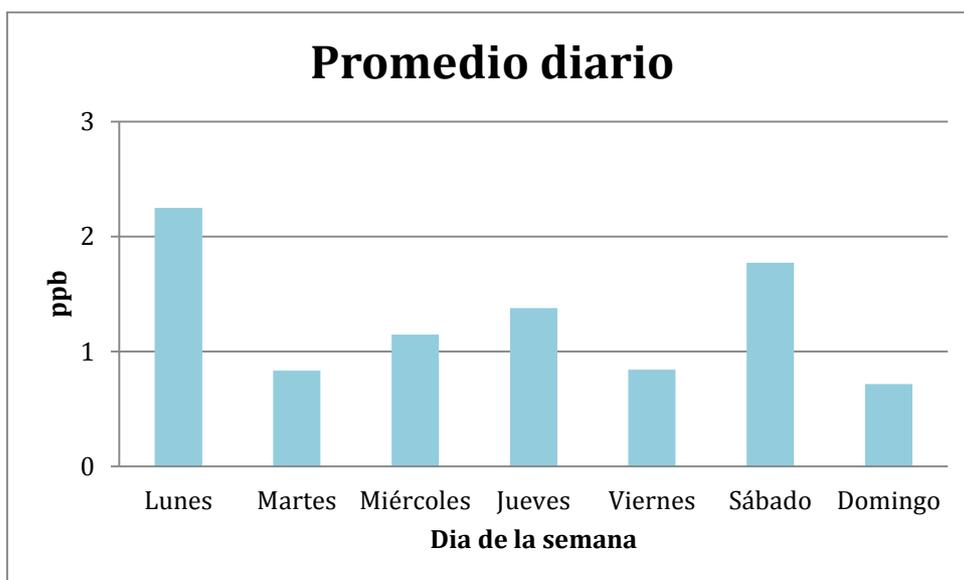


Figura 5.7 Promedio diario de 1,3 butadieno para el sitio CCA

Tabla 5.6 Promedio diario de 1,3-butadieno en el sitio GAS

Sitio	Día	N	Promedio (ppb)	Mínimo (ppb)	Máximo (ppb)	Desv. Est.
GAS	Lunes	4	14.25	0.15	50.55	24.28
GAS	Martes	5	3.74	0.83	6.39	2.68
GAS	Miércoles	5	13.23	0.92	49.09	20.40
GAS	Jueves	5	3.28	1.39	7.31	2.40
GAS	Viernes	4	3.39	0.86	4.89	1.84
GAS	Sábado	4	4.38	1.18	10.17	3.98
GAS	Domingo	3	8.79	0.53	25.27	14.27

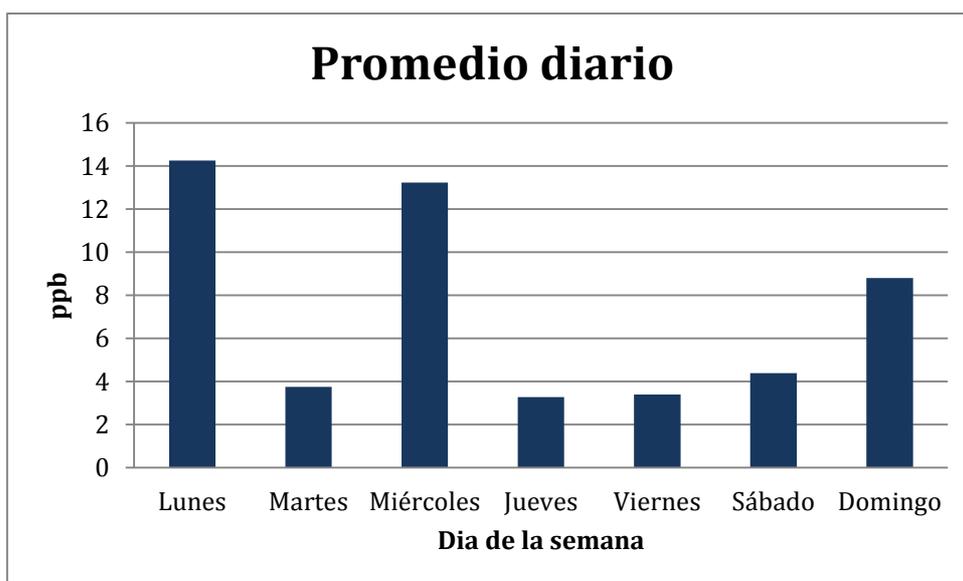


Figura 5.8 Promedio diario de 1,3-butadieno en sitio GAS

Mientras que en el sitio CCA observamos que la concentración más alta de 1,3-butadieno es de 2.25 ppb, se observó que para el sitio GAS la concentración más alta fue de 14.57 ppb (figuras 5.7 y 5.8), en ambos sitios la concentración más alta fue para el día lunes. Existe diferencia con respecto al valor de concentración más pequeño, se observa que para el sitio GAS el día con la concentración más baja es el día jueves, mientras que para el sitio CCA es el

día domingo. Se considera que los días domingo y lunes se registra mayor afluencia de vehículos a la gasolinera ya que debido al inicio de semana muchas personas recargan combustible en estos días, eso puede explicar las concentraciones más altas en estos dos días de la semana para el sitio GAS. Por otra parte durante el día domingo se observa muy poca actividad en el sitio CCA, esto pudo provocar que las concentraciones del contaminante sean menores el día domingo en este sitio.

5.3.3 Promedio mensual

Los treinta muestreos se realizaron en seis diferentes meses: mayo , agosto y septiembre de 2014; febrero, marzo y abril de 2015. Aunque el número de muestras es diferente para cada mes, se calculó el promedio mensual para cada sitio de muestreo (tablas 5.7 y 5.8).

Tabla 5.7 Promedio mensual de 1,3-butadieno en el sitio CCA

Mes	N	Promedio (ppb)	Mínimo (ppb)	Máximo (ppb)	Desv.Est.	Error Est.
Mayo 2014	7	3.16	0.73	8.05	2.58	0.98
Agosto 2014	5	1.30	0.36	4.01	1.52	0.68
Septiembre 2014	5	0.53	0.23	0.93	0.28	0.13
Febrero 2015	3	0.35	0.09	0.81	0.40	0.23
Marzo 2015	7	0.42	0.05	0.96	0.30	0.11
Abril 2015	3	1.00	0.58	1.37	0.40	0.23

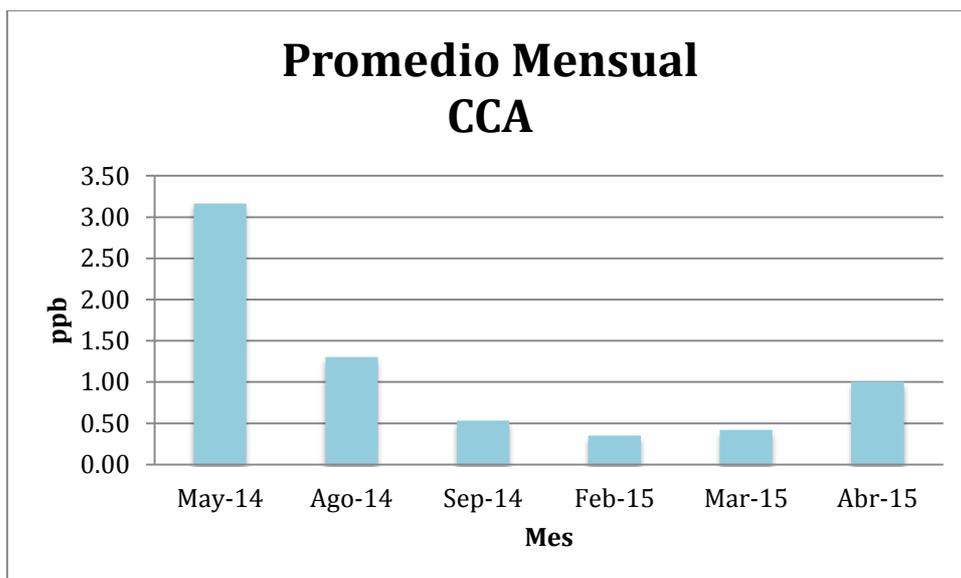


Figura 5.9 Promedio mensual de 1,3-butadieno en sitio CCA

Tabla 5.8 Promedio mensual de 1,3 butadieno en el sitio GAS

Mes	N	Promedio (ppb)	Mínimo (ppb)	Máximo (ppb)	Desv.Est.	Error Est.
Mayo 2015	7	19.83	1.39	50.55	22.02	8.32
Agosto 2015	5	3.16	0.57	10.66	4.25	1.90
Septiembre 2015	5	2.60	0.92	4.63	1.39	0.62
Febrero 2015	3	2.77	0.15	7.31	3.94	2.28
Marzo 2015	7	4.25	0.53	10.17	3.20	1.21
Abril 2015	3	3.34	1.18	6.39	2.71	1.57

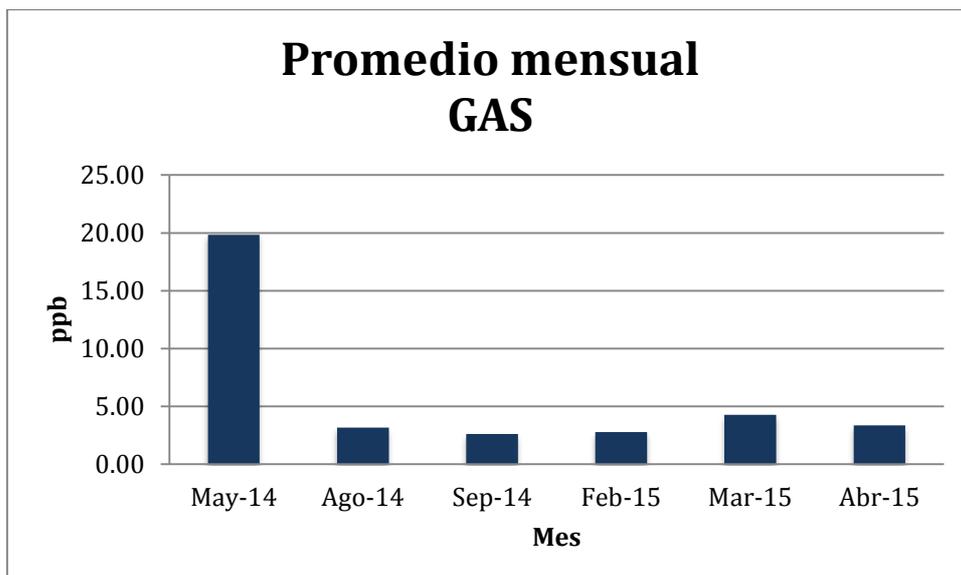


Figura 5.10 Promedio mensual de 1,3-butadieno en sitio GAS

Se encontró que en ambos sitios de muestreo, el mes de mayo es el que presentó las concentraciones más altas (figuras 5.9 y 5.10), se observó que la concentración de 1,3-Butadieno es casi siete veces más alta en el sitio GAS que en CCA durante el mes de mayo.

La concentración más baja para el sitio CCA se encontró en el mes de febrero de 2015 con valor de 0.35 ppb, mientras que en el sitio GAS la concentración más baja se encontró durante el mes de septiembre de 2014, con un valor promedio de 2.60 ppb (Tabla 5.7 y 5.8).

5.3.4 Comparación entre sitios de muestreo

A través de un histograma de frecuencias se determinó que el grupo de muestras analizadas no se distribuye de forma normal (figura 5.11). Por lo que fue necesario aplicar estadística no paramétrica para comparar los dos grupos de muestras.

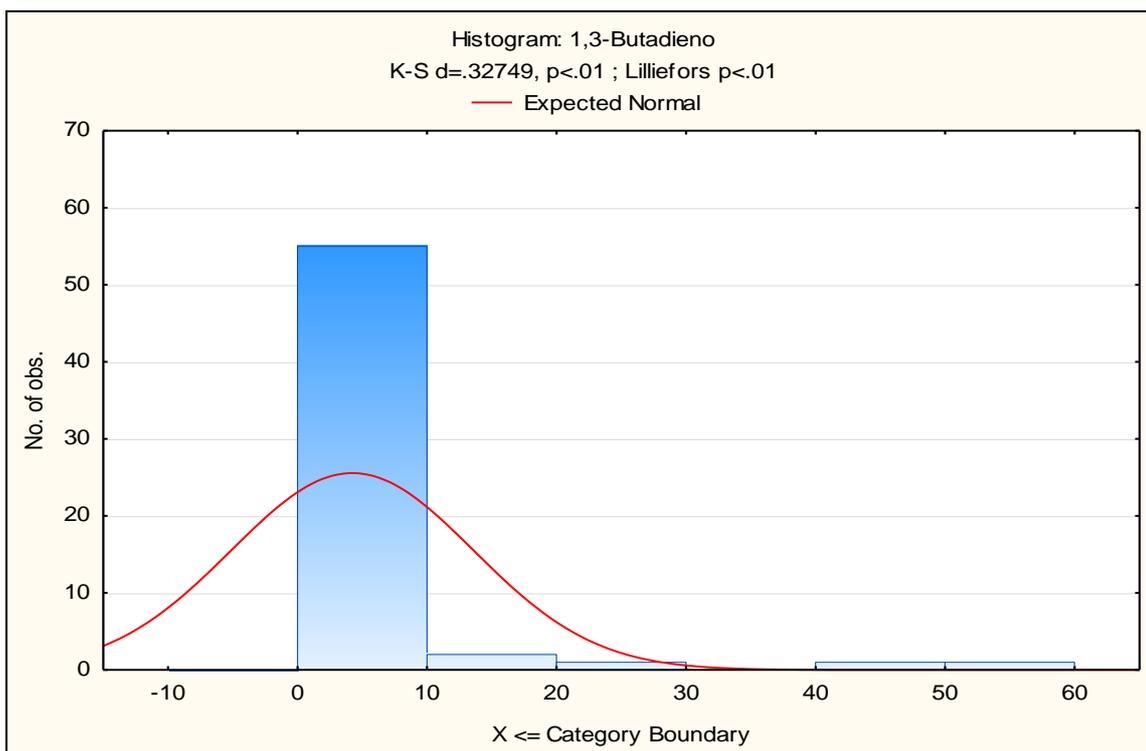


Figura 5.11 Histograma de frecuencias para las 60 muestras colectadas

Se realizó una prueba U de Mann-Whitney para observar si existe diferencia significativa entre las concentraciones encontradas de 1,3-butadieno entre ambos sitios de muestreo (tabla 5.9)

Tabla 5.9 Comparación de las concentraciones entre los sitios de muestreo con la prueba U de Mann-Whitney

Suma de rangos CCA	Suma de rangos GAS	U	Z	p-value	N CCA	N GAS
629.0000	1201.000	164.0000	-4.22101	0.000024	30	30

Para todo valor de probabilidad menor o igual que $p = 0.05$ se rechaza H_0 , es decir que sí hay diferencia significativa entre los dos grupos de muestras. Se observa en la tabla 15 que el valor P-Value es < 0.05 , lo cual indica que sí existe diferencia significativa entre las concentraciones de ambos sitios siendo el sitio GAS el que presenta concentraciones mayores, en el diagrama de cajas y bigotes (figura 5.12) se observa que las medianas de ambos grupos muestrales son similares pero se observa una mayor dispersión de los datos en el caso del sitio GAS.

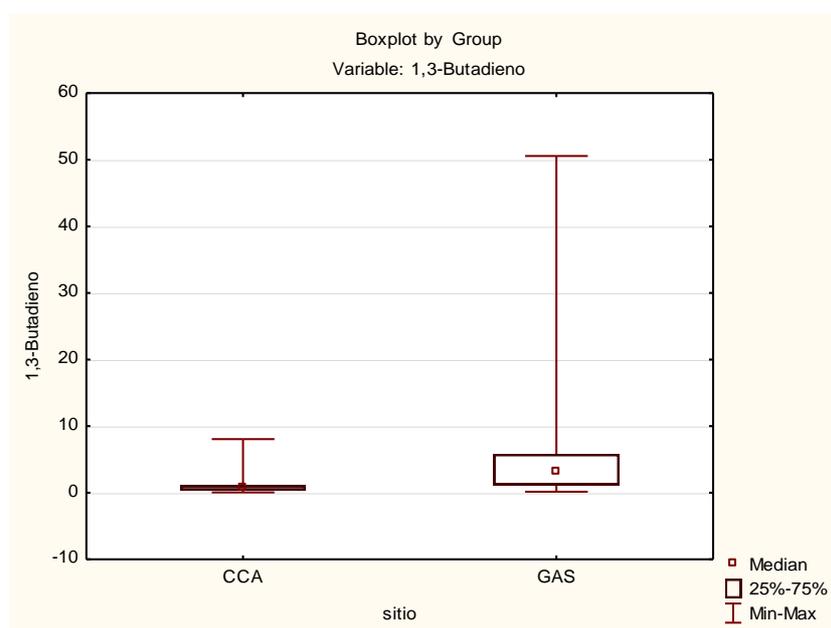


Figura 5.12 Diagrama de cajas y bigotes para la comparación entre sitios

5.3.5 Comparación de estacionalidad

Se realizaron muestreos en tres diferentes épocas del año: cálida, lluvias y fría. Las muestras tomadas en abril de 2015 se agruparon con las muestras tomadas en mayo de 2014 y conformaron la época cálida, las muestras tomadas en agosto y septiembre de 2014 conformaron la época de lluvias y las muestras de febrero y marzo de 2015 conformaron la época fría. En la tabla 5.10 se muestran los datos empleados para realizar la comparación entre sitios.

Tabla 5.10 Datos empleados en la comparación de épocas muestreadas

Sitio	Temporada	N	Media (ppb)	Mínimo (ppb)	Máximo (ppb)	D. Est.	Error Est.
CCA	Cálida	10	2.52	0.58	8.05	2.36	0.75
CCA	Lluvias	10	0.92	0.23	4.01	1.11	0.35
CCA	Fría	10	0.40	0.05	0.96	0.31	0.10
GAS	Cálida	10	14.88	1.18	50.55	19.71	6.23
GAS	Lluvias	10	2.88	0.57	10.66	2.99	0.95
GAS	Fría	10	3.81	0.15	10.17	3.29	1.04

Con la prueba U de Mann-Whitney se evaluó si existía diferencia significativa en las concentraciones de 1,3-butadieno entre las tres épocas muestreadas para cada sitio de muestreo (tabla 5.11).

Tabla 5.11 Comparación de las épocas muestreadas en el sitio CCA

Epoca	U	Z	p-value	N	N
Lluvias-Fría	31	1.398469	0.161973	10	10
Cálida-Fría	5	3.363884	0.000769	10	10
Cálida-Lluvias	17	2.456769	0.014020	10	10

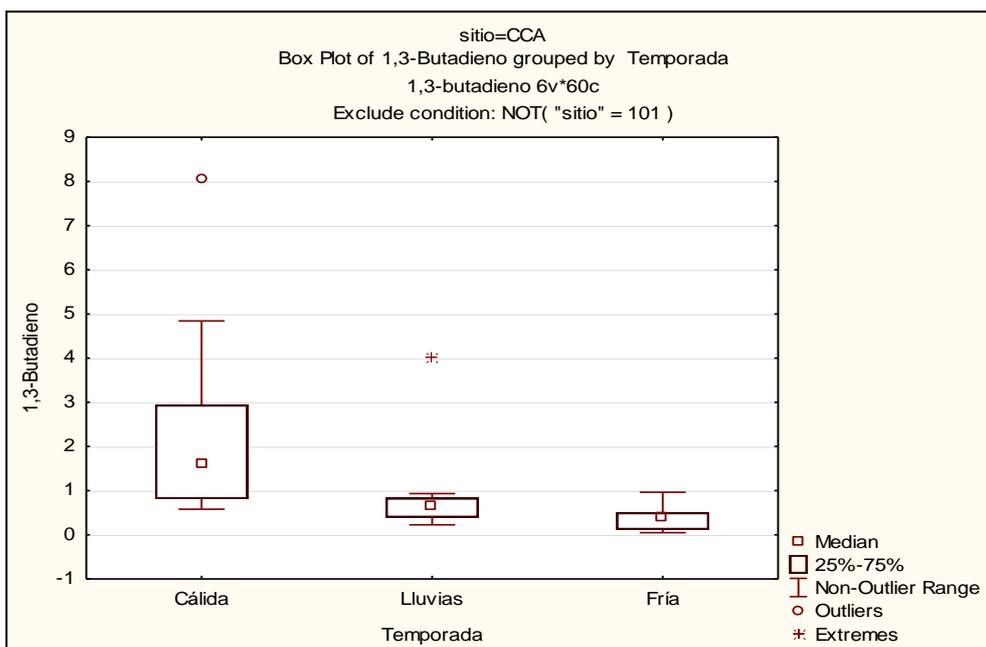


Figura 5.13 Diagrama de cajas y bigotes para la comparación de las épocas muestreadas en el sitio CCA

Para el sitio CCA (tabla 5.11, figura 5.13) se observa que no existe diferencia significativa en las concentraciones encontradas entre las épocas lluvias y fría, pero si existe diferencia significativa entre las épocas cálida-fría y cálida-lluvias.

Tabla 5.12 Comparación de las épocas muestreadas en el sitio GAS

Epoca	U	Z	p-value	N	N
Lluvias-Fría	42	-0.567160	0.570606	10	10
Cálida-Fría	34	1.172131	0.241145	10	10
Cálida-Lluvias	24	1.927619	0.053903	10	10

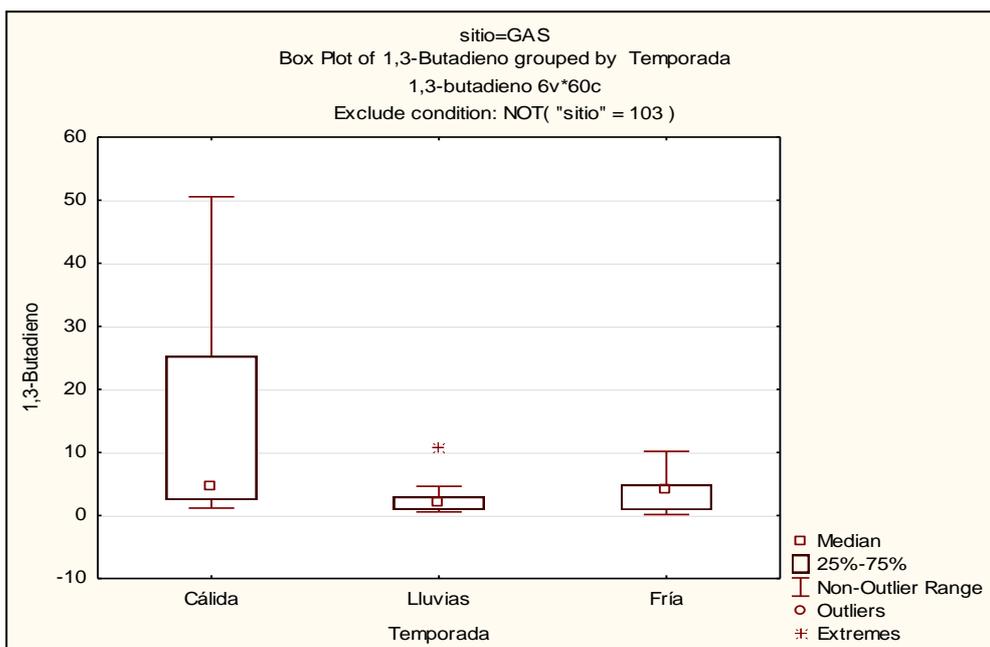


Figura 5.14. Diagrama de cajas y bigotes para la comparación de las épocas muestreadas en el sitio GAS

Por otra parte, para el sitio GAS (tabla 5.12, figura 5.14) se encontró que no hay diferencia significativa en las concentraciones encontradas en las épocas muestreadas.

Finalmente la comparación de las épocas muestreadas entre cada uno de los sitios, mostró que si existe diferencia significativa en las concentraciones de 1,3-butadieno (tabla 5.13)

Tabla 5.13 Comparación de las épocas muestreadas entre ambos sitios

Temporada	U	Z	p-value	N CCA	N GAS
Cálida	21	-2.15440	0.031210	10	10
Lluvias	15	-2.60795	0.009109	10	10
Fría	11	-2.91142	0.003598	10	10

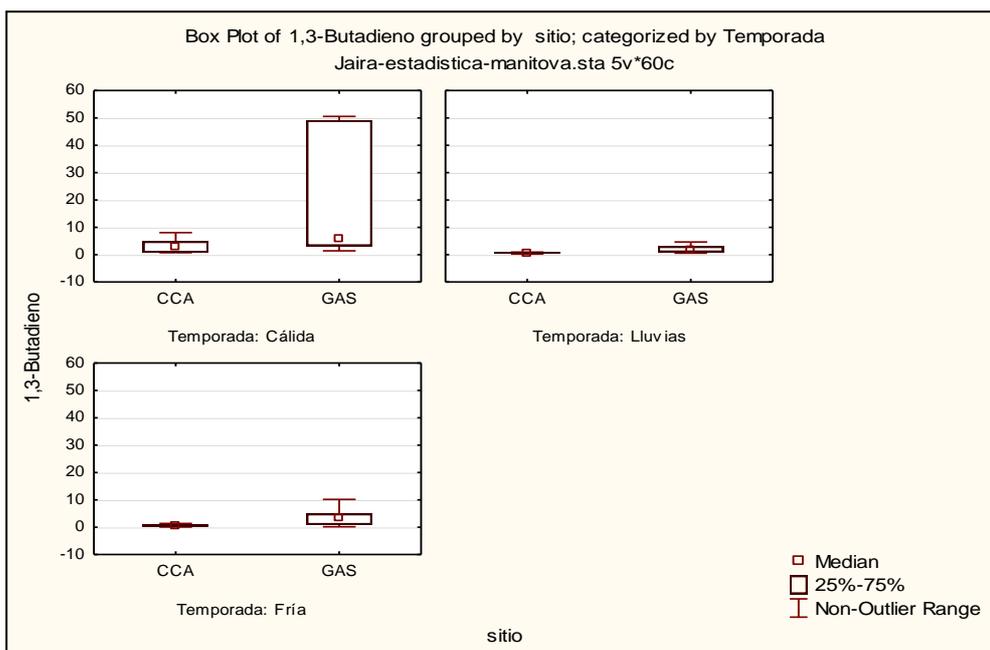


Figura 5.15 Diagrama de cajas y bigotes para la comparación de las épocas muestreadas entre los dos sitios de muestreo

Se observa en la tabla 5.13 que en todos los casos el valor P-Value es < 0.05 por lo tanto se rechaza H_0 , es decir sí existe diferencia significativa entre los dos grupos comparados, por lo tanto las concentraciones son diferentes entre los dos sitios de muestreo en cada una de las épocas muestreadas. Se observa en la figura 5.15, que la diferencia más marcada entre las medianas es para la época cálida.

5.4 Datos meteorológicos

5.4.1 Temperatura, velocidad del viento y humedad relativa

La tabla 5.14 muestra los datos meteorológicos registrados en los meses ya mencionados.

Tabla 5.14 Datos meteorológicos registrados durante los meses de muestreo

Fecha	Temperatura (°C)	Velocidad (m/s)	Humedad Relativa (%)
Agosto 2014			
07/08/14	14.13	1.888	84.9
13/08/14	14.52	1.198	75.87
19/08/14	15.58	0.487	76.72
25/08/14	14.94	0.358	75.51
31/08/14	15.58	0.924	87.7
Septiembre 2014			
06/09/14	15.52	1.313	78.45
12/09/14	14.72	1.827	80.2
18/09/14	16.51	0.546	61.18
24/09/14	15.13	2.098	79.46
30/09/14	15.71	0.885	83.6
Febrero 2015			
19/02/15	10.87	0.409	73.91
23/02/15	11.44	0.458	57.65
27/02/15	11.53	0.819	54.13
Marzo 2015			
03/03/15	11.83	0.409	62.3
07/03/15	11.08	0.723	68.81
11/03/15	10.32	0.873	85.3
15/03/15	9.82	2.019	90.3
19/03/15	15.99	1.698	64.49
23/03/15	14.34	0.902	71.8
27/03/15	12.33	0.733	73.28
Abril 2015			
07/04/15	14.37	0.861	48.03
11/04/15	15.33	1.074	72.26
15/04/15	15.93	0.757	63.56

Todas las muestras se tomaron entre las 8:00 y 8:30 de la mañana, los datos meteorológicos se miden cada hora, debido a esto, en todos los casos se tomó el dato de las 8 de la mañana. Se observa similitud entre las temperaturas registradas en los meses de agosto y septiembre, de la misma forma los meses de febrero y marzo también registran temperaturas similares entre sí y se observa que durante el mes de abril, la temperatura empieza a incrementar.

Se calculó un promedio mensual de los datos meteorológicos registrados (Tabla 5.15).

Tabla 5.15 Promedio mensual de los datos meteorológicos

Mes	Temperatura (°C)	Velocidad (m/s)	Humedad Relativa (%)
Agosto 2014	14.95	0.971	80.14
Septiembre 2014	15.52	1.33	76.58
Febrero 2015	11.28	0.56	61.90
Marzo 2015	12.24	1.05	73.75
Abril 2015	15.21	0.90	61.28
Promedio	13.84	0.96	70.73

Como se mencionó anteriormente, se observa que agosto y septiembre registran las temperaturas más altas, febrero y marzo registran las temperaturas más bajas y en abril de nuevo se registra un incremento. Los meses con más viento fueron septiembre y marzo, febrero fue el mes con menos viento. En cuanto a la humedad relativa se observa que agosto y septiembre fueron los meses más húmedos debido a que son los meses en los que se registra más lluvia y abril fue el mes con menor humedad.

Si se comparan las concentraciones promedio mensuales de 1,3- butadieno (tabla 5.4), se observa que para el sitio CCA los meses de agosto, septiembre y abril presentan las concentraciones más altas, lo cual coincide con ser los

meses de temperaturas más altas. En el sitio GAS no se observa que exista influencia en las concentraciones de 1,3-butadieno debido a la temperatura.

5.4.2 Dirección de los vientos

Para determinar la dirección predominante de los vientos durante los días muestreados se realizaron rosas de viento empleando el software WR Plot.

Agosto de 2014

Se observa que la dirección predominante durante el mes de agosto fue del Noroeste hacia el sitio de muestreo (figura 5.16)

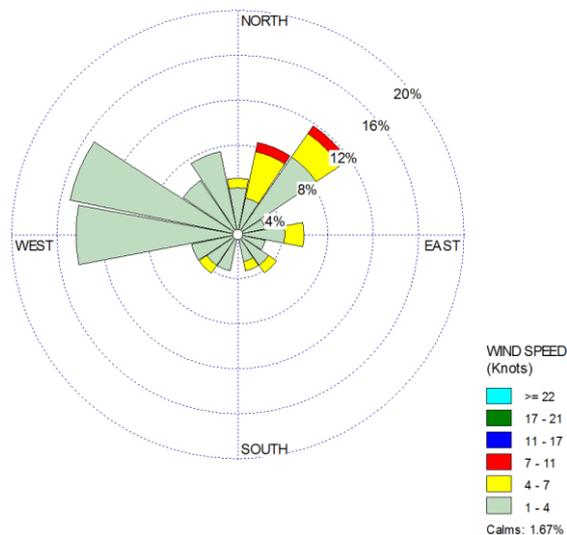


Figura 5.16 Rosa de vientos para los días muestreados en agosto de 2014

Septiembre de 2014

Durante el mes de septiembre la dirección predominante de los vientos fue del norte hacia el sitio de muestreo (figura 5.17)

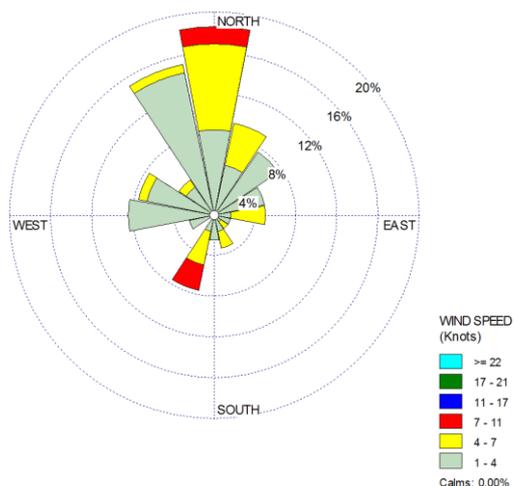


Figura 5.17 Rosa de vientos para los días muestreados en septiembre de 2014

Febrero de 2015

En febrero la dirección predominante de los vientos fue del norte hacia el sitio de muestreo y en algunos casos del suroeste hacia el sitio de muestreo (figura 5.18)

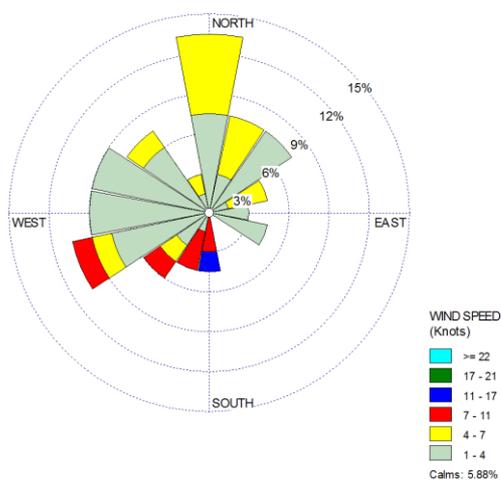


Figura 5.18 Rosa de vientos para los días muestreados en febrero de 2015

Marzo de 2015

Se observa que en marzo la dirección predominante del viento fue del norte hacia el sitio de muestreo (figura 5.19)

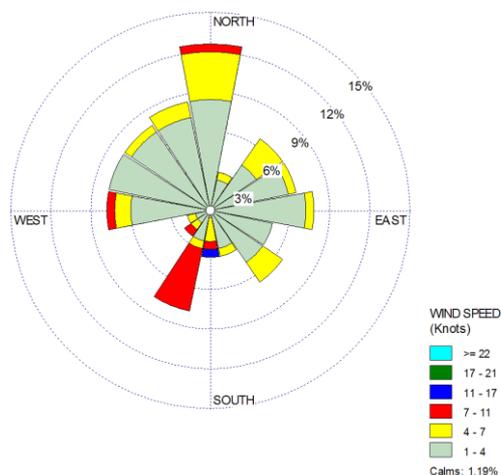


Figura 5.19 Rosa de vientos para los días muestreados en marzo de 2015

Abril de 2015

En abril la dirección predominante de los vientos fue de Noreste hacia el sitio de muestreo (figura 5.20)

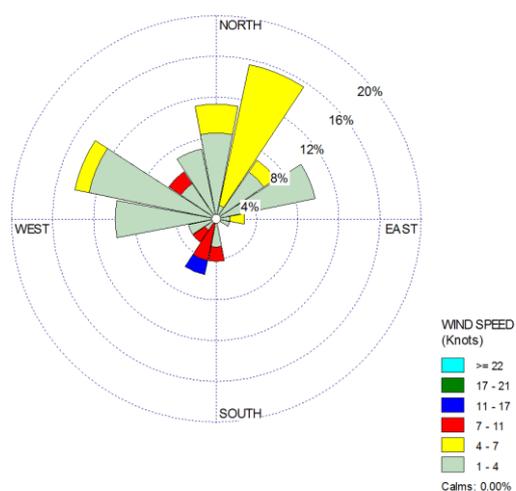


Figura 5.20 Rosa de vientos para los días muestreados en Abril de 2015

En todos los casos la predominancia de los vientos fue del norte hacia el sitio de muestreo. El norte de la ciudad de México está caracterizada por ser un área con mayor actividad industrial que el sur de la ciudad de México, el 1,3-butadieno es emitido por procesos industriales, por lo tanto la dirección del viento podría ser un indicativo del transporte de este contaminante hacia otras zonas.

5.5 Evaluación de riesgo

5.5.1 Riesgo por Inhalación

Se calculó el riesgo por inhalación para el valor mínimo y máximo de las sesenta muestras y para el valor mínimo y máximo de las concentraciones en ambos sitios, así como para el promedio de las concentraciones (tabla 5.16).

Tabla 5.16 Evaluación de riesgo por inhalación con las concentraciones encontradas

Evaluación de riesgo por inhalación			
Sitio	Concentracion ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Riesgo	Riesgo en un millón
Promedio general	7.49	0.000225	225
CCA Promedio	2.26	0.000068	68
CCA Mínimo	0.09	0.000003	3
CCA Máximo	14.25	0.000427	427
GAS Promedio	12.72	0.000382	382
GAS Mínimo	0.26	0.000008	8
GAS Máximo	89.45	0.002683	2683

Se observa que el valor más alto de riesgo se encuentra en el valor máximo de concentración del sitio GAS, ($89.45 \mu\text{g}/\text{m}^3$), el cual representa un total de 2683 casos de cáncer en un millón de personas por exposición crónica. Por otra parte, el valor mínimo se encuentra en el sitio CCA, la concentración mínima de $0.09 \mu\text{g}/\text{m}^3$ representa un total de 3 casos de cáncer en un millón de personas por exposición crónica al 1,3-butadieno.

5.5.2 Riesgo por exposición laboral

Los límites de exposición laboral establecidos por la OSHA no se rebasan en ninguno de los casos, ya que nunca se excede el valor de 1 ppm, siendo el valor más alto reportado en el sitio GAS de 50.55 ppb (0.05 ppm).

VI. Conclusiones y recomendaciones

6. Conclusiones y recomendaciones

6.1. Conclusiones

- Se logró la identificación y cuantificación de 1,3-butadieno en dos sitios de la zona sur de la Ciudad de México empleando el método TO-14 de la US- EPA. El método mostró ser eficiente para el tipo de muestras analizadas, siendo posible medir las concentraciones del contaminante empleando un estándar de referencia certificado.
- El sitio GAS presenta concentraciones más elevadas de 1,3-butadieno que el sitio CCA, la mayor afluencia de vehículos puede ser el factor de influencia que explique concentraciones diferentes de 1,3-butadieno entre los dos sitios. A través del análisis estadístico se demostró dicha diferencia significativa.
- Se identificó que sí existe variación en las concentraciones de 1,3-butadieno entre los diferentes días de la semana para ambos sitios de muestreo. Dicha variación se explicaría debido a que durante el inicio de semana hay mayor actividad, lo que provoca mayores concentraciones del contaminante durante estos días.
- En cuanto a la variación temporal por época del año muestreada, se concluye que la meteorología es un factor de influencia sólo hasta cierto nivel de concentraciones. Mientras que en el sitio CCA las concentraciones entre las épocas de lluvia y fría con respecto a la cálida son significativamente diferentes, el sitio gas no muestra dicha diferencia temporal. Por lo tanto la meteorología influye en las concentraciones de 1,3-butadieno cuando estas son relativamente bajas.

- Se concluye que el sitio GAS es el que presenta el mayor riesgo por inhalación de 1,3-butadieno. Si se toma en cuenta la concentración más alta encontrada en el sitio (59.55 ppb) se esperarían 2683 casos de cáncer en un millón de personas debido a la exposición crónica a estas concentraciones.
- Se determinó que en ninguno de los dos sitios existe riesgo por exposición laboral, ya que no se sobrepasa el límite máximo de exposición de 1 ppm, establecido por la Administración de Seguridad Ocupacional y Salud de los Estados Unidos de América.

6.2 Recomendaciones

- Con base en los resultados encontrados se sugiere monitorear las concentraciones de 1,3-butadieno en otras estaciones de servicio e implementar medidas para disminuir el riesgo por inhalación a este compuesto.
- Es necesario mejorar la curva de calibración del método. Para lo cual se requiere de un sistema capaz de realizar mejores diluciones del estándar. Ello permitiría verificar con mayor precisión la respuesta de la señal a lo largo del intervalo de concentraciones encontradas de 1,3-butadieno.
- Es importante realizar inyecciones de estándar de referencia en cada secuencia de análisis para verificar los tiempos de retención y las áreas de las señales del compuesto de interés.
- La predominancia en la dirección de los vientos sugiere que existe un transporte del contaminante de la zona norte de la ciudad hacia los sitios de muestreo por lo cual es necesario una evaluación más profunda de esta situación.

- Considerar que la presencia del 1,3-butadieno está asociada a la de otros COVs tóxicos lo cual implica un riesgo mayor para la salud.

VII. Referencias

7. Referencias

- Abas R.B., Mohamad S. (2011), Earth Systems and Environmental Sciences, Encyclopedia of Environmental Health, pag. 23-33
- ATSDR (2001). Summary Report for the ATSDR Soil Pica Workshop. June 2000. Atlanta, Georgia. March 20, 2001.
- Bravo H., Sosa R., Sánchez P., Bueno E., Gonzáles L., (2002). Concentrations of benzene and toluene in the atmosphere of southwestern area at the Mexico City Metropolitan Zone. Atmospheric Environment 36: 3843-3849.
- Bueno López Maria E.N. (2005). Evaluación temporal de compuestos orgánicos volátiles en dos sitios de la zona metropolitana de la Ciudad de México. Tesis de Maestría. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Calabrese EJ and Stanek.EJ. (1998). Soil Ingestion estimation in children and adults: a dominant influence in site-specific risk assessment. Environmental News Reporter 28 ELR 10660-71.
- Carter W.P.L., (1994). Development of Ozone Reactivity Scales for Volatile Organic Compounds. J. Air & Waste Manage. Assoc. 44: 881-899
- Castellanos Zacate Diana A. (2013), Importancia y Evaluación de la Información Existente y Actual Sobre las Concentraciones de Tolueno y Benceno, así como su Relación (T/B), en la Atmósfera de la Ciudad de México. Tesis de Licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México.

- Cheng, H., Sathiakumar, N., Graff, J., (2007). 1,3-Butadiene and leukemia among synthetic rubber industry workers: exposure response relationships. *Chem. Biol. Interact.* 166, 15e24.
- Delzell, E; Sathiakumar, N; Hovinga, M. (1996) A follow-up study of synthetic rubber workers. *Toxicology* 113:182-189.
- Dollard G.J., Dore C.G., Jenkin M.E., (2001) Ambient concentrations of 1,3-butadiene in the UK, *Chemico-Biological Interactions* 135–136
- Grant R.L., Leopold V., McCant D., Honeycutt M., (2007) Spatial and temporal trend evaluation of ambient concentrations of 1,3-butadiene and chloroprene in Texas, *Chemico-Biological Interactions* 166.
- Hakola, H., Tarvainen, V., Laurila, T., Hiltunen, V., Hellen, H., and Keronen, P. (2003). Seasonal variation of VOC concentrations above a boreal coniferous forest. *Atmos. Environ.* 37, 1623–1634.
- Irons RD; Smith CN; Stillman, WS; et al. (1986) Macrocytic-megaloblastic anemia in male NIH Swiss mice following repeated exposure to 1,3-butadiene. *Toxicol Appl Pharmacol* 85:450-455.
- Jenkin M.E., Saunders S.M. Pilling M.J., (1997) The tropospheric degradation of volatile organic compounds: a protocol for mechanism development, *Atmos. Environ.* 31
- Kansal, A. (2009). Sources and reactivity of NMHCs and VOCs in the atmosphere: A review. *J. Hazard. Mater.* 166, 17–26.
- Krol, S., Zabiegala, B., and Namiesnik, J. (2010). Monitoring VOCs in atmospheric air I. On-line gas analyzers. *Trac-Trend. Anal. Chem.* 29, 1092–1100.

- LGEEPA Ley General de Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente. (2012). SEMARNAT Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales.
- Löfgren, L; Berglund, P; Nordlinder, R; et al. (1991) Selective assessment of C₂-C₆ alkenes in air by adsorption sampling and gas chromatography. *Int J Environ Anal Chem* 45:39-44.
- Maldotti, A; Chiorboli, C; Bignozzi, CA; et al. (1980) Photooxidation of 1,3-butadiene containing systems: rate constant determination for the reaction of acrolein with \square OH radicals. *Int J Chem Kinet* 12:905-913.
- Mendell, M.J., (2007). Indoor residential chemical emissions as risk factors for respiratory and allergic effects in children: a review. *Indoor Air* 17, 259-277.
- Menezes H.C., Amorim C.A., Cardeal Z.L., (2013) Sampling and Analytical Methods for Determining VOC in Air by Biomonitoring Human Exposure, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 43:1–39.
- Medinsky MA; Leavens, TL; Csanády, GA; et al. (1994) In vivo metabolism of butadiene by mice and rats: a comparison of physiological model predictions and experimental data. *Carcinogenesis* 15:1329-1340.
- Miller, LM. (1978) Investigations of selected potential environmental contaminants: butadiene and its oligomers. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC. EPA-560/2-78-008.
- Morrow, NL. (1990) The industrial production and use of 1,3-butadiene. *Environ Health Perspect* 86:7-8.

- National Toxicology Program (NTP), U.S. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services. (1993) Toxicology and carcinogenesis studies of 1,3-butadiene (CAS No. 106-99-0) in B6C3F₁ mice (inhalation studies). NTP TR 434. Research Triangle Park, NC.
- Nauhaus SK; Fennell, TR; Asgharian, B; et al. (1996) Characterization of urinary metabolites from Sprague-Dawley rats and B6C3F₁ mice exposed to [1,2,3,4-C-13]butadiene. Chem Res Technol 9:764-773.
- Nordlinder RG; Nilsson RI; Buskhe AB. (1996) 1,3-butadiene in gasoline: an analytical conclusion. J Occup Environ Med 38:463.
- Norma Oficial Mexicana NOM-020-SSA1-2014, Salud ambiental. (2014) Valor límite permisible para la concentración de ozono (O₃) en el aire ambiente y criterios para su evaluación.
- Owen, PE; Glaister, JR. (1990) Inhalation toxicity and carcinogenicity of 1,3-butadiene in Sprague-Dawley rats. Environ Health Perspect 86:19-25.
- Patrick D., Toxic Air Pollution Handbook, Van Nostrand Reinhold, New York 1994. P 33-49.
- Peat J, Barton B. Medical statistics. (2005) A guide to data analysis and critical appraisal. Massachusetts: Blackwell.
- PORG (1997). Ozone in the United Kingdom: Fourth report of the Photochemical Oxidants Review Group. Department of the Environment, Transport and the Regions, London.

- Ramnäs, O; Ostermark, U; Pettersson, G. (1994) Characterization of sixty alkenes in a cat-cracked gasoline naphtha by gas chromatography. *Chromatographia* 38:222-223.
- Rivas-Ruiz R., Moreno-Palacios J., Talavera J., (2013) Diferencias de Medianas con la U de Mann-Whitney. *Investigación Clínica XVI*.
- Rodríguez Angeles Luis A., (2007). Evaluación del Riesgo Ambiental Debido a la Exposición de Benceno en la Atmósfera de Tres Sitios de la Zona Suroeste de la Ciudad de México. Tesis de Maestría. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Santos-Burgoa, C; Matanoski, GM; Zeger, S; et al. (1992) Lymphohematopoietic cancer in styrene-butadiene polymerization workers. *Am J Epidemiol* 136:843-854
- Sathiakumar, N; Delzell, E; Hovinga, M; et al. (1998) Mortality from cancer and other causes of death among synthetic rubber workers. *Occup Environ Med* 55:230-235.
- Sosa Echeverría Rodolfo, (2001). Evaluación y Control de Benceno en la Atmósfera de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México. Tesis de Doctorado. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Spiro, T.G. Química medioambiental. (2004) Princeton University: Pearson.
- U.S. Department of Health and Human Services. (1992) Public Health Service. Toxicological profile for 1,3-butadiene.
- U.S. Environmental Protection Agency. (1985) Mutagenicity and carcinogenicity assessment of 1,3-butadiene. Office of Health and

Environmental Assessment, Office of Research and Development, Washington, DC. EPA/600/8-85/004F.

- U.S. Environmental Protection Agency. (1992) Compilation of air pollutant emission factors (AP-42). Supplement E, October 1992. U.S. Environmental Protection Agency
- U.S. Environmental Protection Agency. (1994) Locating and estimating air emissions from sources of 1,3-butadiene. (September 1994 draft.) Office of Air Quality Planning and Standards, Research Triangle Park, NC.
- U.S. Environmental Protection Agency. (1996). Locating and estimating air emissions from sources of 1,3-butadiene. EPA-454/R-96-008. Environmental Protection Agency, Office of Air Quality Planning And Standards.
- U.S. Environmental Protection Agency. (1999). Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air: Compendium method TO-14. Report No. EPA/625/R-96/010b.
- U.S. Environmental Protection Agency. (1999) Guidelines for carcinogen risk assessment. Review Draft, NCEA-F-0644, July 1999. Risk Assessment Forum.
- U.S. Environmental Protection Agency (2002). Integrated Risk Information System (IRIS). Chemical Assessment Summary for 1,3-Butadiene.
- U.S. Environmental Protection Agency. (2002) Health Assessment of 1,3-butadiene. October 2002. U.S. Environmental Protection Agency

- U.S. Environmental Protection Agency. (2005) Human Health Risk Assessment Protocol Chapter 7: Characterizing Risk and Hazard. September 2005
- Ward, EM; Fajen, JM; Ruder, A. (1996) Mortality study of workers employed in 1,3-butadiene production units identified from a large chemical workers cohort. *Toxicology* 113:157-168.
- Weast, RC, ed. (1989) CRC handbook of chemistry and physics, 70th ed. Boca Raton, FL: CRC Press, p. C-160.
- WHO, World Health Organization. (2005) WHO Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide. World Health Organization.
- Wilks D.S., *Statistical Methods in the Atmospheric Sciences*, Second Edition. Elsevier (2006).
- Zalel, A., Yuval, and Broday, D. M. (2008). Revealing source signatures in ambient BTEX concentrations. *Environ. Pollut.* 156, 553–562.