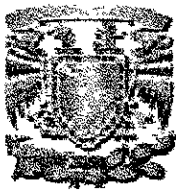
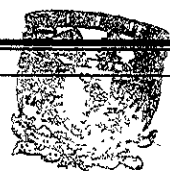


12
2ej



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**



FACULTAD DE QUIMICA

EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

**"DETERMINACION DE VARIACIONES TEMPORALES Y ESPACIALES
DEL OZONO EN LA ZONA METROPOLITANA
DE LA CIUDAD DE MEXICO (ZMCM)"**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERA QUIMICA
P R E S E N T A
ANA IVONNE BRAVO LOPEZ



MEXICO, D.F.

1999

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado

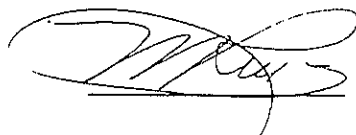
Presidente	Prof. Ceballos Silva María Eugenia
Vocal	Prof. Torres Barrera Rodolfo
Secretario	Prof. Ruiz Santoyo María Esther Georgina
1er. Suplente	Prof. Luna Pabello Víctor Manuel
2do. Suplente	Prof. Segura Espinosa Guillermo Antonio

Sitio donde se desarrolló el tema:

Gerencia de Ciencias del Ambiente, Instituto Mexicano del Petróleo

Asesor de tema:

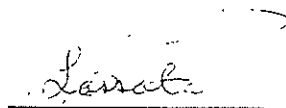
Dra. María Esther Ruiz Santoyo



A handwritten signature in black ink, appearing to be 'M. Ruiz Santoyo', written over a horizontal line.

Supervisor Técnico:

Dr. Ricardo Lassala Mozo



A handwritten signature in black ink, appearing to be 'Ricardo Lassala Mozo', written over a horizontal line.

Sustentante:

Ana Ivonne Bravo López



A handwritten signature in black ink, appearing to be 'Ana Ivonne Bravo López', written over a horizontal line.

Solamente el hombre, entre todas las criaturas de la tierra, puede cambiar sus propios patrones de vida. Sólo el hombre es el arquitecto de su propio destino. El descubrimiento más grande de nuestra generación es que los seres humanos, cambiando sus actitudes, pueden cambiar el efecto de su propia vida.

William James

AGRADECIMIENTOS

A mis padres, hermanos, maestros y amigos por creer en mí, y sobre todo por el apoyo incondicional a lo largo de mi vida.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, específicamente a la Facultad de Química por darme la oportunidad de iniciar y consolidar mis estudios como profesionista.

Al Instituto Mexicano del Petróleo, y a todas y cada una de las personas de ésta Institución por todo el apoyo que me brindaron para poder concluir con mi trabajo de tesis; especialmente a la Dra. María Esther Georgina Ruiz Santoyo por darme la oportunidad de trabajar con ella.

INDICE

INTRODUCCION

CAPITULO 1 "ANTECEDENTES"

- 1.1 Origen y fuentes de la contaminación del aire.

CAPITULO 2 "EL OZONO"

- 2.1 Antecedentes del ozono.
- 2.2 Descubrimiento del ozono.
- 2.3 Propiedades del ozono.
- 2.4 El papel del ozono como contaminante.
- 2.5 Mecanismos de oxidación en la atmósfera.
- 2.6 El agujero de ozono.
- 2.7 Efectos del ozono.

CAPITULO 3 "CONTAMINANTES ATMOSFERICOS"

- 3.1 Aspectos atmosféricos de la contaminación del aire.

CAPITULO 4 "METEOROLOGIA DE LA CONTAMINACION DEL AIRE"

- 4.1 El equilibrio energético de la atmósfera.
- 4.2 Circulación global de los contaminantes.
- 4.3 Otros fenómenos atmosféricos.

CAPITULO 5 "MONITOREO Y BASES DE DATOS"

- 5.1 Calidad del aire.
- 5.2 Monitoreo.
- 5.3 Normas de calidad del aire.
- 5.4 Indices de calidad del aire.

CAPITULO 6 "SERIES DE TIEMPO"

CAPITULO 7 "METODOLOGIA"

- 7.1 Metodología empleada.
- 7.2 Estaciones seleccionadas.
- 7.3 Variables consideradas.
- 7.4 Método de análisis.

CAPITULO 8 "ANALISIS DE RESULTADOS"

- 8.1 Series de ozono y de temperatura antes y después de aplicar el filtro Kolmogorov-Zurbenko (KZ).
- 8.2 Determinación del filtro adecuado para cada zona.

CAPITULO 9 "CONCLUSIONES"

BIBLIOGRAFIA.

INTRODUCCION

Mucho se habla hoy en día de ecología, de ambiente y de equilibrio, entre otros conceptos, debido a que el agotamiento de los sistemas naturales que habitamos y utilizamos para nuestra existencia se ha convertido en uno de los temas esenciales de nuestra civilización.

El desarrollo industrial y tecnológico característico de las sociedades actuales ha generado, en forma alarmante, una enorme cantidad de desechos que la naturaleza es incapaz de reintegrar. Esto ha provocado una serie de trastornos que han originado la disminución de nuestra calidad de vida, a causa de un fenómeno llamado contaminación, la cual puede ser del aire, agua o suelo.

Este trabajo de tesis se refiere específicamente a la contaminación del aire, la cual puede definirse como una condición atmosférica en la que algunas sustancias alcanzan concentraciones mayores que su nivel ambiental normal. Muchas de estas sustancias pueden causar efectos nocivos en el hombre, los animales, la vegetación y los materiales.

El problema de la contaminación del aire se presenta específicamente en las zonas urbanas, sin embargo hay que hacer notar que las partículas y los gases que se añaden a la atmósfera, son desplazados y trasladados a otros lugares por las corrientes de aire.

Entre los principales contaminantes atmosféricos en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM) se encuentra el ozono, compuesto químico que actúa como contaminante en la troposfera (que es donde habitamos), y cuyos niveles de concentración han ido aumentando alarmantemente.

Este trabajo presenta un análisis estadístico por medio de series de tiempo del ozono y de la temperatura, con el fin de determinar las variaciones temporales y espaciales del ozono en la ZMCM, así como también evaluar la efectividad de las medidas adoptadas para controlar el aumento de éste contaminante.

Se consideraron dos estaciones representativas por cada una de las cinco zonas en que se divide la ZMCM, las cuales son noreste, noroeste, centro, sureste y

suroeste. Para realizar el estudio se requirió que las estaciones tuvieran información de los datos de ozono y temperatura registrados diariamente.

El capítulo 1, brinda un panorama general sobre la composición de la atmósfera, así como también explica lo que es la contaminación atmosférica, y cuales son los agentes que se consideran como contaminantes atmosféricos.

En el capítulo 2, se da una perspectiva histórica del ozono, donde se habla de sus propiedades físicas y químicas, y también se describe el descubrimiento de éste compuesto químico. Basándose en las propiedades del ozono se describen los dos diferentes tipos de ozono que existen, ya que en función del lugar de la atmósfera en el que se encuentre, el ozono se considera benigno o nocivo.

Dentro del capítulo 3 se presenta una amplia explicación de la gran variedad de sustancias que se consideran contaminantes atmosféricos, se muestra su clasificación, así como también se mencionan las fuentes que los generan.

El capítulo 4 describe la meteorología de la contaminación del aire, la cual se define por diversos factores como son la radiación, la estabilidad atmosférica y los vientos. También se mencionan otros fenómenos atmosféricos como son el efecto invernadero, el cambio climático global, la inversión térmica y la lluvia ácida.

El capítulo 5 trata del monitoreo y las bases de datos, explica los diferentes tipos de fuentes de contaminantes atmosféricos que existen. Explica los conceptos de calidad del aire, las normas de calidad del aire, y explica lo que son los índices de la calidad del aire (IMECA).

El capítulo 6 describe las características y usos de algunos métodos para el análisis de las series de tiempo, en específico se trata los promedios móviles.

Dentro del capítulo 7 se plantea la metodología empleada para el análisis específico de las series de tiempo del ozono y de la temperatura, para lo cual se uso el filtro Kolmogorov-Zurbenko. También se especifican las estaciones que se consideraron en cada una de las cinco zonas.

El capítulo 8 muestra el análisis de los resultados obtenidos en las series de tiempo del ozono y la temperatura, antes y después de aplicar el filtro Kolmogorov-

Zurbenko, así como también se incluyen todas las gráficas obtenidas de éste estudio.

Por último, el capítulo 9 muestra las conclusiones de los resultados obtenidos para cada una de las series en el análisis realizado.

CAPITULO 1

ANTECEDENTES

A lo largo de la vida de la Tierra la composición atmosférica ha sufrido modificaciones considerables, pero en una escala de corto tiempo la producción o pérdida de los constituyentes atmosféricos están balanceadas y las concentraciones totales de las diferentes especies varían en intervalos de concentración determinados. Esto se debe a que en una aproximación, la tierra, el mar y el aire, forman un sistema cerrado, es decir, se cumple con el principio de conservación de la masa y la energía.

La atmósfera de la Tierra se compone principalmente de nitrógeno, oxígeno y gases nobles, cuyas concentraciones han permanecido notablemente estables a lo largo del tiempo. Sin embargo, también están presentes otros gases en concentraciones que van desde porcentajes apreciables hasta partes por millón (ppm) o simplemente trazas. El vapor de agua, el dióxido de carbono y el ozono, así como los contaminantes comunes del aire urbano pertenecen a esta segunda categoría.

Los componentes cuyas concentraciones son apreciables en (%) en la atmósfera, se denominan componentes principales, mientras que aquellos cuya concentración se mide en ppm o unidades menores se les denomina componentes traza.

Cabe hacer notar los diferentes órdenes de magnitud de los constituyentes atmosféricos, mientras que unas especies se encuentran en concentraciones altas como el oxígeno molecular que constituye, en volumen, más del 20% del sistema, el ozono y otras especies presentan concentraciones diez mil veces más pequeñas, esto es, cuando mucho de unas cuantas partes por millón (ppm) en volumen.

A pesar de su naturaleza aparentemente invariable, la atmósfera es en realidad un sistema dinámico, cuyos componentes gaseosos continuamente se intercambian entre la vegetación, los océanos y los organismos vivos.

A continuación en la tabla 1 se muestra la composición de la atmósfera¹.

Tabla 1. Componentes de la atmósfera

Permanentes	% vol.	Conc. (ppm)	Variables	% vol.	Conc (ppm)
Nitrógeno, N ₂	78.084	—	Vapor de agua, H ₂ O	0-4	—
Oxígeno, O ₂	20.948	—	Ozono, O ₃	—	0-0.07 (sup)
Argón, Ar	0.934	—		—	1-3 (20-30 Km)
Dióxido de carbono, CO ₂	0.0314	—	Ácido nítrico, HNO ₃	—	0-0.01
Neón, Ne	—	18.18	Ácido sulfhídrico, H ₂ S	—	0.002-0.02
Helio, He	—	5.2	Dióxido de azufre, SO ₂	—	0-0.02
Kriptón, Kr	—	1.1	Amoniaco, NH ₃	—	Trazas
Xenón, Xe	—	0.09	Dióxido de nitrógeno, NO ₂	—	Trazas
Hidrógeno, H ₂	—	0.5	Óxido nítrico, NO	—	Trazas
Metano, CH ₄	—	2.0			
Óxido nitroso, N ₂ O	—	0.5			
Monóxido de carbono, CO	—	7.1			

En la atmósfera hay una producción de gases originada por procesos químicos, por actividad biológica, por exhalación volcánica, por desintegración radiactiva o por las actividades industriales humanas esta serie de procesos físicos y químicos no altera sensiblemente las concentraciones totales de los gases por lo que podemos hablar de ciclos de gases atmosféricos los cuales en nuestros días no están equilibrados.

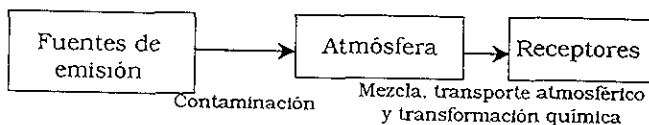
Como parte de los ciclos, los gases se eliminan por reacciones químicas en la propia atmósfera, por actividad biológica, por procesos físicos, como la formación de partículas, la sedimentación o la asimilación en los océanos y la tierra. Según la especie química de que se trate, el tiempo de permanencia media en la atmósfera de una molécula de gas puede oscilar entre algunas horas y varios millones de años. Las especies consideradas como contaminantes atmosféricos (en una región donde su concentración supere ampliamente los niveles ambientales de fondo) provienen tanto de fuentes naturales como de fuentes artificiales o antropogénicas, es decir, las provocadas por el hombre.

La contaminación del aire forma parte de la vida moderna, es la consecuencia de la manera como se construyen nuestras ciudades, es un residuo de los métodos como se producen nuestras mercancías, de la manera en que se genera y transporta la energía para calentar e iluminar los lugares en donde vivimos, divertimos y trabajamos².

La Contaminación del aire puede definirse como cualquier condición atmosférica en la que algunas sustancias alcanzan concentraciones mayores que su nivel ambiental normal. Muchas de estas sustancias pueden causar efectos nocivos en el hombre, los animales, la vegetación o los materiales. Por "sustancia" entendemos cualquier elemento o compuesto químico, natural o artificial. Las sustancias pueden existir en la atmósfera en forma de gases, de gotas líquidas o de partículas sólidas y su presencia en la atmósfera puede ser nociva o benigna.²

1.1 Origen y Fuentes de la Contaminación del Aire

El problema de la contaminación del aire puede representarse simplemente como un sistema integrado por tres componentes básicos:



La principal causa de la contaminación de origen antropogénico (es decir, provocada por el hombre) son los procesos de combustión por medio de los cuales se produce o utiliza la energía, ésta es esencial para las actividades del ser humano. Cuando ocurre una combustión perfecta o teórica, el hidrógeno y el carbono de los combustibles se combinan con el oxígeno del aire para producir calor, luz, dióxido de carbono y vapor de agua. Sin embargo, impurezas del combustible, una incorrecta proporción entre el combustible y el aire, o temperaturas de combustión demasiado altas o demasiado bajas propician la formación de otros productos, como el monóxido de carbono, los óxidos de azufre y de nitrógeno, las cenizas finas y los hidrocarburos no quemados—todos ellos contaminantes del aire.

La contaminación del aire no es un fenómeno reciente se sabe que en 1272, el Rey Eduardo I de Inglaterra trató de despejar los cielos llenos de humo sobre Londres, prohibiendo el uso del "carbón marítimo". Durante el reinado de Ricardo II (1377-1399) y más tarde durante el reinado de Enrique V (1413-1422) se tomaron medidas en Inglaterra para reglamentar y restringir el uso del carbón. Una de las primeras publicaciones concerniente a la

contaminación del aire de que se tiene conocimiento es un panfleto escrito por John Evelyn, miembro fundador de la Royal Society y publicado en 1661 por orden real de Carlos II "*Fumifugium*; o como disipar las inconveniencias del aire y el humo de Londres; junto con algunas soluciones propuestas con toda humildad". El uso del carbón para generar energía fue un importante factor en la Revolución Industrial, base de nuestra sociedad tecnológica actual. Desafortunadamente, la contaminación y la degradación del ambiente son antagonistas a los beneficios de producción de la sociedad tecnológica. Parece ser que uno de los primeros intentos legales para controlar la contaminación en Estados Unidos es una ordenanza de 1895 que consideraba ilegal que automóviles de vapor arrojaran éste por el escape.

Procesos naturales, como por ejemplo incendios forestales, la descomposición de la vegetación, las tormentas de polvo y las erupciones volcánicas siempre han contribuido a la modificación de la concentración de las especies en el aire, muchas aumentando de tal forma su concentración que puede considerarse contaminación del aire. A pesar de que la producción mundial de la mayoría de los gases y material particulado reconocidos como contaminantes, es mucho mayor cuando procede de fuentes naturales que cuando procede de fuentes creadas por el hombre, la distribución y dispersión globales de tales contaminantes resultan en concentraciones promedio de un valor bajo. La atmósfera se puede limpiar por sí sola mediante la precipitación, oxidación y absorción de los contaminantes en los océanos y en el suelo, si se le da el tiempo suficiente.

Los usos y costumbres en el pasado, permitían que la industria, la agricultura y los contaminadores individuales encontraron que era más económico descargar a la atmósfera los productos de desecho que controlarlos. Por lo general, la organización o actividad que causaba la contaminación no sufría las consecuencias de la misma. Por otra parte, estos mismos se beneficiaban de la reducción en la contaminación del aire, por la instalación de equipos de control, sin contribuir directamente al costo de tales equipos

El objetivo general de estudiar el sistema: "**Fuentes de emisión - Atmósfera - Receptores**", es dar una respuesta a la pregunta: ¿Cuál es la forma óptima de reducir la contaminación del aire?.

Es obvio que la reducción de la contaminación del aire en los grandes centros urbanos del mundo exigirá una gran inversión económica al mismo tiempo que cambios en los modos de vida y los hábitos de uso de la energía.

El entendimiento del complejo comportamiento físico y químico de los contaminantes en la atmósfera exige conocimientos de meteorología, mecánica de fluidos y química del aire, así como física de aerosoles. Por último, la evaluación de los efectos de los contaminantes en las personas, los animales y las plantas requieren nociones de fisiología, medicina y patología vegetal. Es fácilmente comprensible, que el campo de disciplinas que el sistema global de la contaminación del aire abarca es demasiado amplio para que una sola persona lo pueda dominar eficazmente³.

Los contaminantes de la atmósfera se pueden clasificar según su la fuente de emisión de origen, dando lugar a los contaminantes naturales o antropogénicos; si los contaminantes se vierten directamente a la atmósfera se les llama primarios, pero si se forman en ella como producto de reacciones químicas entre los contaminantes primarios, se les da el nombre de contaminantes secundarios.

Las fuentes de emisión más importantes son:

- 1) los transportes
- 2) la producción de energía eléctrica
- 3) la incineración de residuos
- 4) el consumo de combustibles industriales y domésticos
- 5) los procesos industriales.

Las fuentes de emisión se pueden agrupar en dos tipos principales: fijas y móviles

CAPITULO 2

EL OZONO

2.1 Antecedentes del Ozono

La composición de la atmósfera de nuestro planeta fascinó a la humanidad desde mucho antes de que la química se convirtiera en una ciencia formal. Homero escribió en la Odisea: " ... durante la tormenta los rayos tronaban, alumbraban y llenaban el aire de azufre,...", con lo que se refería al olor picante percibido durante las tormentas eléctricas y que posteriormente se supo que era debido al ozono creado durante las mismas.

A finales del siglo XIX, los científicos atmosféricos aislaron monóxido de carbono e infirieron la existencia de un segundo gas en el aire, al que, tentativamente, identificaron como metano, el hidrocarburo más simple. Sin embargo, al llevar a cabo estudios adicionales sobre la composición de la atmósfera, los investigadores tuvieron que enfrentar un mayor tropiezo: virtualmente todos los gases, excepto el nitrógeno y el oxígeno moleculares, existen en tan mínima concentración que el equipo con el que contaban no podía detectarlos. Sin embargo, la ayuda estaba en camino.

Durante 1880, los científicos comenzaron a perfeccionar un método novedoso y confiable para identificar cada uno de los compuestos, mediante la obtención de una especie de "huella dactilar" química que consiste en el conjunto característico de longitudes de onda de luz que el compuesto particular emite o absorbe radiación. Los científicos llamaron a esta forma un "espectro".

En 1920, G. M. B. Dobson desarrolló un espectrómetro que podía medir pequeñas concentraciones de ozono. En 1948, el científico belga M. V. Migeotte al medir el espectro del aire demostró, en que el metano es uno de los constituyentes comunes de la atmósfera, con una concentración en volumen de aproximadamente una parte por millón. Pronto los científicos construyeron instrumentos para detectar otros gases atmosféricos en concentraciones de una décima o centésima parte de dicho valor

En 1950, los investigadores habían identificado 14 constituyentes químicos de la atmósfera. A pesar de este continuo progreso, a los investigadores aún les faltaba encontrar una pieza importante del rompecabezas atmosférico. Todos los compuestos detectados hasta esta fecha poseían un número par de electrones, una característica que generalmente proporciona estabilidad química. Sin embargo, les faltaba identificar otros compuestos menos comunes, con un número non de electrones, conocidos como radicales libres que rápidamente sufren reacciones químicas y no permanecen mucho tiempo en la atmósfera. Estos últimos compuestos desempeñan un papel crucial en fenómenos tales como la formación del smog urbano, la pérdida del ozono estratosférico y la eliminación de impurezas atmosféricas.

Los científicos no habían detectado radicales libres debido a que éstos se encuentran en la atmósfera en concentraciones muy por debajo del nivel de partes por millón y los equipos con los que disponía en 1948 no podían detectarlos. Pero el desarrollo de la investigación en un campo totalmente diferente, pronto llegó al rescate. Los químicos analíticos comenzaron a desarrollar una serie muy grande de nuevos instrumentos y métodos para medir, en el laboratorio, cantidades muy pequeñas de compuestos.

Tales investigaciones estimularon el avance en dos frentes: un incremento sustancial en la precisión y exactitud de las mediciones de los gases atmosféricos y una notable disminución en las concentraciones mínimas de un compuesto que debían estar presentes para poder ser detectadas. Como resultado, el número de componentes atmosféricos identificados por los científicos se incrementó de 14 al principio de los 1950s a más de 3000 hoy en día. Los instrumentos actuales miden rutinariamente compuestos en concentraciones por debajo de una parte por trillón y algunos pueden detectar gases que se presentan en concentraciones una milésima parte menor.

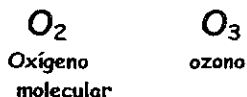
Los científicos han detectado cientos de compuestos en algunos de los lugares más remotos sobre la Tierra. Curiosamente, algunas de las sustancias que se presentan en los niveles de concentraciones más bajos, desempeñan los papeles más importantes en la alteración de la atmósfera. Un ejemplo conocido

se refiere al grupo de los compuestos químicos conocidos como clorofluoroalcanos (CFC), como veremos más adelante.

2.2 Descubrimiento del ozono

La palabra ozono proviene del griego *ozein*, que significa "oler" lo cual probablemente se deba a su característico olor acre. En el año 1839, el científico alemán Christian Friedrich Schönbein, profesor de química en la Universidad de Bassel, Suiza, identificó al ozono. Más que una sustancia nueva lo que encontró fue una forma distinta del Oxígeno.

El ozono es una molécula bastante simple, que se diferencia del oxígeno que respiramos porque en lugar de estar formado por dos átomos como es el caso del oxígeno molecular, O_2 , el ozono tiene tres, O_3 . Las fórmulas condensadas del ozono y el oxígeno molecular se ilustran en el siguiente esquema.

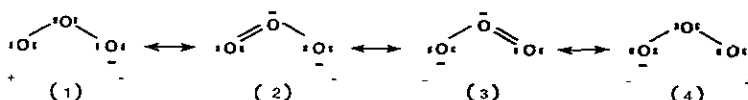


La estructura molecular del ozono lo hace muy reactivo por lo que su concentración disminuye sensiblemente cuando cesa su producción. De hecho, el ozono es igual que otros peróxidos y reacciona en contacto con sustancias diferentes, a las que oxida. Es el segundo oxidante más fuerte y un esterilizante poderoso utilizado para eliminar la mayoría de microorganismos; desde 1903 ha sido empleado para la potabilización del agua, también se usa para el tratamiento de los olores de procesos industriales y en las plantas de tratamiento de aguas municipales. La manufactura de productos químicos e intermediarios farmacéuticos involucra el uso de ozono para oxidar los dobles enlaces del carbono y; para blanquear productos inorgánicos, así como en grandes concentraciones para eliminar bacterias.

2.3 Propiedades del Ozono

El ozono es un gas azul pálido con un olor irritante y penetrante. La estructura real del ozono es un híbrido en resonancia con forma triangular que presenta un ángulo de enlace de $116^{\circ}49'$ entre los tres átomos de oxígeno, de acuerdo a estudios de microondas.

Las estructuras resonantes de la molécula de ozono son :



Las formas 1 y 4 son las que favorecen las estructuras de resonancia y se caracterizan por tener un oxígeno con 6 electrones⁴.

El ozono se forma y se destruye naturalmente en la atmósfera de la Tierra, particularmente en la estratosfera, por fotólisis a partir del oxígeno molecular, esto es, debido a la acción de la luz solar y es en esta región de la atmósfera donde se alcanzan las concentraciones más altas. A su vez, el ozono en la estratosfera, también absorbe radiación ultravioleta y así evita que esta radiación de alta energía llegue a la superficie de la Tierra, por lo que se considera que el ozono (en la estratosfera) protege a los seres vivos y materiales, en la tierra.

En este proceso el ozono se disocia para formar un fragmento atómico y uno molecular que al reaccionar con otras especies atmosféricas, por ejemplo, H_2O , CH_4 y N_2O , dan lugar a los radicales libres $\bullet OH$, $\bullet CH_3$ y $\bullet NO$, que por su reactividad son la fuerza motriz de las reacciones en la atmósfera.

El ozono no se encuentra uniformemente distribuido en la atmósfera y presenta un perfil vertical de concentraciones característico; las concentraciones varían drásticamente con la altura; esta distribución de concentraciones se puede describir, a grandes rasgos, como una capa no homogénea de aproximadamente 20 Km de ancho centrada a una altura de 25-30 Km sobre la superficie de la Tierra, altura que corresponde a la estratosfera. La concentración aproximada del ozono en esta altura es de 10 ppm, 90% del ozono se encuentra localizado en esta capa, mientras que cerca de la superficie de la Tierra la concentración es de sólo unas décimas de ppm.

La disminución de la concentración de ozono debajo de la altura de concentración máxima se debe a la presencia de las diferentes especies químicas que constituyen la atmósfera y que reaccionan con el ozono y lo destruyen. Por otro lado, la disminución de la concentración del ozono por encima de 35 Km. se debe a que el ozono se descompone por la acción de la radiación ultravioleta, al ozono estratosférico se le ha llamado capa protectora de ozono.

Aunque la importancia del ozono en la estratosfera se ha reconocido desde hace más de 60 años, sólo en los últimos 20 se ha intensificado la investigación científica en este tema. Mediante investigaciones de laboratorio y mediciones de la concentración de ozono en la atmósfera, se ha determinado que algunos compuestos generados por las actividades humanas producen cambios detectables en la abundancia del ozono estratosférico; a este fenómeno se le ha denominado agujero en la capa de ozono.

A continuación se muestran las diferentes capas en que se divide la atmósfera

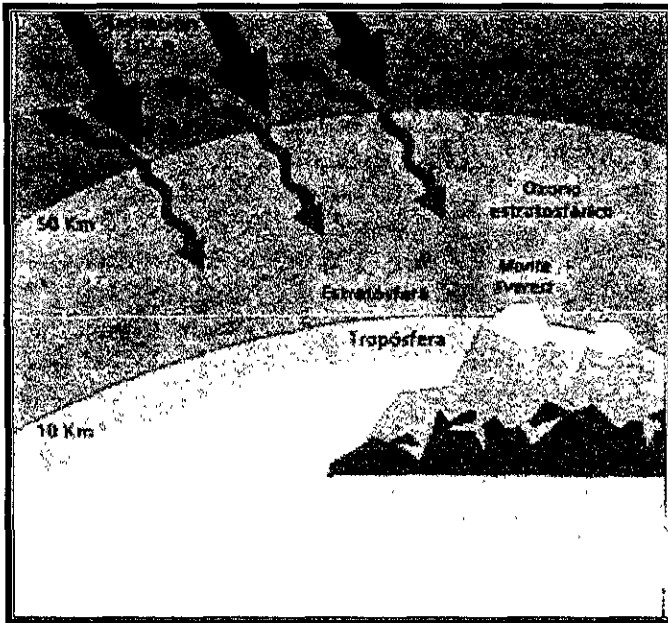
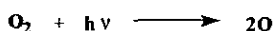


Fig. 1. El ozono estatosférico ocupa la zona entre los 10 y 50 Km sobre la superficie terrestre⁵.

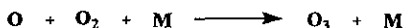
2.4 El papel del ozono como contaminante

Como ya se mencionó en la alta atmósfera (estratosfera) los fotones de alta energía atacan al oxígeno molecular, según lo indica la reacción^{6,7}.



Esto da por resultado que el oxígeno exista solamente como O monoatómico en esta región.

A más bajas alturas, el oxígeno monoatómico experimenta algunas reacciones. Dos de ellas son recombinaciones para formar O₂ y, más importante, la combinación con el O₂ para formar ozono, O₃, según la reacción

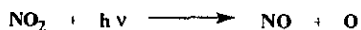


Donde M es un tercer cuerpo capaz de aceptar energía. El propio ozono experimenta cambios fotoquímicos, de modo que



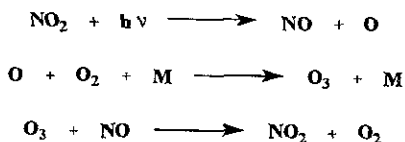
Como resultado tenemos un ciclo cuyo principal producto es la formación de la capa de ozono en la estratosfera.

La formación del ozono cerca de la superficie terrestre, en la troposfera, no se lleva a cabo por medio de las reacciones anteriores, sino que se debe al ciclo fotolítico del dióxido de nitrógeno. El dióxido de nitrógeno es altamente reactivo fotoquímicamente, el gas se disocia según la reacción:

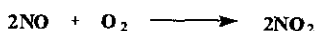


Esta es una de las reacciones fotoquímicas más importantes en la atmósfera inferior, puesto que produce el oxígeno monoatómico O, altamente reactivo.

En resumen el ciclo fotolítico del dióxido de nitrógeno se puede representar por



Donde el NO_2 inicial proviene de la reacción de oxidación del monóxido de nitrógeno proveniente de las fuentes estacionarias y móviles, a dióxido de nitrógeno, según la siguiente reacción



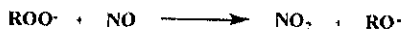
Si se suman todas las reacciones anteriores se ve que se trata de un ciclo en el que el ozono se está creando y destruyendo por la acción de la radiación solar y la presencia de los óxidos de nitrógeno; de hecho, si se formulan las expresiones cinéticas correspondientes, se encuentra que la concentración de ozono depende de la relación entre las concentraciones de NO_2/NO .

Este ciclo se altera por la presencia de los hidrocarburos en la atmósfera que propician las transformaciones NO en NO_2 , sin la participación del ozono.

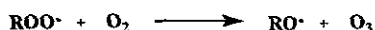
La siguiente etapa importante es la reacción de un radical libre con el oxígeno molecular, para formar radicales peróxido ($\cdot\text{ROO}\cdot$), por ejemplo



Estos radicales peróxido son capaces de oxidar el NO a NO_2 por medio de la reacción



Por lo que las reacciones de este tipo con hidrocarburos aumentan la producción de NO_2 lo cual da como resultado un aumento en la concentración de ozono. Una fuente adicional de ozono se da por la reacción del O_2 con los radicales peróxido



El control del ozono en las zonas urbanas es un problema complejo, y a pesar de las grandes inversiones realizadas en investigación, experimentación y programas de control, en países como Estados Unidos, éste aún no se ha logrado.

Se ha demostrado que los hidrocarburos modifican el ciclo del nitrógeno y contribuyen de una manera especial a la formación del ozono. Los mecanismos químicos atmosféricos que dan origen al ozono contienen cientos de reacciones elementales. De todo lo antes mencionado, vemos que tanto para el control del ozono o para el estudio de su formación, es necesario no sólo conocer la concentración total de los hidrocarburos en la atmósfera, sino también la naturaleza individual de cada uno de ellos. La naturaleza de cada especie se determina, experimentalmente, por un proceso de separación y análisis de muestras de aire, llamado cromatografía de gases. A la determinación de cada especie individual se le conoce como especiación de los hidrocarburos².

Por otra parte, se ha establecido que los procesos que dan origen a la contaminación atmosférica se llevan a cabo preferentemente a una escala regional, en lugar de ser solamente locales, y que pueden ser resultado del transporte de contaminantes durante varios días. Entre los grandes avances científicos está el desarrollo de modelos de calidad del aire que son capaces de predecir el comportamiento espacial y temporal del ozono a escalas urbana y regional, tomando en cuenta la estructura geográfica de la zona².

2.5 Mecanismos de oxidación en la atmósfera

La atmósfera por su alto contenido de oxígeno favorece los procesos de oxidación, entre los más usuales está la oxidación de los metales a la intemperie; ya se ha mencionado que en la combustión se producen especies oxidadas. Los radicales hidroxilo en la troposfera mediante un mecanismo

eficiente eliminan los constituyentes traza en la atmósfera, tanto de origen antropogénico, como de origen natural.

Los radicales libres $\bullet\text{OH}$ y $\bullet\text{HO}_2$ en la atmósfera se forman a partir de la fotólisis de O_3 , NO_2 y HCHO (formaldehído). Por tanto los procesos de fotólisis son importantes porque, directa o indirectamente, inician las cadenas de oxidación.

Las reacciones de las especies traza con los radicales libres, principalmente hidroxilo, oxidan al hidrógeno, metano, otros hidrocarburos y al monóxido de carbono hasta formar CO_2 y H_2O . Estas reacciones constituyen un sistema de combustión a baja temperatura. Otras especies, en particular los óxidos de nitrógeno y compuestos de azufre, participan en las reacciones para modificar los productos de los procesos de combustión. Se ha mencionado que en la troposfera se tienen dos procesos de eliminación de las especies, la pérdida física y la conversión química. Las especies que sobreviven, es decir, que se oxidan difícilmente - como por ejemplo, N_2O , algo de CH_4 y CH_3Cl -, son transportados por procesos físicos hacia la estratosfera, donde dan lugar a los radicales NO_x , HO_x y ClO_x que, destruyen al ozono catalíticamente.

De noche el radical nitrato, NO_3 , toma el papel de los radicales hidroxilo como oxidante primordial en la troposfera. Aunque el NO_3 es generalmente mucho menos reactivo que el OH , la concentración que alcanza es más grande, por lo que su papel en las oxidaciones químicas atmosféricas es importante. El impacto de los radicales OH y NO_3 es complementario, durante el día el OH se genera por procesos fotoquímicos mientras que el NO_3 se fotoliza rápidamente, esto no sucede durante la noche y por lo tanto este último radical aumenta su concentración⁶.

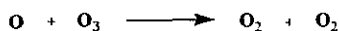
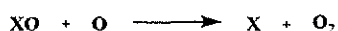
2.6 El agujero de ozono

Las concentraciones de ozono en la atmósfera tienen una distribución no homogénea respecto a la altura vertical sobre la superficie de la Tierra. Se expresa en U.D. (Unidades Dobson) que significa el espesor en centésimas de milímetros (10-5 m) que tendría una columna de ozono en condiciones normales de presión y temperatura (temperatura 0°C y presión una atmósfera). El espesor de esta columna varía, con la hora del día, la estación del año y la

latitud de la región. En el hemisferio norte las mayores concentraciones se presentan en el Polo Norte, en la primavera⁷.

En ciertas latitudes (medias) se ha observado un decremento anual de la concentración de ozono en la misma localidad y en la misma estación del año; mediciones hechas en el mes de octubre manifiestan una disminución casi del 50% en 30 años. Esta disminución en la concentración es menor para otras latitudes y periodos estacionales, aunque se admite una disminución promedio de 2% por año. Las causas pueden ser fenómenos de tipo natural como los eventos de protones solares (SPE, por sus siglas en inglés), debidos a una gran actividad solar y las explosiones volcánicas, o producidos por el hombre, entre los que se encuentran las explosiones nucleares, la presencia de aeronaves en la atmósfera superior y a ciertos compuestos producidos por él hombre. Como consecuencia de la reducción del ozono en las capas altas de la atmósfera es posible que una mayor cantidad de radiación ultravioleta llegue a la superficie terrestre con las posibles consecuencias biológicas que esto implica.

Se han identificado los mecanismos catalíticos que explican la eliminación del ozono en la estratosfera; éstos son a través de los radicales libres •H, •OH, •NO y •Cl, señalados como X en las siguientes reacciones:



En la estratosfera el NO se forma a partir de N₂O, cuya liberación a la troposfera se debe principalmente a las actividades agrícolas. Este compuesto por ser muy poco reactivo tiene una vida media larga y se transporta hasta la estratosfera donde reacciona con átomos libres del oxígeno en el estado "D". El O (¹D) es altamente reactivo y se forma por la fotólisis del O₂ bajo condiciones de alta intensidad solar. Los radicales •H y •OH se forman por la reacción de O(¹D) con vapor de agua o metano. Por su parte el radical •Cl en la estratosfera se atribuye a la presencia de los clorofluoroalcanos (CFC).

Los CFC son compuestos de hidrógeno, carbono, cloro y flúor, poco reactivos y no tóxicos; se utilizan como refrigerantes, como impulsores en productos comerciales que se ofrecen en presentación de aerosoles o "sprays" y como burbujeadores para producir espumas plásticas, por ejemplo, de poliuretano. Estos compuestos sustituyeron con éxito a otros compuestos empleados para los mismos fines pero cuyo empleo representaba riesgos para la salud o eran explosivos; por ello, el uso de los CFC se extendió rápidamente, sobre todo en los países industrializados. Estos países producen de 5 a 10 veces más CFC que el resto del mundo.

EL AGUJERO DE OZONO

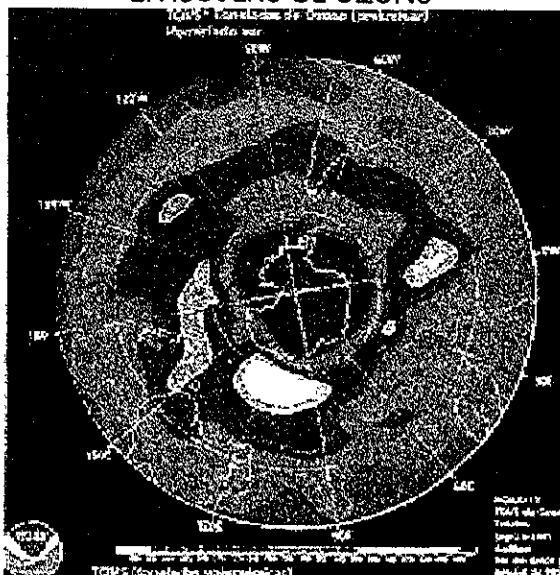


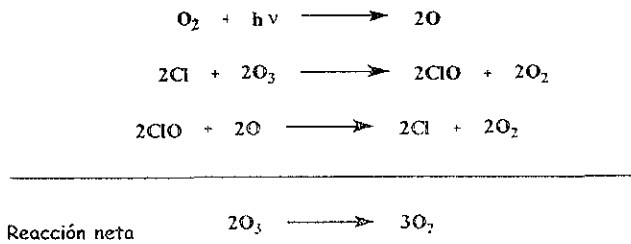
Imagen de satélite del hoyo de ozono (área rosa) sobre la Antártida tomada en Septiembre de 1995.

Los CFC son tan poco reactivos que aún con las especies más reactivas como el ozono o los radicales hidroxilo, no reaccionan de una manera significativa; tampoco se disuelven en agua, por lo que su vida media en la atmósfera es muy larga. Con el tiempo estos compuestos se difunden en la atmósfera hasta alcanzar las capas más altas donde están expuestos a una mayor cantidad de radiación ultravioleta y son fotolizados produciendo un

radical cloro libre capaz de destruir catalíticamente hasta 100,000 moléculas de ozono. Entre las grandes contribuciones científicas que ayudaron a esclarecer los mecanismos de destrucción del ozono en las capas superiores, se encuentra la del mexicano Mario Molina.

A partir de los años 70 han aparecido una serie de legislaciones para regular la producción y usos de los CFC. Estas culminaron en el llamado Protocolo de Montreal, de 1987, mediante el cual los países signatarios se comprometieron a disminuir progresivamente la producción y consumo de ciertos CFC y otros compuestos que afectan la capa de ozono; el acuerdo entró en vigor en enero de 1989.

A continuación se presentan las reacciones en las que el cloro (proveniente de los clorofluoroalcanos, CFC) propicia la destrucción de las moléculas de ozono.



2.7 Efectos del ozono

Daños a la Salud Humana

En los últimos ocho años se ha publicado un considerable número de artículos informando sobre los efectos en la salud causados por ozono y otros oxidantes fotoquímicos a niveles muy cercanos a la norma actual de calidad del aire (0.11ppm en 1 hora de exposición cada tres años). Algunos de los estudios recientes en los que se expone a individuos por periodos de 1 a 2 horas indican que pueden presentarse decrementos en la función pulmonar de niños y adultos jóvenes cuando se exponen a concentraciones de 0.12 a 0.16 ppm, mientras llevan a cabo diferentes niveles de ejercicio^a.

Otros estudios sobre exposición prolongada (de hasta 7 horas) a concentraciones bajas de ozono en el intervalo de 0.08 a 0.12 ppm, indican que existe un decremento progresivo de la función pulmonar, así como un incremento en los síntomas respiratorios en situaciones de ejercicio moderado^{9,10}.

En el ámbito internacional se han realizado estudios en animales, y se concluyó que en todas las especies animales estudiadas expuestas a concentraciones de 0.5 ppm de ozono, este produce en el aparato respiratorio alteraciones bioquímicas, morfológicas y funcionales irreversibles.

Estudios en primates, han mostrado la modificación en las vías conductoras del aire y alteración en la mecánica pulmonar después de exposición crónica. Estas observaciones en animales dan bases para preocuparse de los efectos a largo plazo en los seres humanos.

La mayoría de los expertos acepta una extrapolación cualitativa entre animales y seres humanos, o sea que los efectos que causa el ozono en animales pueden presentarse en humanos bajo ciertas condiciones de exposición (dependiendo de la concentración, duración y actividad física realizada). Sin embargo, hay mucho menos consenso con relación a las extrapolaciones cuantitativas (por ejemplo: los niveles de exposición en los que los efectos observados en animales, también aparecen en humanos).

En México se realizaron estudios a corto plazo en 1986, Namihira estudió la función respiratoria de niños y niñas entre los 6 y 14 años de edad que vivían en San Lorenzo, al sureste de la Ciudad de México, y Xalostoc, zona industrializada en el noreste, y observó una ligera disminución en los valores normales de la función respiratoria de los niños de Xalostoc¹¹. Por otra parte en un estudio realizado por Castillos, también se encontraron cambios en las pruebas de la función respiratoria de los niños que viven en el suroeste de la Ciudad de México, pero no tan marcados como se esperaba¹².

Desde una perspectiva de análisis de riesgo, el hecho de que en la ZMCM se rebasa prácticamente todos los días del año la norma de ozono y que estas excedencias a la norma ocurren en toda la zona urbana, permite afirmar que el 100% de la población de la ciudad se ve expuesta con frecuencia y por periodos de una o más horas, a concentraciones de ozono superiores a 0.11 ppm (norma

actual). Adicionalmente, un porcentaje importante de la población (aquellos que trabajan o se ejercitan al aire libre, y quienes viven en la zona suroeste de la ciudad) se ven expuestos con frecuencia a concentraciones de por lo menos dos veces la norma actual.

Daños a los Materiales

Efectos sobre los materiales, el ozono es particularmente eficaz en deteriorar el caucho, con lo que reduce la vida de las llantas, también ataca la celulosa de los textiles reduciendo la resistencia de dichos artículos.

Daños a la Vegetación

Las plantas están expuestas a una fluctuante concentración de ozono y a diferentes condiciones ambientales en el ciclo de su vida. El ozono provoca manchas, decoloración, manchas blancas y frena el crecimiento. También causa otros efectos secundarios: afecta el desarrollo de las raíces, provocando una disminución en la toma de agua y minerales del suelo, predisponiendo así las plantas a enfermedades e insectos.

Entre los daños crónicos podemos citar: **pigmentación** (las hojas se tornan de un color café-rojizo debido a la acumulación de pigmento fenolítico), **clorosis** (se puede deber a la pigmentación o puede ocurrir mientras los efectos de la clorofila van disminuyendo) y **pérdida prematura del fruto**.

Algunas de las plantas que sufren daños por el ozono son:

- Espinaca (manchas gris-blanco)
- Frijol (pigmentación y clorosis)
- Melón (manchas grises)
- Papa (manchas de color gris y clorosis)
- Uva (picado de color rojo-negro)

CAPITULO 3

CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS

Existe una gran variedad entre las sustancias capaces de permanecer en el aire, que resulta difícil establecer una clasificación ordenada de las mismas. Sin embargo, empezaremos por dividir los contaminantes atmosféricos en dos grandes grupos:

- 1) **Contaminantes primarios:** aquellos procedentes directamente de las fuentes de emisión.
- 2) **Contaminantes secundarios:** aquellos originados por interacción química entre los contaminantes primarios y los componentes normales de la atmósfera. Los diferentes tipos de reacción que pueden ocurrir en la atmósfera son:
 - a) Reacciones térmicas en fase gaseosa
 - b) Reacciones fotoquímicas en fase gaseosa
 - c) Reacciones térmicas en fase líquida en gotitas de líquido.

Las reacciones térmicas en fase gaseosa provienen de la colisión de dos moléculas con niveles de energía apropiados; constituyen el tipo normal de reacciones químicas. Las reacciones *fotoquímicas*, por otra parte, implican la disociación o excitación de una molécula una vez que esta ha absorbido cierta radiación. Las reacciones en fase líquida son generalmente de naturaleza iónica, pudiendo ser catalizadas por las sustancias presentes en el líquido. Las superficies de las gotas de líquido y de las partículas sólidas pueden proporcionar el lugar apropiado para reacciones que no ocurrirían de otro modo.

Dentro de los contaminantes secundarios integrados principalmente por compuestos de azufre, carbono y nitrógeno, el **ozono (O_3)** es otro contaminante secundario muy importante. No hay prácticamente ninguna fuente de ozono; sin embargo, las concentraciones de ozono en ciertas atmósferas contaminadas pueden alcanzar en algunos casos 0.5 ppm

El tipo y la cantidad de contaminantes primarios emitidos por las diversas fuentes puede determinarse a partir del análisis de las emisiones o a través de factores de emisión. Por su parte los contaminantes secundarios sólo se pueden identificar y cuantificar por medio de mediciones realizadas en la atmósfera.

Otra clasificación de los contaminantes, que sirve de base para establecer la calidad del aire, especifica los llamados **contaminantes criterio**; que se distinguen porque se puede establecer una concentración umbral debajo de la cuál la calidad del aire se considera buena. Estos se emplean para tomar acciones regulatorias de control en los programas de manejo y monitoreo atmosférico. A pesar de que cada nación determina libremente sus normas, en general siguen las recomendaciones de la Organización Mundial de la Salud. Existen sustancias que se definen como **contaminantes no criterio** y son aquellas sustancias que son tan tóxicas que no existen niveles seguros de exposición y por lo tanto no puede establecerse ningún criterio para su presencia en la atmósfera, tal es el caso de los asbestos, el formaldehído, el 1,3 butadieno, etc.

Las sustancias consideradas normalmente como contaminantes atmosféricos criterio; pueden clasificarse de la siguiente manera:

1. **Compuestos del azufre:** los principales compuestos del azufre en la atmósfera son SO_2 , SO_3 , H_2S , H_2SO_4 y las sales del ácido sulfúrico (SO_4^{2-}). Las fuentes de los compuestos atmosféricos del azufre son la combustión de carburantes fósiles, la descomposición y la combustión de materia orgánica, el aerosol marino procedente de los océanos y los volcanes.
2. **Compuestos el nitrógeno:** los principales compuestos del nitrógeno en la atmósfera son N_2O , NO , NO_2 , NH_3 y las sales de NO_2^+ , NO_3^+ y NH_4^+ . El primero de estos compuestos el óxido nitroso (N_2O), es un gas incoloro emitido en casi su totalidad por fuentes naturales, principalmente por acción bacteriana en el suelo y por reacción entre N_2 y O y O_3 en la alta atmósfera. Es inerte químicamente bajo condiciones ordinarias de temperatura y no está considerado como un contaminante atmosférico. El óxido nítrico (NO), es emitido tanto por fuentes naturales como por fuentes antropogénicas. La

combustión de carburantes a altas temperaturas es la principal fuente artificial de NO, es un contaminante primario y juega un doble papel en materia ambiental, ya que se le reconocen efectos potencialmente dañinos de manera directa, al mismo tiempo que es uno de los precursores del ozono y otros oxidantes fotoquímicos. El dióxido de nitrógeno (NO₂) es emitido en pequeñas cantidades junto con NO y se origina además por oxidación de NO en la atmósfera.

3. **Hidrocarburos:** los hidrocarburos emitidos a la atmósfera por fuentes naturales o artificiales son tan numerosos que no es posible medir todas las especies individuales ni estimar el ritmo de emisión de cada una de ellas. Generalmente son emitidos por los escapes de los automotores, la evaporación de combustibles en el tanque del vehículo y las líneas de alimentación de combustible, liberación de vapores en tanques de almacenamiento y evaporación de solventes industriales, entre otros.
4. **Monóxido de carbono:** a excepción del CO₂, el monóxido de carbono (CO) es el contaminante del aire más abundante en la baja atmósfera. Las emisiones artificiales de CO superan en cantidad la masa de las emisiones antropogénicas de todos los demás contaminantes atmosféricos combinados. Anteriormente se pensaba que el CO era casi exclusivamente un contaminante artificial, pero recientes estudios han demostrado la existencia de fuentes naturales de CO que en conjunto superan ampliamente la masa de CO emitido por fuentes antropogénicas.

La mayor fuente artificial de CO es la combustión incompleta de carburantes fósiles. No se puede considerar al dióxido de carbono como un contaminante atmosférico, sino como el producto normal de la combustión de materias orgánicas y de combustibles fósiles. Sin embargo, el aumento del nivel ambiental de CO₂ es causa de preocupación en cuanto a sus efectos en la meteorología³.

5. **Partículas:** las partículas pueden tener un origen natural o bien formarse por reacciones fotoquímicas en la atmósfera. Estas últimas pueden estar constituidas por sulfatos y nitratos (y sus ácidos correspondientes), o por carbón orgánico. Por ejemplo, estudios

realizados en Ciudad Universitaria en 1992, mostraron que durante el día, muestras de aerosoles de diámetro menor a 2.5 micras, tenían un contenido de 15% de sulfatos, 16% de nitratos, 20% de carbono orgánico y un 49% de otros compuestos. También existen partículas y aerosoles en estado líquido, que contienen compuestos orgánicos¹³.

La primera observación que podemos hacer sobre esta lista es que las clasificaciones se realizan tanto con un criterio químico como con un criterio físico, ya que la noción de partículas tiene relación con su estado físico, mientras las otras sustancias están definidas con respecto a su estado químico. De hecho las partículas pueden contener azufre, carbono, compuestos de nitrógeno, etc., supondremos que los grupos 1 a 4 se refieren a compuestos gaseosos.

En México se consideran como contaminantes criterio: al monóxido de carbono (CO), los óxidos de nitrógeno (NO_x), el dióxido de azufre (SO₂), las partículas suspendidas totales (PST), las partículas suspendidas respirables (PM10), el plomo (Pb) y el ozono (O₃).

Las partículas o aerosoles, por su parte, también pueden considerarse como contaminantes primarios si se emiten directamente por las fuentes bajo forma de partícula, tales como el polvo en suspensión causado por el viento, las partículas de humo emitidas por una chimenea, los gases y vapores provenientes de vehículos automotores y fábricas; o, los aerosoles se pueden formar, en la atmósfera por alguno de los siguientes procesos: reacciones químicas entre gases; reacciones químicas entre gases en la superficie de partículas ya existentes; condensación de vapores, aglomeración de aerosoles o reacciones fotoquímicas en las que intervienen compuestos orgánicos. Aunque las fuentes primarias emiten partículas de todos los tamaños, las fuentes secundarias producen principalmente partículas muy pequeñas.

Existen fuentes naturales de partículas primarias, las más importantes incluyen el polvo levantado por el viento, el aerosol marino, los volcanes y los incendios de los bosques y matorrales. Las fuentes naturales que dan origen a aerosoles secundarios incluyen los ciclos del carbono, del azufre y del nitrógeno, así como la transformación de gases en partículas

En varios casos la emisión global natural (aunque no las emisiones locales en una zona urbana) de ciertos contaminantes supera en mucho las emisiones artificiales (antropogénicas) de los mismos.

En la tabla 2 se muestran algunos de los contaminantes gaseosos más frecuentes en la atmósfera. La mayoría de estos contaminantes tienen su origen en procesos de combustión.

Tabla 2. Clasificación de los contaminantes atmosféricos gaseosos.

Tipo	Contaminantes primarios	Contaminantes secundarios	Fuentes de emisión artificiales
Compuestos del azufre	SO ₂ , H ₂ S	SO ₃ , H ₂ SO ₄ , MSO ₄ *	Combustión de carburantes conteniendo azufre
Compuestos del nitrógeno	NO, NH ₃	NO ₂ , MNO ₃ *	Combustión de N ₂ y O ₂ durante combustión a alta temperatura
Compuestos del carbono	Compuestos C ₁ -C ₃	Aldehídos, cetonas, ácidos	Combustión de carburantes; refinado de petróleo uso de disolventes
Óxidos de carbono	CO, CO ₂	Ninguno	Combustión
Compuestos de los halógenos	HF, HCl	Ninguno	Industrias metalúrgicas

* MSO₄ y MNO₃ indican la fórmula general de los sulfatos y de los nitratos respectivamente.

3.1 Aspectos atmosféricos de la contaminación del aire

Tan pronto como son introducidos en el aire, los contaminantes quedan sometidos al proceso general de dispersión ejercido por la atmósfera. Simultáneamente, con su transporte por el viento y su mezcla turbulenta tienen lugar una serie de reacciones químicas que transforman los contaminantes primarios en secundarios. Los aspectos atmosféricos de la contaminación del aire se pueden dividir según los factores siguientes:

1. La química del aire
2. La meteorología
3. El transporte y la dispersión de los contaminantes

La química del aire comprende el estudio de los procesos de transformación ejercidos sobre los contaminantes atmosféricos. La duración de estos procesos puede variar desde unos segundos hasta varias semanas

La meteorología es el estudio de la dinámica de la atmósfera, en particular con respecto a la cantidad de movimiento y a la energía. Las escalas meteorológicas de movimiento pueden clasificarse de la manera siguiente.

-
-
1. *Macroescala*: fenómenos que ocurren sobre miles de kilómetros, tales como las zonas semipermanentes de alta y baja presión situadas sobre los océanos y continentes.
 2. *Mesoescala*: fenómenos que ocurren sobre centenares de kilómetros, tales como las brisas entre la tierra y el mar, los vientos entre montañas y valles y los frentes migratorios de altas y bajas presiones.
 3. *Microescala*: fenómenos que ocurren sobre distancias inferiores a 10 kilómetros, tales como el serpenteo y la dispersión del humo de una chimenea o el complejo régimen de corrientes en las inmediaciones de un edificio elevado.

Cada una de estas escalas de movimiento desempeña un papel en la contaminación del aire, a lo largo de periodos de tiempo diferentes. Por ejemplo, mientras que los efectos micrometeorológicos ocurren en cuestión de minutos u horas, los fenómenos mesometeorológicos influyen en el transporte y la dispersión de los contaminantes durante horas o días. Por último las escalas macrometeorológicas de movimiento duran desde unos días hasta varias semanas.

Predecir el transporte y la dispersión de los contaminantes requiere un conocimiento de los efectos del viento y la turbulencia sobre el movimiento de las partículas (o de las moléculas de gas) en la atmósfera.

En cuanto a la contaminación del aire en las zonas urbanas, la parte de la atmósfera que rige el transporte y la dispersión es la llamada capa límite planetaria, aproximadamente los primeros 1000 m de la atmósfera. La capa límite planetaria representa el límite de influencia de la superficie de la tierra en las estructuras de los vientos en la atmósfera. Dentro de la capa límite planetaria, los vientos están sometidos al influjo de las corrientes preferenciales de altitud y a la resistencia debida al rozamiento con la superficie. En cuanto a contaminación del aire se refiere, el problema clave asociado con la capa límite planetaria es el de prever la variación con la altura de la velocidad y dirección del viento en función de la rugosidad superficial y del perfil de temperatura.

Uno de los principales objetos de la meteorología aplicada a la contaminación del aire es la predicción de la dispersión de contaminantes, la cual depende de los siguientes factores:

Naturaleza física del contaminante (gas, partícula).

Velocidad y dirección del viento.

Estabilidad atmosférica.

Nivel de turbulencia.

Condiciones de emisión (velocidad de salida, temperatura, etc.).

Configuración de la fuente de emisión (chimenea, autopista, etc.).

CAPITULO 4

METEOROLOGÍA DE LA CONTAMINACIÓN DEL AIRE

La contaminación del aire suele asociarse generalmente con la meteorología de las zonas urbanas, es decir con las condiciones meteorológicas existentes en zonas cuya área superficial oscila entre 100 y 10000 Km². Es evidente, por tanto, que para poder analizar la contaminación atmosférica de las zonas urbanas es esencial entender los procesos atmosféricos que tienen lugar a esa escala. Sin embargo, las condiciones atmosféricas locales que provocan elevadas concentraciones de contaminantes en una zona urbana determinada son frecuentemente el resultado de procesos meteorológicos ocurridos a una escala mucho mayor.

Además, cuando se trata de determinar el destino de los diversos contaminantes emitidos en una extensa zona urbana, es necesario conocer las grandes corrientes atmosféricas que finalmente dispersan tales contaminantes en la troposfera. Todo ello hace que sea importante poseer ciertas nociones tanto de sinóptica como de meso y micrometeorología, con el objeto de tener una idea clara de la influencia que el tiempo y el clima ejercen sobre las concentraciones de contaminantes.

Es posible que un aumento de la concentración de fondo de un componente atmosférico, por secundario que este sea, pueda llegar a producir importantes cambios en las propiedades de la atmósfera; los cuales afectarían los procesos de dispersión y de absorción de radiación y, por tanto, un estudio del equilibrio energético de la atmósfera es esencial a la hora de entender los posibles cambios climáticos debidos a los contaminantes atmosféricos.

Los perfiles de temperatura de la baja atmósfera determinan en parte la estabilidad de la atmósfera, o, dicho de otra manera, el grado con el que la turbulencia producida por el esfuerzo cortante de los vientos, la rugosidad de la superficie terrestre o la fuerza ascensional se propagará a través de esta capa atmosférica. Bajo condiciones muy estables, las perturbaciones son sumamente reducidas y la mezcla de las especies queda en gran manera suprimida. Ha sido bajo tales condiciones atmosféricas que los peores episodios de la contaminación del aire han ocurrido. Por último, es un hecho

evidente la importancia de los vientos en los aspectos atmosféricos de la contaminación del aire³.

Todos los contaminantes del aire emitidos por fuentes puntuales y distribuidas son transportados, dispersos, o concentrados por condiciones meteorológicas y topográficas. El ciclo de estancia aérea se inicia con la emisión de los contaminantes, seguido por su transporte y difusión en la atmósfera. El ciclo se completa cuando los contaminantes se depositan sobre la vegetación, el ganado, las superficies del suelo y del agua, y otros objetos, cuando son arrastrados de la atmósfera por la lluvia, o cuando se escapan al espacio. En algunos casos, los contaminantes se pueden volver a introducir en la atmósfera por la acción del viento.

En aquellas regiones donde las condiciones topográficas y meteorológicas conducen a la acumulación y concentración de los contaminantes, como en el caso de la cuenca de Los Angeles, (E.U.), los contaminantes pueden acelerar el deterioro de los edificios y afectar la salud pública, así como a la vegetación en el área. Durante el periodo en que el viento arrastra los contaminantes, pueden experimentar cambios físicos y químicos. El smog, con la consecuente irritación a los ojos, es el resultado de la interacción en la atmósfera de los óxidos de nitrógeno, ciertos hidrocarburos y la energía solar. No obstante, los resultados de tales transformaciones no siempre son dañinos, a veces son beneficiosos, como en el caso de algunas sales minerales que son necesarias para la vida de las plantas.

En las grandes áreas urbanas, los contaminantes emitidos por numerosas fuentes puntuales, así como de fuentes distribuidas, se dispersan sobre toda el área geográfica. Cualquier sitio dado dentro del área urbana recibe contaminantes en cantidades variables procedentes de las diversas fuentes, dependiendo de los vientos existentes, la presencia de edificios altos, etc. Si no se ha de exceder la concentración permisible de un determinado contaminante en un lugar dado, será necesario establecer las contribuciones de las diferentes fuentes individuales.

Por tanto, es imperativo establecer los patrones de transporte y dispersión para las áreas consideradas, basándose en modelos matemáticos de la atmósfera local. Después que se suministran los datos conocidos de las tasas de emisión para el área, el modelo de dispersión, se podrán trazar mapas para

las concentraciones estimadas de los varios contaminantes en toda la región. Si el modelo tiene éxito, los mapas deberán duplicar los datos actuales tomados en las estaciones de monitoreo. Entonces, se puede usar un modelo acertado para establecer las normas de emisión de las fuentes, de manera que se puedan cumplir las normas de calidad del aire ambiente. Dichos modelos son también importantes para pronosticar la influencia de las nuevas fuentes (futuras) sobre la calidad del aire, y las cuales deberán ser las normas de emisión que se deben establecer para estas nuevas fuentes, a fin de mantener el nivel deseado de la calidad del aire.

La dispersión de un contaminante en la atmósfera es el resultado de tres mecanismos dominantes: 1) el movimiento medio general del aire que transporta el contaminante en la dirección del viento; 2) las fluctuaciones turbulentas de la sociedad que dispersan el contaminante en todas direcciones, y 3) la difusión de masa debido a los gradientes de concentración. Además, las características aerodinámicas generales, como el tamaño, forma y peso, afectan la tasa a la que las partículas de contaminantes no gaseosos se asientan en el terreno o son mantenidas en el aire².

4.1 El equilibrio energético de la atmósfera

La radiación

Básicamente, toda la energía que llega a la tierra proviene del sol. La absorción y la pérdida de energía radiante por la tierra y la atmósfera son casi totalmente responsables del clima de la tierra, tanto a escala local como a escala mundial. El hecho de que la temperatura media de la tierra permanezca prácticamente constante indica que la tierra y la atmósfera, en conjunto, pierden tanta energía por radiación al espacio como reciben por radiación solar. La descripción de la energía recibida y la energía liberada con respecto a la radiación, desempeña un papel muy importante en el equilibrio energético de la tierra. De hecho, la atmósfera controla la cantidad de radiación solar que llega realmente a la superficie de la tierra, a la vez que controla la cantidad de radiación terrestre liberada al espacio.

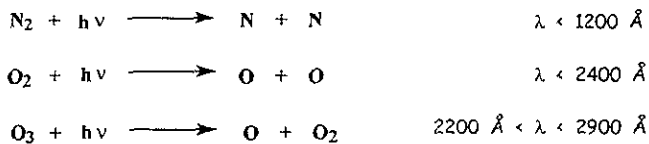
La intensidad de la radiación se mide por la cantidad de energía transmitida por unidad de superficie y por unidad de tiempo (las unidades

generalmente utilizadas son $\text{cal cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$). Aunque el conocimiento de la naturaleza exacta de todos los tipos de radiación es incompleto, sabemos que, respecto a muchas de sus propiedades, la energía radiante se comporta como si fuera transmitida en forma de ondas.

La energía radiante ordenada según sus longitudes de onda constituye lo que se llama el espectro de radiación².

La absorción de radiación por los gases es uno de los aspectos más importantes tanto de la meteorología mundial como de la química de la atmósfera. Las moléculas pueden absorber energía electromagnética, convirtiéndola en energía vibratoria, rotacional o electrónica. Un fotón de alta energía puede expulsar un electrón, dejando la molécula ionizada con una carga positiva. Un fotón con aún mayor energía causa una disociación completa.

Por ejemplo, N_2 , O_2 y O_3 se disocian al ser irradiados con las longitudes de onda siguientes:



Las especies absorbentes más significativas en la atmósfera son O_2 , O_3 y H_2O . Los procesos que rigen la temperatura de la tierra y la atmósfera, en un lugar cualquiera son muy complejos. Entre estos procesos hay que incluir la absorción y la reflexión de la radiación por moléculas de gas y por partículas en suspensión en el aire, así como la absorción, la reflexión y la emisión de radiación por la superficie de la tierra.

A medida que la radiación solar atraviesa la alta atmósfera, una pequeña cantidad es absorbida por el ozono de la estratosfera. A medida que la radiación atraviesa la baja atmósfera, se reduce todavía más por absorción (por el vapor de agua principalmente) y por reflexión hacia el espacio (principalmente por las nubes, pero también por las partículas de polvo y las moléculas del aire).

Como tanto el vapor de agua como el dióxido de carbono son transparentes para la mayoría de la radiación solar pero absorben la radiación de onda larga procedente de la superficie terrestre, causa un cierto calentamiento de la atmósfera, que depende de la cantidad de H_2O y CO_2 presentes. Este efecto se conoce como el "efecto invernadero".

Por otra parte, uno de los resultados de la industrialización en todo el mundo lo constituye el aumento en la emisión de partículas. Las partículas en la atmósfera tienden a bloquear el paso de la radiación solar hacia la superficie de la Tierra. Este efecto de bloqueo se opone al causado por el aumento en la concentración de CO_2 y vapor de agua en la atmósfera. Esto es, ocurre un descenso en la temperatura atmosférica promedio.

La insolación, o sea, la cantidad de radiación solar que llega a un área unitaria de la superficie terrestre, es una función de muchas variables.

El espesor de la atmósfera y por tanto la cantidad de energía solar absorbida es una función de la hora del día, por lo que la cantidad de energía solar recibida por un área unitaria de superficie es una función compleja de la posición, la estación, la hora del día y de la composición de la atmósfera sobre la superficie.

La cantidad de radiación solar incidente absorbida en la superficie del terreno es una función de la absorbancia de dicha superficie; esto es, si la superficie es de tierra, roca, agua, hielo, nieve, vegetación o cualquier otro elemento.

La estabilidad atmosférica

El gradiente de temperatura en las regiones bajas de la atmósfera tiene una influencia muy grande sobre el movimiento vertical del aire. Si el gradiente de temperatura es adiabático, un volumen de aire desplazado verticalmente estará siempre en equilibrio con el aire que le rodea.

Una situación en la que los movimientos verticales no son afectados por las fuerzas ascendentes se le denomina de estabilidad neutra. Sin embargo, a causa del calentamiento superficial y de la influencia de las condiciones

meteorológicas locales, son raros los casos en que la atmósfera tiene un perfil de temperatura adiabático. La atmósfera puede ser:

1. Inestable: las fuerzas ascensionales favorecen el movimiento vertical.
2. Estable: las fuerzas ascensionales se oponen al movimiento vertical.

Una atmósfera húmeda es intrínsecamente menos estable que una atmósfera seca, y una situación estable con respecto al gradiente adiabático de temperatura de aire seco puede ser en realidad inestable en relación con los movimientos ascendentes de un volumen de aire saturado.

Las inversiones, pueden formarse de dos maneras, por enfriamiento desde abajo o por calentamiento desde arriba. Las inversiones se forman frecuentemente, en particular durante la noche, como consecuencia del enfriamiento del suelo por radiación. El movimiento horizontal de una masa de aire que pasa de estar sobre una superficie cálida (tierra) a estar sobre una superficie fría (agua) produce también una inversión. (Durante la noche la superficie de la tierra puede estar más fría que el agua)³.

Los vientos

Aunque la producción y la absorción total de energía radiante por la tierra están en equilibrio perfecto, este equilibrio no existe en todos los puntos de la tierra. La cantidad de energía que llega a la superficie de la tierra depende en parte de la naturaleza de esta superficie (tierra en comparación con mar), del grado de nubosidad, así como de la altitud del punto. La distribución desigual de energía como consecuencia de las variaciones de aislamiento térmico asociadas con la latitud y de las diferencias de absorción de la superficie de la tierra origina los movimientos de aire a gran escala de la tierra. En particular, la tendencia a transportar energía desde los trópicos a las regiones polares, redistribuyendo de esta manera las desigualdades energéticas de la tierra, es el factor que rige la circulación general de la atmósfera².

Circulación del viento

El Sol, el suelo y su atmósfera forman un sistema dinámico muy grande. El calentamiento diferencial del aire origina gradientes de presión horizontales, los que a su vez conducen a un movimiento horizontal en la atmósfera. Por tanto, la diferencia de temperatura entre las atmósferas en los polos y en el ecuador, y entre la atmósfera sobre los continentes y sobre los océanos, es causa de los movimientos en gran escala del aire. (Los vientos locales, como las brisas del lago son causadas por diferencias locales de temperatura). Si la Tierra no girara, el aire tendería normalmente a fluir de las regiones de alta presión a las regiones de baja presión, las que en plano horizontal significa usualmente de un área fría a un área caliente².

4.2 Circulación global de los contaminantes

Con base en lo expuesto respecto a la meteorología, se puede llegar a la conclusión de que las condiciones atmosféricas existentes en cualquier localidad dada, en un tiempo especificado, son una función de muchas variables que incluyen el terreno, el contenido de humedad de la atmósfera y de las condiciones meteorológicas. Cuando se consideran las cantidades de los diversos contaminantes emitidos anualmente, el problema de su impacto sobre la atmósfera global adquiere gran importancia. Robinson y Robbins, indican que existen mecanismos de depuración en el medio natural para las emisiones gaseosas de CO_2 , CO , NO_x y los compuestos de azufre. A pesar de que estos mecanismos de depuración son importantes para controlar las acumulaciones a largo plazo de los contaminantes en la atmósfera, no operan con la suficiente rapidez para que ofrezcan soluciones en los casos locales de la contaminación urbana. De hecho, la existencia de una condición de contaminación del aire, es una evidencia de que los mecanismos de depuración disponibles han sido sobrepasados por las tasas de emisión².

4.3 Otros fenómenos atmosféricos

El efecto invernadero y cambio climático global

Los cambios en la composición atmosférica pueden afectar el clima de distintas maneras. El ejemplo más conocido es el efecto del vapor de agua como regulador del clima ya que modifica el balance de radiación entre la Tierra y la atmósfera; es claro que en una noche sin nubes la temperatura desciende mucho más que en una noche nublada. Además del vapor de agua, otros gases traza -como CO_2 , CH_4 , N_2O y O_3 - también afectan el balance de radiación solar. Como es de esperarse, las concentraciones de estos gases traza están sustancialmente influenciadas por las emisiones antropogénicas a todo nivel de escala, es decir, local, regional y aún global.

Desde el siglo XIX se propuso que la concentración de dióxido de carbono en la atmósfera esta relacionada con el efecto invernadero y el balance de energía y radiación. El balance de los datos históricos de las concentraciones de CO_2 y la temperatura global muestran una relación cercana. Sobre la base de los incrementos observados en la temperatura global de la Tierra en los últimos años, se calcula que un incremento al doble de las concentraciones mundiales actuales de CO_2 , puede elevar la temperatura global de la Tierra entre 1.5 y 4.5°C. Si esto pasara se produciría un aumento en la precipitación global, derretimiento del hielo en los casquetes polares y elevación del nivel de los océanos, además de sequías intensas en la época de verano.

La idea de que el aumento de la temperatura global de la Tierra tiene como único origen su correlación con las concentraciones de CO_2 , no es compartida por todos los investigadores. Hay quienes consideran que los cambios climáticos observados pueden atribuirse a otras causas que afectan el balance de radiación por cambios en la concentración del vapor de agua; los ejemplos más comunes son el cambio en el tamaño de la cubierta vegetal de la Tierra o de los cuerpos de agua de gran superficie. La cubierta vegetal puede alterarse por incendios forestales o por la tala de los montes con el propósito de utilizar los terrenos para la agricultura; los cuerpos de agua por la irrigación

de los terrenos y la creación o destrucción de los lagos algunas veces producen cambios de clima observados solamente a nivel local.

Inversión Térmica

Si se mide la temperatura en la troposfera se encuentra que generalmente ésta disminuye con la altura respecto al nivel del suelo. Sin embargo, en noches despejadas cuando el suelo ha perdido calor por radiación, resulta que las capas de aire cercanas a él se enfrían más rápido que las capas superiores; al estar más frías se genera un gradiente positivo de la temperatura con la altitud, que se conoce como inversión térmica.

Este fenómeno también se presenta en cuencas cercanas a las laderas de las montañas debido al escurrimiento nocturno de aire frío de las laderas que desplaza al aire caliente de la cuenca. La presencia de capas de aire frío cerca del suelo le da una gran estabilidad a la atmósfera porque anula prácticamente la convección térmica y disminuye el mezclado vertical.

La inversión térmica ocurre de manera similar en lugares cercanos al mar. En general, la inversión térmica se rompe por el calentamiento del suelo luego de unas cuantas horas de sol que restablece la circulación en la atmósfera.

Existen otros fenómenos a mayor escala -escala global- que también pueden generar inversiones térmicas; en estos casos, la ruptura de la inversión depende de la permanencia de las condiciones globales que por sus características cambian muy lentamente. Cuando bajo condiciones de inversión térmica se emiten contaminantes, se da lugar a una gran acumulación de ellos ya que el transporte y difusión están inhibidos, dando lugar a grandes episodios de contaminación atmosférica.

Lluvia Ácida

Ya se ha mencionado que algunas de las especies traza en la atmósfera son especies muy solubles e interactúan con el vapor de agua para formar iones en disolución; entre ellas, SO_2 , CO_2 , NH_3 , HCl y HNO_3 , ocasionan la

formación del ion hidronio, H_3O^+ , que representa la acidez de las disoluciones; una mayor concentración de este ion representa una mayor acidez.

Muchas de estas reacciones con el agua son reversibles y el equilibrio se alcanza hasta que se ha dado lugar a la formación de nubes, a las que confieren un pH ácido. Lo mismo sucede con el vapor de agua contenido en neblinas y niebla. En general, la acidez de la lluvia, niebla o neblina modifica el pH en el lugar de su depositación, sean suelos, plantas o mantos acuíferos.

Debe señalarse, sin embargo, que aún en regiones libres de contaminación el agua de lluvia y de las nubes es ligeramente ácida, es decir, tiene un pH natural menor que siete, pero en algunas regiones contaminadas se han medido valores de pH menores que cuatro. Las nubes acidificadas pueden ser transportadas a grandes distancias antes de su precipitación en forma de lluvia, por lo que el fenómeno de lluvia ácida se da a nivel de escala continental¹.

CAPITULO 5

MONITOREO Y BASES DE DATOS

La contaminación del aire en la ZMCM proviene de una gran cantidad de fuentes emisoras como: automóviles, servicios, industrias, incendios, etc.

Las fuentes de la contaminación atmosférica se clasifican en:

- **Fuentes móviles:** transporte público y privado.
- **Fuentes fijas:** producción y manejo de energéticos, industria y servicios.
- **Fuentes naturales:** erosión del suelo y vegetación.

Los contaminantes son emitidos a la atmósfera, que hace de medio para su transporte, dilución y transformación física y química. Posteriormente, los contaminantes pueden ser detectados por medio de instrumentos o por las personas, los animales, las plantas o los materiales. La detección por estos diversos "sensores" se manifiesta por una respuesta, como, por ejemplo, una irritación.

Existen dos tipos de contaminantes atmosféricos: los que se emiten directamente de una fuente son los denominados **contaminantes primarios**, y los **contaminantes secundarios** que son el producto de la reacción de dos o más contaminantes primarios en la atmósfera.

El análisis de las emisiones procedentes de varias fuentes nos proporciona información sobre el tipo y la cantidad de contaminantes primarios emitidos por estas fuentes, generalmente en términos de especie química y estado físico en que se encuentran (gas, gotas líquidas, partículas), mientras que mediciones realizadas en la atmósfera sirven para identificar los contaminantes secundarios.

En la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM) se cuenta con un Sistema de Monitoreo Ambiental en el cual se lleva un registro del comportamiento de los contaminantes atmosféricos y de la meteorología.

El monitoreo del aire consta de dos procesos: el muestreo y el análisis de los contaminantes atmosféricos.

Muestreo: es el proceso mediante el cual se colectan las muestras de aire.

Análisis: es la metodología que permite determinar las concentraciones de los contaminantes en una muestra de aire.

Las unidades de medida en que se expresan las concentraciones de los contaminantes son: partes por millón (ppm) y microgramos por metro cúbico ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Todos los contaminantes son medidos a través de procedimientos estandarizados a nivel internacional, y son representativos de la calidad del aire promedio que se respira en la ZMCM.

5.1 Calidad del aire

La calidad del aire de una cuenca atmosférica depende, en primera instancia, del volumen de contaminantes emitidos, del comportamiento fisicoquímico de éstos y de la dinámica meteorológica que determina su dispersión, transformación y remoción en la atmósfera

5.2 Monitoreo

La ZMCM esta dividida en 5 zonas (noreste, noroeste, centro, sureste y suroeste) en las cuales existen varias estaciones fijas de monitoreo y análisis, colocadas estratégicamente.

Existen diferentes formas de realizar el monitoreo en la ZMCM, monitoreo automático y monitoreo manual.

El Sistema de Monitoreo Atmosférico de la ZMCM consta de dos redes, una manual con 19 estaciones para el muestreo y la determinación de partículas suspendidas totales, partículas suspendidas de fracción respirable como PM10 y formaldehído; la otra parte del sistema es la Red Automática, con 32 estaciones de monitoreo atmosférico.

Red Automática de Monitoreo Atmosférico (RAMA): la integran 32 estaciones de monitoreo, de las cuales 21 están asignadas al D.F. y 11 al Estado de México. Realiza el muestreo de contaminantes gaseosos y partículas suspendidas fracción respirable, opera desde 1986. El monitoreo es continuo durante las 24 hrs. del día y funciona todos los días del año.

Red Manual de Monitoreo Atmosférico: es un complemento de la RAMA y su principal objetivo es el monitoreo de partículas suspendidas en el aire y los elementos contenidos en ellas. Cuenta con 19 estaciones, con un muestreo de 24 horas cada 6 días.

Red Meteorológica: su objetivo es proporcionar información que tienda a evaluar la calidad del aire en condiciones normales y extraordinarias; forma parte de la red automática.

Las variables meteorológicas son: temperatura, dirección del viento, velocidad del viento y humedad relativa.

La RAMA es auditada cada seis meses por la Agencia de Protección Ambiental (EPA) de los Estados Unidos y la Dirección de Ecología del DDF es la entidad encargada de su operación.

5.3 Normas de calidad del aire

Las normas de calidad del aire fijan valores máximos permisibles de concentración de contaminantes, con el propósito de proteger la salud de la población en general y de los grupos de mayor susceptibilidad en particular, para lo cual se incluye un margen adecuado de seguridad. En nuestro país, no existían los recursos ni la infraestructura para realizar estudios epidemiológicos, toxicológicos y de exposición, ni en animales ni en seres humanos, por lo que las normas se establecieron fundamentalmente tomando en

cuenta los criterios y estándares adoptados en otros países del mundo. Las normas vigentes de calidad del aire fueron publicadas por la Secretaría de Salud en el Diario Oficial de la Federación en diciembre de 1994.

Actualmente en la Secretaría de Salud se realizan estudios epidemiológicos que valoran la relación dosis/respuesta entre la salud de la población de la ciudad de México y los diferentes contaminantes, para la futura actualización de los criterios establecidos en las normas que regulan la calidad del aire.

Tabla 3: Normas de calidad del aire vigentes a partir de enero de 1995

Contaminante	Concentración y tiempo promedio	Frecuencia máxima aceptable
Monóxido de carbono (CO)	11.0ppm (8 hora)	1 vez al año
Ozono O ₃	0.11ppm (1 hora)	1 vez cada 3 años
Dióxido de nitrógeno (NO ₂)	0.21ppm (1 hora)	1 vez al año
Dióxido de azufre (SO ₂)	0.13ppm (24 horas)	1 vez al año
Partículas suspendidas totales (PST)	260µg/m ³ (24 horas)	1 vez al año
Partículas fracción respirable (PM10)	150µg/m ³ (24 horas)	1 vez al año
Plomo (Pb)		

Fuente: Programa para Mejorar la Calidad del Aire en el Valle de México 1995-2000.

5.4 Índices de la calidad del aire

Con el fin de que todo el público conozca y entienda los parámetros que determinan la calidad del aire se crearon los índices de calidad del aire.

IMECA: Índice Metropolitano de Calidad del Aire. Es un valor representativo de los niveles de contaminación atmosférica y sus efectos en la salud. Su principal función es mantener informado al público sobre la calidad del aire en la Ciudad de México.

La manera como funciona consiste en determinar en tiempo real los valores de monitoreo de una serie de estaciones agrupadas en las 5 zonas en que se divide a la Ciudad de México, que son noreste, noroeste, centro, sureste y suroeste; las cuales son representativas de la actividad urbana industrial. Así en cada zona se selecciona el valor máximo registrado de cada contaminante de todas las estaciones pertenecientes a ésta, y este valor es el que reporta la calidad del aire

Los índices de calidad del aire determinan las acciones a seguir en casos de contaminación atmosférica extrema.

Tabla 6- Calidad del aire en IMECA.

IMECA	Calidad del aire	Efectos en la salud
0-100	Satisfactoria	Situación favorable para la realización de todo tipo de actividades.
101-200	No Satisfactoria	Aumento de molestias menores en personas sensibles
201-300	Mala	Aumento de molestias e intolerancia relativa al ejercicio en personas con padecimientos respiratorios.
301-500	Muy mala	Aparición de diversos síntomas e intolerancia al ejercicio en la población

Fuente: Departamento del Distrito Federal, Contaminación Atmosférica, México 1986

CAPITULO 6

SERIES DE TIEMPO

Una serie de tiempo es una colección de observaciones hechas sucesivamente en el tiempo. Hay muchos ejemplos de la utilidad de registrar datos en series de tiempo en la mayoría de los campos, desde la economía hasta la ingeniería, las series de tiempo son hoy día parte fundamental de los procesos de aseguramiento de calidad.

Así las series de tiempo pueden ser: de datos económicos, físicos, de mercadotecnia, demográficos, de control de proceso, de procesos binarios y de procesos puntuales.

Los métodos de análisis de las series de tiempo constituyen un área importante de estudio en estadística. Se dice que una serie de tiempo es continua, cuando las observaciones se efectúan continuamente en el tiempo; aún cuando la variable medida solamente puede tomar un conjunto discreto de valores; una serie de tiempo es discreta cuando las observaciones se toman exclusivamente en tiempos específicos, por lo general de intervalos iguales.

Aunque mucha de la validez de la teoría estadística consiste en muestras aleatorias de observaciones independientes, el análisis de las series de tiempo tiene un perfil especial y se basa en que las observaciones sucesivas son usualmente no independientes, sin embargo esta dependencia de las observaciones sucesivas permite predecir valores futuros si se cuenta con información suficiente de observaciones pasadas. Es muy importante tomar en cuenta en el análisis el orden en que se realizaron las observaciones. Si una serie de tiempo puede predecir valores futuros con exactitud, se dice que es una serie determinística. Pero la mayoría de las veces las predicciones exactas son imposibles, y en consecuencia los valores futuros tienen una distribución de probabilidad condicionada por el número y calidad de los valores pasados. En este último caso las series de tiempo son estocásticas.

Siempre que se desee analizar una serie de tiempo es recomendable graficar primero los datos, ya que una gráfica no solamente muestra la tendencia y la variación periódica, sino que también nos permite ver que

observaciones tienen un comportamiento fuera de lo normal en relación con el resto de los datos. El análisis de los datos, también llamados observaciones, que se comportan de manera diferente constituye un estudio complejo en el cual el sentido común resulta más importante que la teoría estadística, y en general estas observaciones nos indican a grosso modo fallas en los equipos de observación, más que mediciones anormales. Sin embargo, el dato extremo puede ser una observación perfectamente válida, en este caso el modelo para la serie de tiempo necesitará tomarlo en cuenta.

Otro rasgo a buscar en una gráfica de series de tiempo es la posible presencia de puntos cambiantes, donde, por ejemplo, una tendencia ascendente tiene un cambio repentino a una tendencia descendente. Si hay un punto cambiante, se deben aplicar diferentes modelos a las dos partes de la serie.

Objetivo del análisis de series de tiempo

Un análisis de series de tiempo se puede hacer con uno o varios objetivos como son: descripción, explicación, predicción y control de los datos o procesos.

- Descripción: en este caso el primer paso en el análisis es graficar los datos y obtener mediciones descriptivas simples de las principales propiedades de la serie. En algunas series, la variación se rige por rasgos obvios, y la tendencia y la variación de la serie de tiempo se puede describir por modelos relativamente sencillos. En otras series se pueden requerir técnicas más sofisticadas para efectuar un análisis adecuado.
- Explicación: en observaciones considerando 2 o más variables, puede ser posible utilizar la variación de una de las series de tiempo para explicar la variación en la otra serie. Observaciones concurrentes pueden llevar a un mejor entendimiento del mecanismo que genera una serie de tiempo de una variable determinada. En este caso pueden ser útiles los modelos de regresión múltiple.

El caso más sencillo son los sistemas lineales en los cuales una serie de entrada se convierte en una serie de salida mediante una 46

operación lineal. Por ejemplo, es interesante ver como el nivel del mar se ve afectado por la temperatura y la presión; o como el precio y las condiciones económicas afectan las ventas de los productos, etc.

- **Predicción:** dada una serie de tiempo basada en observaciones, uno quisiera predecir el comportamiento futuro de los valores de la serie. Esto es una tarea importante en el pronóstico de ventas y en el análisis de series de tiempo de tipo económico o industrial.

En muchas situaciones la predicción es muy importante y esta íntimamente relacionada con el control de procesos. Por ejemplo, si uno puede predecir que un proceso de manufactura va a tener un comportamiento anormal, entonces se puede efectuar una acción correctiva apropiada.

- **Control:** cuando una serie de tiempo se genera para evaluar la calidad de manufactura de un proceso el objetivo del análisis es precisamente controlar el proceso. Los procedimientos de control son de diferentes tipos. En el control estadístico de la calidad, las observaciones se grafican en planos de control y el controlador toma acciones como un resultado del estudio de las gráficas. Se puede aplicar un modelo estocástico a las series para predecir valores futuros de los datos, y ajustar (controlar) las variables de entrada del proceso para cumplir con el objetivo de éste.

Desarrollo de pronóstico

El desarrollo de pronósticos se basa en métodos de análisis de predicción. En esta tesis se empleó este tipo de métodos. En estos métodos se utilizan los datos históricos de una variable para generar un pronóstico del futuro. Estos métodos suponen que la variable analizada tiene información anterior útil para el desarrollo del pronóstico sobre su comportamiento. Esta implícito que es probable que lo que sucedió en el pasado continúe ocurriendo en el futuro.

La clasificación general de los métodos de pronóstico se puede hacer dependiendo de la división del tiempo que se tome en cuenta, así los pronósticos se denominan a corto, mediano y largo plazo.

En una serie histórica de datos, existen cinco patrones básicos que pueden o no presentarse en la serie y que son indispensables para la selección de la técnica de pronóstico: horizontalidad, tendencia, estacionalidad, ciclaje y fluctuación aleatoria.

- Horizontalidad existe cuando una serie de tiempo no tiene una tendencia determinada.
- Tendencia existe cuando una serie histórica tiende a disminuir o aumentar sus valores medios con el tiempo.
- Estacionalidad existe cuando una serie de tiempo fluctúa de acuerdo con un factor que depende de un periodo definido del año, es decir, la serie fluctúa de acuerdo a algún factor estacional o temporal. Los periodos estacionales pueden estar definidos por los meses, o las cuatro estaciones del año, por las horas del día, días de la semana, días en un mes, etc. El patrón de estacionalidad puede estar influenciado por diferentes factores: internos o externos, tal es el caso de los datos de concentración de ozono y en general de contaminantes que están fuertemente influenciados por la meteorología.
- Ciclaje o patrón cíclico es similar al patrón de estacionalidad pero las fluctuaciones ocurren más lentamente, es decir, son cambios graduados en el tiempo. La longitud de un ciclo sencillo es generalmente más grande que un año.
- Fluctuación aleatoria puede ser un componente de los datos de una serie de tiempo, como es el caso del denominado ruido (inexplicable) que queda luego de la validación de una serie. Caso en el que el valor real, de un registro de la serie, será la suma de los patrones más el elemento aleatorio. Puede también ser un reflejo de una serie de valores que no sigan ninguna tendencia determinada, caso en el cual el llamado ruido será mayor que los valores de la serie.

Algunos de los métodos para el análisis de series de tiempo son:

- Método gráfico.
- Método de suavizamiento exponencial
 - ❖ Suavizamiento exponencial simple
 - ❖ Suavizamiento exponencial lineal
 - ❖ Suavizamiento exponencial estacional
- Descomposición
- Box-Jenkins
- Filtros adaptativos
- Promedios móviles (medias móviles)

Aun en los casos que se planea emplear métodos de pronósticos complicados, se recomienda que como primer paso del análisis se grafiquen los datos.

Los métodos de suavizamiento son adecuados cuando los datos tienen un patrón horizontal, y no son tan efectivos en el manejo de tendencias o de patrones estacionales. Sin embargo, el método de suavizamiento exponencial lineal (HOLT'S) reconoce y toma en cuenta la presencia de una tendencia y la usa para explicar los siguientes datos de la serie, considera el error como constante y hace una estimación suavizada de la tendencia en la serie de datos.

Lo básico del método de descomposición es intuir (prueba-error) Ayuda a entender las pasadas fluctuaciones y pronosticar valores futuros.

El método de Box-Jenkins es una técnica elaborada y compleja, requiere una gran cantidad de datos históricos. Los datos históricos se usan para probar la validez del modelo, el cual genera a su vez un procedimiento de pronósticos confiable.

El método de filtros adaptativos se basa en que las observaciones anteriores tienen un comportamiento lineal, y basándose en esto, permite modificar parámetros en las variables consideradas.

En este trabajo en particular se empleará el método de **promedios móviles**, ya que no solo permite medir la tendencia, sino que también permite remover la variación estacional en una serie de tiempo. Una serie de tiempo consta de dos partes la determinística y la estocástica. La parte

detreminística esta constituida por un componente de tendencia y un componente de variación estacional. La parte estocástica esta constituida por ruido blanco.

El **promedio móvil** se define como: una serie de tiempo donde cada dato es el promedio aritmético de n datos anteriores al actual, para determinar el número de datos se escoge un filtro que tendrá una longitud y un número de iteraciones adecuadas, permitiendo así eliminar los efectos estacionales, generando así una nueva serie de tiempo que ya no tiene la parte estocástica. El filtro se puede ir modificando hasta que se verifique por análisis de regresión, cual es el filtro apropiado para la serie. De la diferencia entre el valor real de la serie y el valor de la serie generada por el modelo se obtienen los residuales. Como ejemplo ilustrativo se puede mencionar que este método se utiliza para determinar la norma de algunos contaminantes, por ejemplo para el SO_4 la norma es de 0.13ppm promedio móvil de 24 horas.

El ruido blanco que constituye la parte estocástica se define como una variable aleatoria independiente idénticamente distribuida con una función de distribución normal con media cero y varianza constante.

En la vida diaria tomamos muchas decisiones, pero esto lo hacemos casi siempre después de evaluar lo que es posible que suceda con nuestra decisión. Por ello, es que casi todo el tiempo y hasta en cosas que no nos damos cuenta realizamos proyecciones del comportamiento a futuro. Así, el análisis de series de tiempo está relacionado con la toma de decisiones, porque a partir del análisis de datos históricos existentes del fenómeno en estudio se toman las decisiones. Por otro lado, el análisis no sólo es para proyecciones, podemos también tener la relación causa-efecto, por ejemplo al tratar de explicar el comportamiento de un contaminante en base a la influencia de la meteorología, no sólo se pretende predecir, sino, encontrar la relación y tomar decisiones a partir de la relación existente.

CAPITULO 7

METODOLOGIA

La Ciudad de México posee una serie de características fisiográficas y climáticas únicas que contribuyen de manera determinante en la severidad de los problemas de contaminación de la ciudad.



- Se encuentra a una altura de 2240 metros sobre el nivel del mar, por lo que el contenido de oxígeno del aire es 23% menor que al nivel del mar. Esto hace que los procesos de combustión interna sean menos eficientes y produzcan, por tanto una mayor cantidad de contaminantes.
- Esta rodeada por las montañas de las sierras del Ajusco, Nevada, Chichinautzin, Las Cruces, Guadalupe y Santa Catarina, las que constituyen una barrera física natural para la circulación del viento, impidiendo el desalojo del aire contaminado fuera de la ciudad.
- Se localiza dentro de la región central del país, por lo cual esta sujeta también a la influencia de sistemas anticiclónicos, generados tanto en el Golfo de México como en el Océano Pacífico. Estos sistemas ocasionan una gran estabilidad atmosférica, inhibiendo el mezclado vertical del aire.
- Presenta con frecuencia inversiones térmicas que provocan el estancamiento de los contaminantes. Por la mañana, la capa de aire que se

encuentra en contacto con la superficie del suelo adquiere una temperatura menor que las capas superiores, por lo que se vuelve más densa y pesada. Las capas de aire que se encuentran a mayor altura y que están relativamente más calientes actúan entonces como una cubierta que impide el movimiento ascendente del aire contaminado.

- Recibe una abundante radiación solar debido a su latitud de 19°N, lo que hace que su atmósfera sea altamente fotorreactiva. En presencia de la luz solar, los hidrocarburos y los óxidos de nitrógeno reaccionan fácilmente para formar ozono y otros oxidantes¹⁶.

Las altas concentraciones de ozono constituyen hoy en día el principal problema de contaminación atmosférica en la Ciudad de México. No obstante la aplicación de diferentes estrategias para controlar y disminuir la contaminación atmosférica, este contaminante no ha mostrado una disminución representativa en comparación con la de otros contaminantes.

Las concentraciones de ozono en el ambiente están sujetas a la influencia de varios factores, lo cual dificulta determinar cuales de éstos factores son los que contribuyen en mayor forma al aumento en las concentraciones de ozono en el aire.

De acuerdo con análisis estadísticos recientes, en los últimos años los niveles de este contaminante han mostrado una cierta tendencia a estabilizarse, situación contraria al incremento generalizado que se registró en la mayor parte de la ciudad entre 1986 y 1991. No obstante las concentraciones de ozono superan frecuentemente la norma de calidad del aire alcanzando niveles de más de un 100% del límite establecido.

Las concentraciones de ozono en 1992 alcanzaron niveles de ozono críticos, tuvimos 11 días por encima de los 300 puntos IMECA y se alcanzaron valores de hasta 398 puntos IMECA. A partir de entonces, los niveles máximos de este contaminante han tendido a disminuir; en 1994 y 1995 no se registraron niveles de ozono mayores a 300 IMECA.

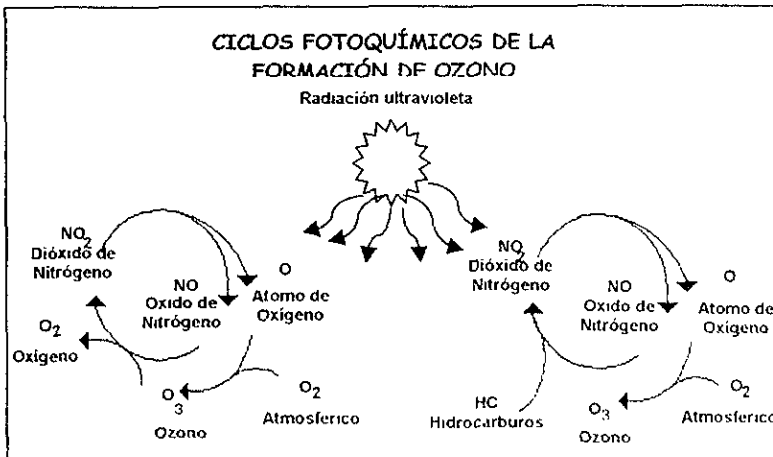
Durante 1996, sólo una pequeña área de la zona metropolitana rebasaba la norma en más del 60% de los días muestreados.

La frecuencia y severidad de contingencias atmosféricas han mostrado también una tendencia a disminuir. Sin embargo, la ciudad y sus habitantes seguimos sufriendo en nuestra salud y en el entorpecimiento de nuestras actividades cotidianas, los efectos indeseables asociados con niveles de ozono superiores a 250 puntos IMECA.

La evolución en los niveles de ozono en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM), es el resultado de la interacción de un conjunto de factores en donde destacan el comportamiento de sus precursores y la evolución del clima, la evolución y el nivel de actividad económica, y la magnitud y composición del parque vehicular.

El ozono es un contaminante que no se emite en los escapes o chimeneas, sino que se forma en la atmósfera a partir de reacciones muy complejas. Existen dos ciclos generales de reacciones fotoquímicas en la formación del ozono troposférico en los que participan el oxígeno molecular y dos de los denominados precursores del ozono: los óxidos de nitrógeno (NO_x) y los hidrocarburos (HC).

El siguiente esquema ilustra el ciclo fotoquímico de la formación de ozono troposférico, en donde se observa el importante papel que desempeñan los óxidos de nitrógeno y los hidrocarburos.



La complejidad de estos procesos implica que las concentraciones pico de ozono no sean directamente proporcionales a las de sus precursores (óxidos de nitrógeno e hidrocarburos).

Las acciones dirigidas a disminuir las concentraciones de ozono topoférico, implican la disminución de concentraciones de óxidos de nitrógeno como un objetivo prioritario; sin embargo, conviene recordar que la disminución de hidrocarburos es igualmente importante.

7.1 Metodología empleada

Evaluar la efectividad de los programas de regulación en el mejoramiento de la calidad del aire por ozono no es una tarea fácil, ya que las concentraciones de ozono en el ambiente están fuertemente influenciadas por variaciones estocásticas y estacionales.

No obstante la aplicación de diferentes estrategias para controlar y disminuir la contaminación atmosférica, este contaminante no ha presentado una disminución representativa en comparación con la de otros contaminantes.

La metodología S. Trivikrama Rao e Igor G. Zurbenko, presenta la posibilidad de observar la tendencia real del ozono sin la influencia de las fluctuaciones meteorológicas, ya que el método separa la parte determinística de la parte estocástica presentes en la serie de tiempo original, logrando de esta manera no solo observar el comportamiento real del ozono a través del tiempo, sino también evaluar la efectividad de las estrategias adoptadas en el control de las emisiones para mejorar la calidad del aire en la ZMCM.

De la gran base de datos que integran las mediciones de monitoreo de calidad del aire y parámetros meteorológicos de la Red Automática de Monitoreo Atmosférico (RAMA), se seleccionó inicialmente una estación de monitoreo que tuviera la mayor cantidad de datos, esto se realizó en cada una de las cinco zonas en las que las autoridades ambientales han dividido la ZMCM para hacer los reportes públicos de la calidad del aire. Las cinco zonas son Noroeste, Noreste, Centro, Suroeste, Sureste, y su división se ilustra en la Figura 7.1.

Como resultado de la revisión de la información de cada una de estas estaciones se encontró una considerable falta de datos en las bases del ozono y de la temperatura, a pesar de que cada una de ellas era la que mayor número de mediciones poseía, por lo cual se tomó la decisión de considerar como valor el promedio de las

mediciones de cada variable de dos estaciones por zona. Para asegurar que los valores de la segunda base de datos fueran afines con la primera base, se aseguró que la diferencia de valores entre ambas series se mantuviera menor que la desviación estándar de la primera.

La información de ozono y temperatura utilizada comprende el periodo del 1 de enero de 1990 al 30 de junio de 1997, considerando un horario de 8:00 a.m. a 6:00 p.m.

En lo sucesivo los datos de ozono y de temperatura se consideraron como el promedio de las mediciones para cada zona. El dato de temperatura que utilicé no fue el máximo de temperatura, sino la temperatura correspondiente al máximo de ozono, esto en virtud de que la correlación entre ambas variables fue mayor, ver tabla 7.1. En el caso de la Zona Sureste, sólo considere la estación Cerro de la Estrella porque es la única que cuenta con datos de ozono y variables meteorológicas del periodo a estudiar.

La tabla 7.1 muestra los valores obtenidos del análisis de regresión de la serie de tiempo de la temperatura máxima y de la serie de la temperatura correspondiente al máximo de ozono.

Tabla 7.1 Cuadro de valores

Zona	Estaciones	Máximo de O ₃ y Tmp	Máximo de O ₃ y su Tmp correspondiente
NO	XAL SAG	R=0.2730 R ² =0.0746	R=0.2960 R ² =0.0876
NE	TLA EAC	R=0.2643 R ² =0.0698	R=0.2866 R ² =0.0821
CE	MER HAN	R=0.3006 R ² =0.0903	R=0.3293 R ² =0.1084
SE	CES	R=0.2692 R ² =0.0725	R=0.2787 R ² =0.0777
SO	PED PLA	R=0.2059 R ² =0.0424	R=0.2548 R ² =0.0649

7.2 Estaciones seleccionadas

Zona Noreste

- Estación XALOSTOC (XAL)
- Estación SAN AGUSTÍN (SAG)

Zona Noroeste

- Estación TLANEPANTLA (TLA)
- Estación ENEP ACATLÁN (EAC)

Zona Centro

- Estación MERCED (MER)
- Estación HANGARES (HAN)

Zona Sureste

- Estación CERRO DE LA ESTRELLA (CES)

Zona Suroeste

- Estación PEDREGAL (PED)
- Estación PLATEROS (PLA)

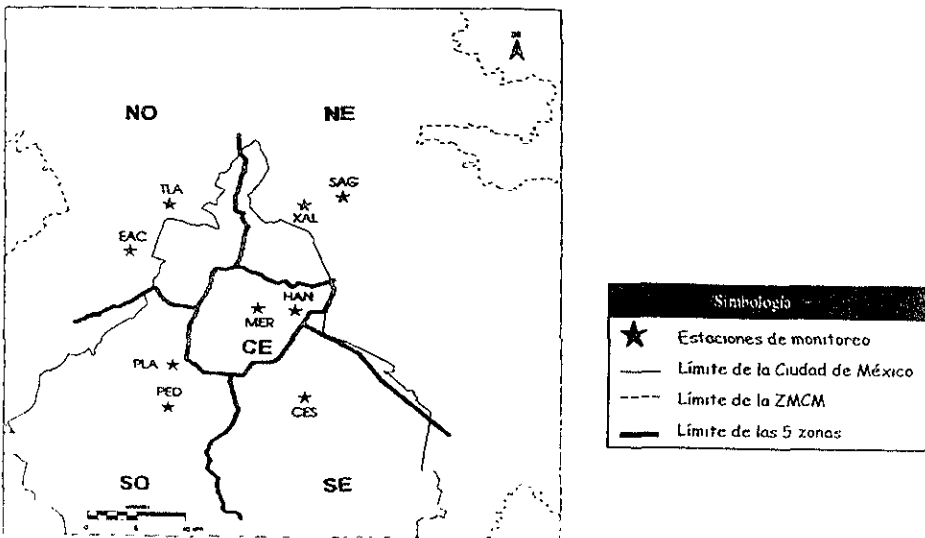


Figura 7.1 ZMCM dividido en las 5 zonas

7.3 Variables Consideradas

Dependientes: en este caso el dato del máximo diario de Ozono.

Explicativas (de la meteorología): en este caso la Temperatura correspondiente al dato máximo de ozono (TMP °C).

El primer paso en el análisis de un conjunto de datos (en este caso las series de tiempo) consiste en graficar las observaciones contra el tiempo; esto puede frecuentemente mostrar las propiedades más importantes de la serie. Rasgos como tendencia, estacionalidad y discontinuidad, son visibles si se presentan en la serie.

Graficar los datos puede dar un indicio de si es necesario aplicar una transformación a los valores de la variable observada. Se hace un análisis de la varianza para ver si esta es constante, en el caso de que no lo sea se aplica una transformación para estabilizar la varianza. La transformación de los datos puede ser a través de distintas funciones, en nuestro caso se probaron, raíz cuadrada y logaritmo natural; la que mejores resultados mostró fue ésta última. La transformación aumentó la correlación pero no mostró una gran mejoría en la estabilización de la varianza, por esta razón se emplearon los valores originales sin ninguna transformación para formar las series de tiempo del ozono y de la temperatura.

Como segundo paso se procede con un análisis de regresión en las series que ya no presentan problemas de varianza, y se observa si las variables muestran una relación lineal.

7.4 Método de Análisis

Una serie de tiempo de variables aleatorias puede representarse así^{17 18}:

$$X(t) = e(t) + S(t) + W(t)$$

donde

$X(t)$ representa la serie original

$e(t)$ representa el componente de tendencia

$S(t)$ representa la variación estacional

$W(t)$ representa el ruido blanco

En el análisis se separan las partes determinísticas (e y S) de las variaciones a corto plazo (ruido blanco), utilizando el filtro de Kolmogorov-Zurbenko $KZ_{m,p}$.

El filtro $KZ_{m,p}$ funciona empleando iteraciones de promedios móviles. El promedio móvil en cada iteración se define por:

$$Y_t = \frac{1}{m} \sum_{j=-k}^k X_{t+j}$$

donde $m = 2k + 1$

La serie de tiempo que se obtiene es:

$$Y_t = KZ_{m,p}(X_t)$$

donde

m representa la longitud del promedio móvil

p representa el número de iteraciones

Una vez aplicado el filtro, la serie se denota como X_{KZ} . Esta serie contiene los efectos de tendencia a largo plazo y el componente estacional, es decir los componentes determinísticos, donde los residuales están dados por la resta a la serie original de la serie filtrada:

$$[X(t) - X_{KZ}(t)] = W(t)$$

Se aplica el análisis de regresión a las series filtradas para obtener el coeficiente de determinación y el coeficiente de correlación.

La manera de representar las ecuaciones de regresión es la siguiente:

Para una variable independiente $X_k(t) = aI_{k,t}(t) + b + \epsilon(t)$

Para dos variables dependientes $X_k(t) = aI_{k,t}(t) + bI_{k,t}(t) + c + \epsilon(t)$

En la ecuación $X_{KZ}(t) = aT_{KZ}(t) + b + \varepsilon(t)$ tenemos que $X_{KZ}(t)$ es la serie de tiempo del ozono, y éste es explicado por la temperatura $T_{KZ}(t)$. Donde a y b son los parámetros ajustados y $\varepsilon(t)$ son los residuales de la relación entre las variables.

El término $\varepsilon(t)$ revela cambios en el ozono atribuidos a los cambios en las emisiones. Al aplicar un filtro más a la serie $\varepsilon(t)$ tenemos que:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_{KZ1año,p}(t) + \delta(t)$$

donde $\varepsilon_{KZ1año,p}(t)$ revela los cambios en la serie de tiempo con un mayor suavizamiento, los cuales no se atribuyen a fluctuaciones de la temperatura.

La serie de tiempo original, $X(t)$, se puede describir por la parte determinística $X_{KZ}(t)$ y por el ruido blanco $W(t)$ así:

$$X(t) = W(t) + X_{KZ}(t)$$

Sustituyendo las ecuaciones $X_{KZ}(t) = aT_{KZ}(t) + b + \varepsilon(t)$ y $\varepsilon(t) = \varepsilon_{KZ1año,p}(t) + \delta(t)$, la serie original se representa como

$$X_t = W_t + [aT_{KZ} + b] + \varepsilon_{KZ1año,p}(t) + \delta(t)$$

CAPITULO 8

ANALISIS DE RESULTADOS

8.1 Series de Ozono y Temperatura antes y después de aplicar el filtro KZ.

En este capítulo se analizan los resultados de aplicar la metodología Rao-Zurbenko y el filtro Kolmogorov-Zurbenko para evaluar la relación entre el ozono y la temperatura, considerando esta última como variable representativa de la meteorología, con objeto de separar la influencia de la meteorología en las concentraciones temporales y espaciales del ozono. Mediante esta separación se puede evaluar la eficacia de las medidas de control, implantadas por las autoridades ambientales, para disminuir las concentraciones de este contaminante en la ZMCM.

Los factores de correlación antes de aplicar el filtro a las series de tiempo seleccionadas se dan en la Tabla 8.1. Como las series de tiempo presentan una gran dispersión de los valores y una correlación entre las variables seleccionadas pequeña se hicieron transformaciones de los valores de la concentración de ozono para ver si la correlación aumentaba. La primera transformación fue logaritmo natural y la segunda raíz cuadrada.

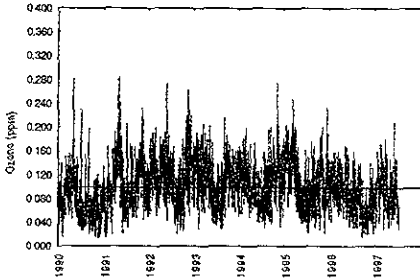
Tabla 8.1. Factores de correlación

Zona	O ₃ y Tmp	LN (O ₃) y Tmp	Sqrt (O ₃) y Tmp
Noreste	R=0.2960 R ² =0.0876	R=0.3098 R ² =0.0960	R=0.3061 R ² =0.0937
Noroeste	R=0.2866 R ² =0.0821	R=0.3467 R ² =0.1202	R=0.3174 R ² =0.1007
Centro	R=0.3293 R ² =0.1084	R=0.3556 R ² =0.1264	R=0.3455 R ² =0.1194
Sureste	R=0.2787 R ² =0.0777	R=0.3204 R ² =0.1026	R=0.3017 R ² =0.0910
Suroeste	R=0.2548 R ² =0.0649	R=0.3191 R ² =0.1018	R=0.2879 R ² =0.0829

Aunque ambas transformaciones aumentan la correlación, ninguna disminuye la varianza. La gráfica 1 muestra el comportamiento del ozono en la Zona Noreste, que comprende las estaciones San Agustín y Xalostoc. La gráfica 2 muestra la transformación de logaritmo natural de la serie de ozono, ésta se hizo para ver la diferencia en la varianza de la serie de ozono antes y después de la transformación logarítmica.

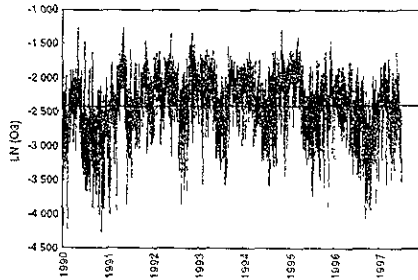
Gráfica 1 Serie de Tiempo del Ozono

Máximos diarios de Ozono en la Zona Noreste



Gráfica 2 Transformación de LN de la serie de ozono

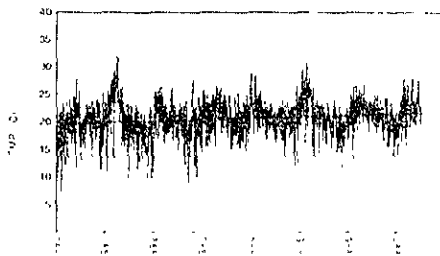
LN de los máximos diarios de Ozono en la Zona Noreste



En la gráfica 1 se observa una gran dispersión de los valores, los máximos diarios de ozono presentan un comportamiento estacional con menores valores alrededor del verano y mayores al final del invierno; en la gráfica 2 se ve que la transformación logarítmica no mejora la varianza de los datos.

En la gráfica 3 se muestra el comportamiento de la temperatura correspondiente a los máximos de ozono en esta misma zona, estos valores muestran una mayor correlación con las concentraciones de ozono que las temperaturas máximas del día, como se aplicó en el caso del análisis de las condiciones de New Jersey en el artículo original.

Gráfica 3 Serie de Tiempo de la Temperatura
Temperatura correspondiente a los máximos diarios de Ozono en la Zona Noreste

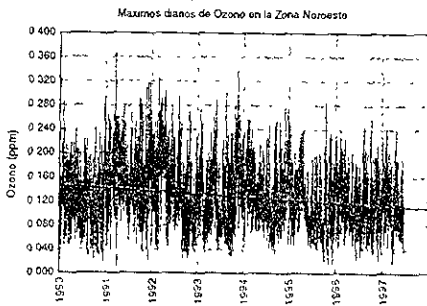


La temperatura muestra un comportamiento estacional similar al del ozono, con una gran dispersión de los valores.

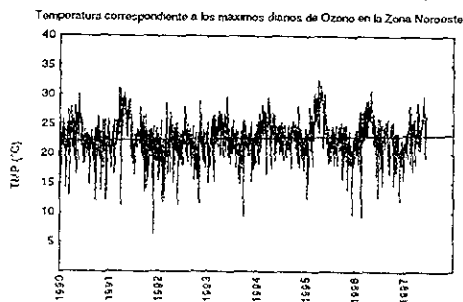
Como las transformaciones no mejoran la varianza, en lo sucesivo sólo se muestran las gráficas de las concentraciones del ozono, y de la temperatura para cada una de las zonas restantes de la ZMCM.

Las gráficas 4 y 5 muestran el comportamiento del ozono y temperatura en la Zona Noroeste, considerando las estaciones Tlanepantla y ENEP-Acatlán. Se puede observar que el ozono y la temperatura presentan tendencias contrarias.

Gráfica 4 Serie de Tiempo del Ozono

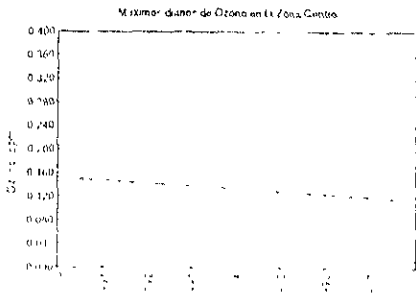


Gráfica 5. Serie de Tiempo de la Temperatura

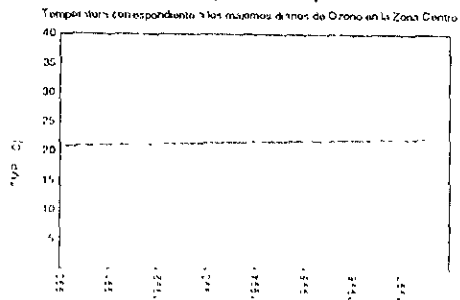


En las gráficas 6 y 7, tenemos el comportamiento de las series de ozono y temperatura para los promedios de valores máximos de ozono en las estaciones Merced y Hangares, que se encuentran en la Zona Centro; el patrón de tendencias se mantiene siendo decreciente en el caso del ozono y creciente en la temperatura.

Gráfica 6 Serie de Tiempo de Ozono

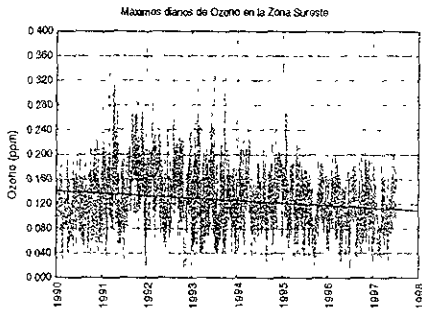


Gráfica 7 Serie de Tiempo de la Temperatura

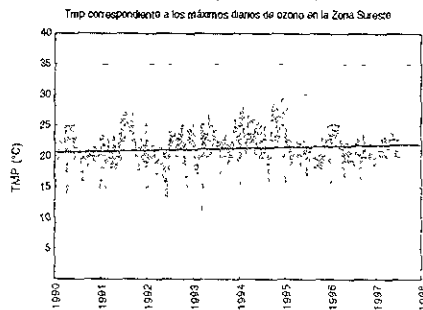


Las gráficas 8 y 9, representan la tendencia a través del tiempo del ozono y la temperatura en la Zona Sureste, sólo se consideró la estación Cerro de la Estrella, porque era la única estación de ésta zona que contaba con la información requerida.

Gráfica 8 Serie de Tiempo de Ozono

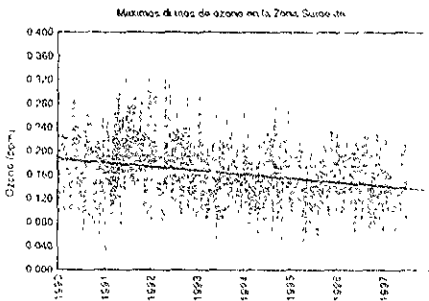


Gráfica 9 Serie de Tiempo de la Temperatura

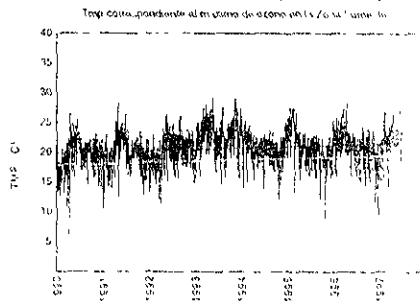


Finalmente las gráficas 10 y 11, muestran la variación del ozono y la temperatura en la Zona Suroeste, para la cual se consideraron los promedios de valores máximos de las estaciones Pedregal y Plateros.

Gráfica 10 Serie de Tiempo del Ozono



Gráfica 11 Serie de Tiempo de la Temperatura



Debe hacerse notar que las tendencias de las concentraciones de ozono correspondientes a cuatro de las cinco zonas son decrecientes a pesar de que la temperatura muestra una tendencia creciente, consistente en las cinco zonas

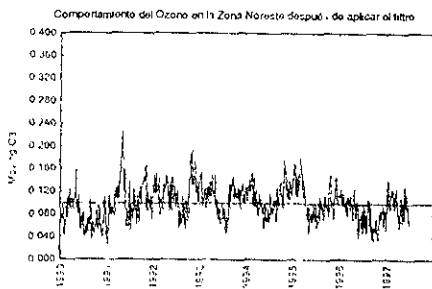
8.2 Determinación del filtro adecuado para cada zona

Para cada serie el filtro se estableció utilizando promedios móviles cuya longitud y número de iteraciones se adecuaron hasta obtener como resultado una nueva serie de tiempo sin fluctuaciones meteorológicas, es decir, se separa la parte determinística de la serie de tiempo.

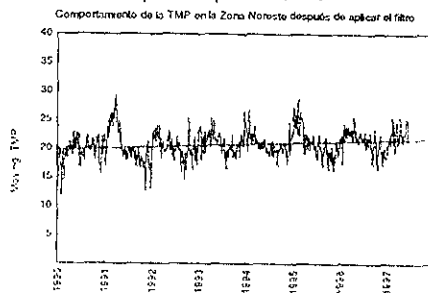
A éstas nuevas series de tiempo se les realiza nuevamente el análisis de regresión, obteniéndose los nuevos coeficientes de determinación y correlación, y entonces podemos observar si la dependencia aumenta al eliminar la parte estocástica de las series.

A continuación se presentan las gráficas de cada zona, después de aplicar el filtro.

Gráfica 12 Comportamiento de la serie de ozono después de aplicar el filtro



Gráfica 13 Comportamiento de la serie de tmp después de aplicar el filtro



Las gráficas 12 y 13 ilustran el comportamiento del ozono y de la temperatura en la Zona Noreste una vez que se les aplicó el filtro KZ.

En la gráfica 12 la tendencia de las concentraciones de la serie de ozono presenta un comportamiento casi constante a lo largo del periodo estudiado, y la gráfica 13 muestra una tendencia con pendiente positiva en el caso de la temperatura.

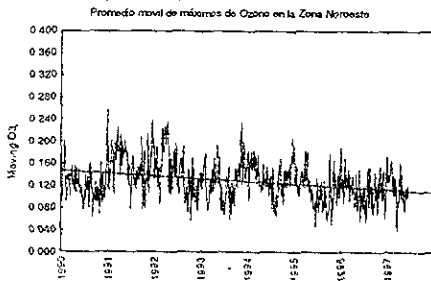
Debido a que la serie de tiempo del ozono y la de la temperatura no presentan el mismo comportamiento después de aplicar el filtro respectivo a cada serie, los coeficientes del análisis de regresión no aumentaron.

Los resultados obtenidos para éste caso en el análisis de regresión son los siguientes:

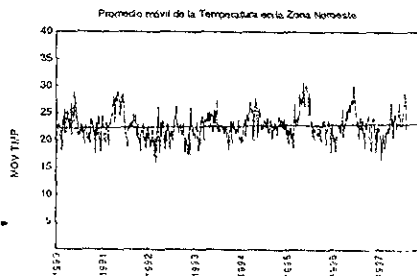
Resultados del análisis de regresión antes y después de aplicar el filtro a las series en la Zona Noreste		
	R	R ²
O ₃ y Tmp	0.2960	0.0876
O _{3z} (t) y T _{3z} (t)	0.2913	0.0848

La gráfica 14 ilustra el comportamiento del ozono en la Zona Noroeste después de aplicar el filtro a la serie de tiempo, de igual forma la gráfica 15 muestra el comportamiento de la temperatura una vez que se aplico el filtro a la serie de tiempo de ésta.

Gráfica 14 Comportamiento de la serie de ozono después de aplicar el filtro.



Gráfica 15 Comportamiento de la serie de tmp después de aplicar el filtro.



En la gráfica 14 se ve un comportamiento decreciente en la tendencia del ozono; por otra parte en la gráfica 15 el comportamiento de la temperatura muestra una tendencia creciente.

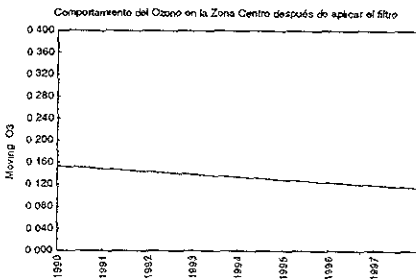
En éstas dos gráficas se observa que el comportamiento del ozono y de la temperatura no están relacionados, ya que mientras uno presentan una pendiente negativa, el otro presenta pendiente positiva. En este caso el coeficiente de correlación disminuyó al aplicar el filtro tanto a la serie de tiempo de ozono, como a la de la temperatura.

Los resultados obtenidos para éste caso en el análisis de regresión son los siguientes:

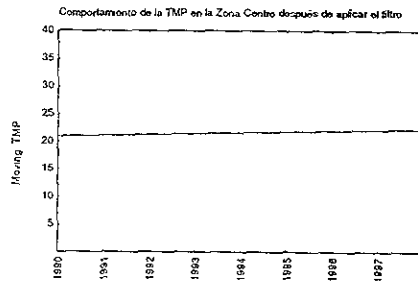
Resultados del análisis de regresión antes y después de aplicar el filtro a las series de la Zona Noroeste		
	R	R ²
O ₃ y Tmp	0.2866	0.0821
O _{3z} (t) y T _{3z} (t)	0.2256	0.0508

En el caso de la Zona Centro, las gráficas 16 y 17 muestran el comportamiento de las series de ozono y de temperatura una vez que se les ha aplicado el filtro adecuado.

Gráfica 16 Comportamiento de la serie de ozono después de aplicar el filtro



Gráfica 17 Comportamiento de la serie de tmp después de aplicar el filtro.



La gráfica 16 muestra después de aplicar el filtro, que la tendencia del ozono decrece; sin embargo, la figura 17 ilustra una tendencia creciente en la temperatura, lo cual muestra un comportamiento opuesto entre ambas variables.

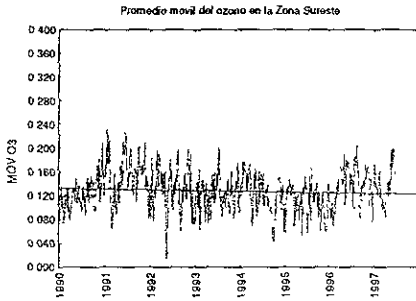
Del análisis de regresión efectuado para ésta zona se obtuvo los siguientes resultados:

Resultados del análisis de regresión antes y después de aplicar el filtro a las series en la Zona Centro		
	R	R ²
O ₃ y Tmp	0.3293	0.1084
O _{3s} (t) y T _{3s} (t)	0.3034	0.0920

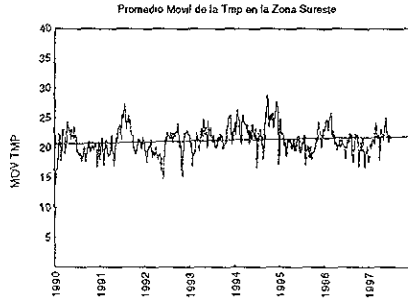
Los coeficientes obtenidos en la nueva regresión no presentan un incremento, lo cual era de esperarse, ya que las dos variables consideradas tienen un comportamiento diferente, mientras una presenta tendencia a disminuir, la otra muestra tendencia creciente.

La siguiente Zona es la Sureste, donde en la gráfica 18 se puede ver que la tendencia del ozono es decreciente, y contrario a ésta la gráfica 19 muestra que la tendencia de la temperatura es creciente.

Gráfica 18 Comportamiento de la serie de ozono después de aplicar el filtro



Gráfica 19 Comportamiento de la serie de tmp después de aplicar el filtro.



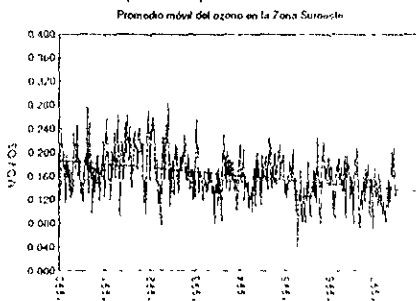
Para este caso los resultados del análisis de regresión son los siguientes:

Resultados del análisis de regresión antes y después de aplicar el filtro a las series en la Zona Sureste		
	R	R ²
O ₃ y Tmp	0.2787	0.0777
O _{3a} (t) y T _{3a} (t)	0.2091	0.0437

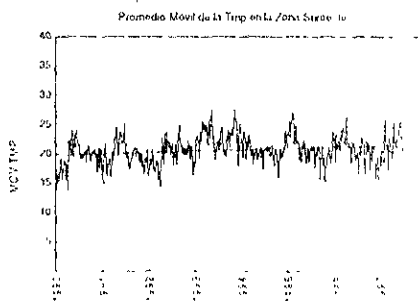
En éste caso se puede ver que ambos coeficientes disminuyeron, lo cual se debe a la diferencia entre la tendencia del ozono y de la temperatura, después de aplicarles el filtro.

Finalmente para la Zona Suroeste, la gráfica 20 presenta una tendencia decreciente del ozono, y en la gráfica 21 la temperatura presenta una tendencia creciente.

Gráfica 20 Comportamiento de la serie de ozono después de aplicar el filtro.



Gráfica 21 Comportamiento de la serie de tmp después de aplicar el filtro



Para ésta zona los coeficientes obtenidos son:

Resultados del análisis de regresión antes y después de aplicar el filtro a las series en la Zona Suroeste		
	R	R ²
O ₃ y Tmp	0.2548	0.0649
O _{kz} (t) y T _{kz} (t)	0.1667	0.0277

En los casos anteriores correspondientes a las cinco zonas del Distrito Federal se hizo el análisis de regresión de las nuevas series filtradas, en este análisis se obtienen los nuevos coeficientes de correlación (R) y de determinación (R²).

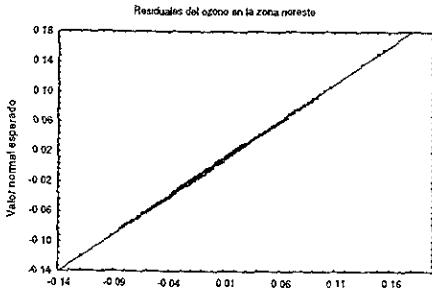
Contrario a lo que se esperaba, los coeficientes de correlación y determinación en lugar de aumentar después de aplicar el filtro, como lo planteaba el artículo¹⁸, disminuyeron, lo cual indica que en la ZMCM las concentraciones de ozono no dependen significativamente de variables meteorológicas, sino que hay otros factores que influyen de manera más determinante en la variación de las concentraciones de ozono en la troposfera.

Después de obtener la serie filtrada, se puede obtener la parte estocástica de las series, esta se representa de la siguiente forma $\{O(t) - O_{kz}(t)\} = W(t)$ en el caso del ozono y $\{T(t) - T_{kz}(t)\} = W(t)$ en el caso de la temperatura, donde $W(t)$ es la parte estocástica en ambas series de tiempo, y esta debe seguir un comportamiento de ruido blanco.

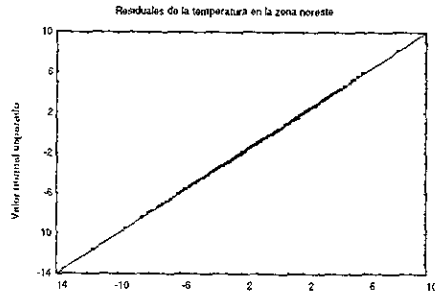
Las siguientes gráficas ilustran que efectivamente en las cinco zonas analizadas, los residuales tanto de ozono como de temperatura se distribuyen como una normal.

La gráfica 22 muestra el comportamiento de los residuales del ozono, y la gráfica 23 presenta el comportamiento de los residuales de la temperatura, ambos casos en la zona noreste.

Gráfica 22. Ajuste a la normal (O_3).



Gráfica 23. Ajuste a la normal (Tmp)

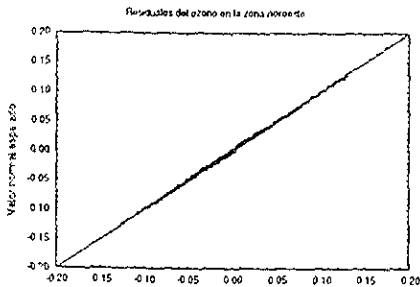


La gráfica 24 ilustra los residuales de ozono en la zona noroeste, y la gráfica 25 muestra los residuales de la temperatura.

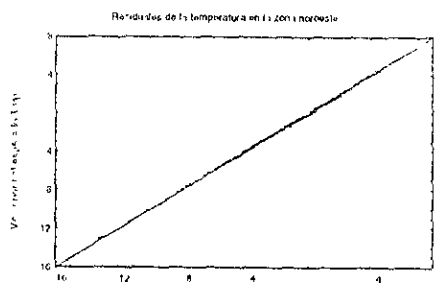
Las gráficas 26 y 27, ilustran los residuales de ozono y temperatura respectivamente, en la zona centro.

De igual manera, para la zona sureste, las gráficas 28 y 29 muestran que los residuales de ozono y temperatura siguen un comportamiento de ruido blanco. Y finalmente para la zona suroeste, las gráficas 30 y 31 muestran que los residuales se comportan como ruido blanco.

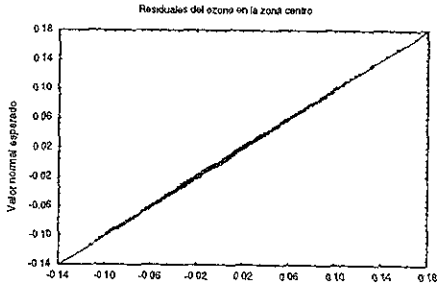
Gráfica 24. Ajuste a la normal (O_3).



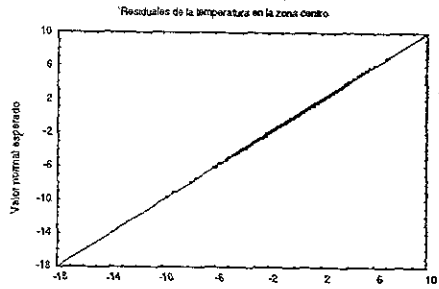
Gráfica 25. Ajuste a la normal (Tmp)



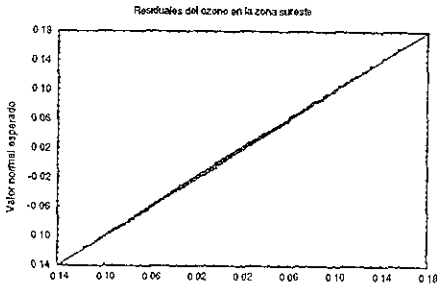
Gráfica 26 Ajuste a la normal (O_3).



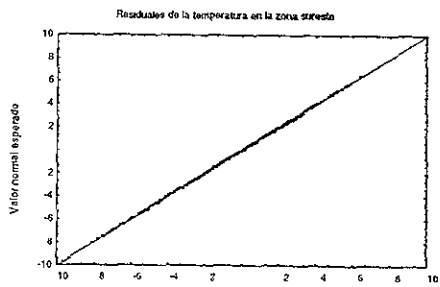
Gráfica 27 Ajuste a la normal (Tmp).



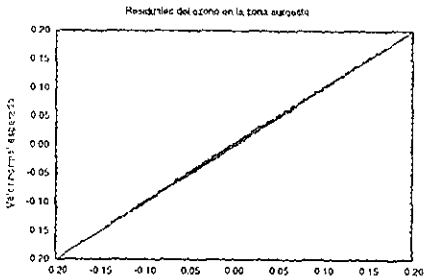
Gráfica 28. Ajuste a la normal (O_3).



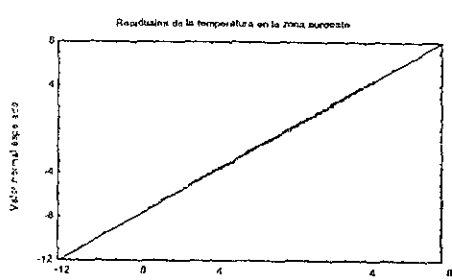
Gráfica 29. Ajuste a la normal (Tmp).



Gráfica 30 Ajuste a la normal (O_3)



Gráfica 31 Ajuste a la normal (Tmp)



CAPITULO 9

CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos después de aplicar el filtro Kolmogorov-Zurbenko, podemos decir que la tendencia real del ozono ha disminuido de 1990 a 1997, ya que en las cinco zonas de la ZMCM muestran una pendiente negativa, principalmente en la zona suroeste, lo cual de alguna manera implica que las medidas adoptadas e implementadas por las autoridades han sido efectivas, ya que las concentraciones de ozono han disminuido a lo largo de este periodo, aunque no se han alcanzado niveles por debajo de la norma; contrario al comportamiento del ozono la temperatura en las cinco zonas presentó una tendencia creciente.

Aplique diferentes filtros para ver cual era el adecuado a cada zona, sin embargo finalmente opté por considerar el mismo filtro para las cinco zonas, ya que al probar varios filtros obtenía siempre una disminución de los coeficientes de correlación y determinación.

Del análisis de residuales comprobé que efectivamente estos se comportaban como ruido blanco, además de que mediante un análisis de regresión comprobé que la correlación de los residuales con sus variables es muy pobre, lo cual indica también que la temperatura no juega un papel determinante en el aumento de las concentraciones de ozono.

Por otra parte se observa que el problema de contaminación debido al ozono es local, ya que cada zona muestra diferentes resultados, contrario a lo que se esperaba, el aumento en las concentraciones de ozono no se debe en su totalidad a la influencia de las condiciones meteorológicas, esto basándose en los coeficientes de correlación obtenidos.

Se utilizó el software Statistica para hacer los análisis de estadística básica, cuyos resultados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1.

Zona	Estaciones	O ₃ y Tmp	O _{kz} (t) y T _{kz} (t)	Filtro
NE	SAG XAL	R=0.2960 R ² =0.0876	R=0.2913 R ² =0.0848	KZ(5.3)
NO	TLA EAC	R=0.2866 R ² =0.0821	R=0.2256 R ² =0.0508	KZ(5.3)
CE	MER HAN	R=0.3293 R ² =0.1084	R=0.3034 R ² =0.0920	KZ(5.3)
SE	CÉS	R=0.2787 R ² =0.0777	R=0.2091 R ² =0.0437	KZ(5.3)
SO	PED PLA	R=0.2548 R ² =0.0649	R=0.1667 R ² =0.0277	KZ(5.3)

A pesar de que el coeficiente de determinación no presenta un incremento al aplicar el filtro, se cumplió con el planteamiento del modelo empleado para explicar el comportamiento real del ozono sin la influencia de las condiciones meteorológicas.

Lo más importante de este análisis es darse cuenta de que las medidas que se han estado llevando a cabo para combatir la contaminación han sido buenas, más no la solución definitiva, ya que el problema de la contaminación, en este caso del aire, no es un tema fácil de estudiar y de solucionar; obviamente estos resultados se basan en un modelo que permite explicar las variaciones temporales y espaciales del ozono lo más cercano posible a la realidad, y sirve de pauta para evaluar si ha habido cambios en el comportamiento del contaminante ozono.

BIBLIOGRAFIA

1. UNAM, Facultad de Química, PIDI, "La Química en la Sociedad", UNAM, México (1994).
2. Wark & Warner, "Contaminación del Aire, Origen y Control", Ed. Limusa, México-España-Venezuela-Colombia, México (1994).
3. John H. Seinfeld, "Air Pollution, Physical and Chemical Fundamentals", Mc Graw Hill, New York (1975).
4. Raymond E. Kirk y Othmer, "Enciclopedia de Tecnología Química", primera Edición en Español, UTEHA, México, (1961).
5. F. Sherwood Rowland, "El Agotamiento del Ozono", CIENCIA, Revista de la Academia Mexicana de las Ciencias, Vol. 48, No.1, México, (marzo 1997).
6. David H. Volman, George S. Hammond, Klaus Gollnick, "Advances in Photochemistry", Vol. 15, John Wiley & Sons, Inc. (1990).
7. B.J. Finlayson-Pitts & J.N. Pitts Jr, "Atmospheric Chemistry", John Wiley, New York (1986).
8. Mc Donnell W.F., Chapman R.S., Leogh M.W., et al., "Respiratory responses of vigorous exercise children to 0.12 ppm ozone exposure", Am. Rev. Respir. Dis. (1992).
9. Lippmann Morton, "Health Effects of Ozone: A Critical Review", Environmental Science and Technology, Vol 25, No. 12 (1991).
10. Lippmann Morton, "Ozone in Environmental Toxicants, Human exposures and their health effects", New York:Van Nostrand Reinhold (1992).
11. Namihira D., Strobe G.L., Helms R.W., et al., "A study of respirometry in children from Mexico City, Pediatric Pulmonol" (1986).
12. Castillos M., Gold D.R., Dockery, et al, "Effects of ambient ozone on respiratory function and symptoms in Mexico City schoolchildren", Am. Rev. Respir. Dis. (1992).

13. Comisión Metropolitana para la Prevención y Control de la Contaminación Ambiental en el Valle de México, "La Contaminación Atmosférica en el Valle de México, Acciones para su Control 1988-1994".
14. Wei William S.W., "Time Series Analysis, Univariate and Multivariate Methods", Addison Wesley Publishing Company, United States of America (1990).
15. Chatfield C., "Time Series", Jonh Wiley & Sons, INC, (1976).
16. Departamento del Distrito Federal, Gobierno del Estado de México, Secretaria de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca, Secretaria de Salud, "Programa para Mejorar la Calidad del Aire en el Valle de México 1995-2000", México (1996).
17. S.T.Rao, G.Sistla, R. Henry, "Statistical analysis of trends in urban ozone air quality", J. Air & Waste Management Association, 42:1204 (1992).
18. S.T.Rao, I.G.Zurbenko, "Detecting and Tracking Changes in Ozone Air Quality", J. Air & Waste Management Association, 38:1089 (1994).
19. S.T.Rao, "Prepared Discussion: Ozone air quality methods", JAPCA, 38:1129 (1998).
20. Korsog, P.E., Wolff, G.T., "An examination of urban ozone trends in the northeastern U.S. (1973-1983) using a robust statistical method", Atmos. Environ. 25B:47 (1991).
21. Cox W.M. & Chu S.H., "Meteorologically Analysis of Trends in Ozone Air Quality", J. Air & Waste Management Association 42:1204-1211 (1993).
22. Cox W.M. & Chu S.H., "Meteorologically Adjusted Ozone Trends in Urban Areas: A Probabilistic Approach", Atmos. Environ. 27:425-434 (1993).
23. Alan S. Wingrove, Robert L. Caret, "Química Orgánica", Ed. Harla, México (1984).
24. Luna Santos F., Peráz Barnés J., "Medición de concentraciones de ozono en la Atmósfera baja en el sur de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México". Tesis de Licenciatura, Facultad de Química-UNAM.

25. J.E., Ruíz M. E., Sosa G.E., García I., Rodríguez, "Diseño óptimo de una Red de Monitoreo de Hidrocarburos Aromáticos", Universidad de Guanajuato y Centro de Investigación en Matemáticas, Gerencia de Energéticos y Química Ambiental del I.M.P., (septiembre 1993).
26. Paul G. Hoel, "Estadística Elemental", Ed. C.E.C.S.A., México (1976).
27. William Menden Hall, Dennis D. Wackerly & Richard L. Scheaffer, "Estadística Matemática con Aplicaciones", Grupo Editorial Iberoamérica, 2ª Edición, México (1994).
28. Damodar N. Gujarati, "Econometría", Mc Graw Hill, México, D.F. (1995).
29. Base de Datos de la Red Automática de Monitoreo Atmosférico (RAMA).
30. Instituto Mexicano del Petróleo (I.M.P.), página de internet.
31. Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca (SEMARNAP), página de internet.
32. Diario Oficial de la Federación.
33. Instituto Nacional de Ecología (INE), página de internet.
34. Environmental Protection Agency (EPA), página de internet.
35. Ruíz M.E., Vega E., "Formación de Ozono y Reactividad de la Atmósfera en la Ciudad de México", Educación Química, (completar).
36. Versilind P. Aarne, "Environmental Engineering", 2nd Edition Batterworths (1988).
37. Colin Baird, "Environmental Chemistry", W.H. Freeman and Company, New York (1995).
38. Turco Richard P., "Earth under siege: from air pollution to global change", Oxford University Press, Oxford, New York (1997).