

00550



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
CIENCIAS QUÍMICAS**

**ANÁLISIS DE CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS DE LA CIUDAD DE MÉXICO Y DEL
PARQUE NACIONAL PICO DE ORIZABA**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

ING. CLAUDIA MÁRQUEZ ESTRADA



TUTOR: DRA. TELMA CASTRO R.

AÑO: 2004



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

AGRADECIMIENTOS:

A la Dra. Telma G. Castro R. por toda su enseñanza, apoyo, paciencia y confianza.

A la Dra. Mireya Moya por el apoyo en el análisis de resultados de este trabajo, así como por su apoyo incondicional.

Al Dr. Darrel Baungardner y la Dra. Graciela Raga por sus sugerencias académicas durante el desarrollo de este trabajo.

Al Maestro en Ingeniería Armando Báez, a la Química María del Carmen Torres y al Dr. Hugo Padilla por el análisis químico por cromatografía líquida (HPLC).

A la Maestra Gabriela Gómez Rodríguez y a Gonzalo Valdez Madero por proporcionar las imágenes del satélite AVHRR para este trabajo.

A Carlos Contrera y Rosa Ma. Ayala por su apoyo en el equipo de cómputo durante el desarrollo de este trabajo.

Al CONACyT por el apoyo con la Beca – Credito Total para llevar a cabo los estudios de Posgrado.

Al Centro de Ciencias de la Atmósfera (CCA) de la UNAM por el apoyo y las instalaciones para el desarrollo de este trabajo.

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Claudia Márquez

Estrada

FECHA: 07 de Mayo de 2004

FIRMA: 

Gracias a **Dios** por la maravillosa oportunidad de la vida, por todas y cada una de las cosas que me ha dado en el transcurso de este hermoso viaje.

Gracias a **mis Papás**, por su amor, apoyo, comprensión, paciencia, regaños y todo lo que me ha hecho madurar y aprender cada día de mi vida.

Gracias a mis hermanos **José Manuel** y **Javier**, por todas y cada una de sus contribuciones y consejos que me han servido en demasía en mi vida, por estar siempre que los he necesitado y por su apoyo incondicional.

Gracias a **J. César** por enseñarme el significado del amor, por su apoyo y paciencia, por todas y cada una de las cosas que hemos compartido y que nos faltan por compartir juntos.

Gracias a todos **mis amigos** de la UNAM, de la UPIBI-IPN, del CENICA, de toda la vida y a la gente que siempre ha creído en mí y me ha apoyado.

Gracias a todos **mis profesores** y aquellos que me enseñaron, motivaron y guiaron durante mi estancia en la maestría.

¡GOYA! ¡GOYA!

¡CACHUN, CACHUN, RA, RA!

¡CACHUN, CACHUN, RA, RA!

¡GOYA!

¡¡UNIVERSIDAD!!

INDICE

Resumen	
Abstract	
Capítulo 1. Introducción	1
1.1 Contaminación atmosférica de una mega ciudad: caso Ciudad de México	2
1.2 Parque Nacional, Pico de Orizaba	4
1.3 Antecedentes y justificación	6
1.4 Motivación y objetivos	10
Capítulo 2. Propiedades físicas y químicas de los contaminantes atmosféricos	11
2.1 Reacciones químicas de los gases	11
2.1.1 Monóxido de carbono	12
2.1.2 Dióxido de azufre	13
2.1.3 Óxidos de nitrógeno	14
2.1.4 Ozono	15
2.2 Aerosoles en la atmósfera	17
2.2.1 Propiedades químicas y físicas de los aerosoles	17
Capítulo 3. Desarrollo Experimental	22
3.1 Sitios de muestreo	22
3.2 Determinación de gases y parámetros meteorológicos	24
3.3 Determinación de partículas	25
3.3.1 Análisis gravimétrico	27
3.3.2 Análisis químico	28
3.3.3 Propiedades ópticas	32
3.4 Determinación de radiación	36
3.5 Análisis de errores	36
3.5.1 Análisis gravimétrico	37
3.5.2 Análisis de iones	37
3.5.3 Análisis de carbono (EGA)	37
3.6 Modelo de trayectorias	39
3.7 Programa IMPROVE	41

Capítulo 4. Resultados y análisis	44
4.1 Gases y meteorología	44
4.2 Composición química de las partículas	48
4.2.1 Validación de datos	61
4.3 Propiedades ópticas y radiación	63
4.4 Modelo de trayectorias	71
4.5 Comparación con el programa IMPROVE	76
Capítulo 5. Conclusiones y recomendaciones	80
Referencias	83
ANEXO 1	
ANEXO 2	

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Zona Metropolitana del Valle de México.	2
Figura 2. Sitio de Muestreo de la zona urbana localizado en el CCA en Ciudad Universitaria.	23
Figura 3. Sitio de Muestreo de la zona rural ubicado en Puerto Nacional.	24
Figura 4. Impactor de cascada, MOUDI.	25
Figura 5. Curvas de eficiencia de colección de las partículas.	26
Figura 6. Diagrama de una etapa típica del MOUDI.	26
Figura 7. Esquema del sistema del EGA.	28
Figura 8. Termograma característico de $[\text{CO}_2]$ vs T.	29
Figura 9. Esquema de sistema del cromatógrafo.	31
Figura 10. Esquema de funcionamiento del PSAP.	32
Figura 11. Esquema de funcionamiento del nefelómetro.	34
Figura 12. Fotómetro solar: <i>CIMEL CE 318-1</i> .	35
Figura 13. Series de tiempo del O_3 , NO_x , CO y SO_2 en Santa Ursula.	44
Figura 14. Series de tiempo del O_3 , NO_x , CO y SO_2 en Puerto Nacional.	46
Figura 15. Distribución de los iones por tamaño de partícula en Ciudad Universitaria.	49
Figura 16. Distribución de carbono por tamaño de partícula, Ciudad Universitaria.	50
Figura 17. Distribución de los iones por tamaño de partícula, Puerto Nacional.	53
Figura 18. Distribución de carbono por tamaño de partícula, Puerto Nacional.	54
Figura 19. Comparación másica de partículas entre CU y PN.	55
Figura 20. Balance iónico en CU y PN.	61
Figura 21. Validación de datos, incluyen todas las especies en ambos sitios.	62
Figura 22. Validación de datos, relaciones $\text{PM}_{1.8}$ y $\text{PM}_{10-1.8}$.	62
Figura 23. Series de tiempo para σ_a , σ_s , temperatura y radiación global, Ciudad Universitaria.	63
Figura 24. Series de tiempo del σ_a , σ_s , temperatura y radiación global, Puerto Nacional.	65

Figura 25. Espesor óptico (τ) en Ciudad Universitaria y Puerto Nacional.	66
Figura 26. Trayectorias de los días Julianos 51 y 52.	72
Figura 27. Imagen del sensor AVHRR que muestra la nula actividad del volcán Popocatepetl, 20 de febrero de 2001.	74
Figura 28. Composición de las partículas, programa IMPROVE, PN y CU.	76
Figura 29. Propiedades ópticas de las partículas, programa IMPROVE, PN y CU.	77

INDICE DE CUADROS

Cuadro 1. Áreas Naturales Protegidas de México al 2003.	4
Cuadro 2. Instrumentos y sus características.	24
Cuadro 3. Fuentes de error en el análisis gravimétrico.	37
Cuadro 4. Fuentes de error en el análisis de iones.	37
Cuadro 5. Fuentes de error en el análisis del EGA.	38
Cuadro 6. Promedios y máximos de las concentraciones ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) de componentes químicos de las partículas en Ciudad Universitaria.	48
Cuadro 7. Promedios y máximos de las concentraciones ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) de componentes químicos de las partículas en Puerto Nacional.	52
Cuadro 8. Distribución de la masa total de partículas en distintos trabajos.	56
Cuadro 9. Relaciones CN/CT, COrg/CN, COrg/CT, K^+/CN y $\text{SO}_4^{2-}/\text{CN}$ de las partículas.	59
Cuadro 10. Parámetros ópticos en Ciudad Universitaria.	68
Cuadro 11. Parámetros ópticos en Puerto Nacional.	68
Cuadro 12. Propiedades ópticas de los aerosoles, distintos casos de estudio.	69
Cuadro 13. Bandas o canales del sensor AVHRR.	73
Cuadro 14. Comparación de especies químicas y propiedades ópticas.	78

RESUMEN

La calidad del aire en ciudades y en zonas rurales es el resultado de una interacción compleja entre condiciones naturales y actividades antropogénicas. La contaminación del aire en grandes ciudades es un serio problema ambiental por sus efectos en la salud y el clima tanto local como regional. Por otro lado, la contaminación en zonas rurales, principalmente en áreas naturales protegidas, empieza a tomar importancia ya que tienen una contribución como fuente de contaminantes naturales, además de ser considerados como "pulmones" de los ecosistemas.

El presente trabajo es el inicio de un área de investigación poco estudiada en nuestro país referente a la contaminación atmosférica en parques nacionales. El objetivo de este estudio es realizar una comparación del comportamiento de los contaminantes atmosféricos generados en una zona rural (parque nacional Pico de Orizaba) y una urbana (Ciudad de México), estudiando las propiedades físicas y químicas de gases y partículas, así como su impacto en la visibilidad.

Se llevo a cabo una campaña de mediciones, en ambos sitios, de gases (CO, NO_x, O₃ y SO₂), partículas (coeficientes de absorción y dispersión, tamaño, contenido de carbono, iones), radiación (global, directa y difusa), temperatura, humedad relativa, velocidad y dirección del viento; para así establecer si existe una posible influencia de contaminación atmosférica de una zona urbana en una área natural protegida.

Uno de los resultados importantes en este estudio es que la zona rural (parque nacional Pico de Orizaba) se ve impactada por actividades antropogénicas, tales como, la quema de combustibles fósiles.

ABSTRACT

Air quality in cities and rural areas is the result of a complex interaction between natural conditions and anthropogenic activities. The air pollution in megacities constitutes a very serious environmental problem for its adverse effects on public health and local and regional climate. In the other hand the pollution in rural areas, mainly in protected natural areas, begins to play an important role due to its contribution as a source of natural pollutants, besides of be considered as "lungs" of ecosystems.

This work is the beginning of a research area which has been not yet deeply studied in our country related to the atmospheric pollution in national parks. The objective of this study was to carry out a comparison between the behavior of the atmospheric pollutants generated in a rural area (Pico de Orizaba National Park) and an urban one (Mexico City), through the research of physical and chemical properties of gases and particles, as well as its impact on visibility.

A field campaign was carried out in both sites. Gases (CO, NO_x, O₃ and SO₂), particles (absorption and scattering coefficients, size, content of carbon, ions), radiation fields (global, direct and diffuse), temperature, relative humidity, wind speed and direction were measured to determine a potential influence of atmospheric urban pollution over a protected natural area.

One of the most important results in this study shows that the rural area (Pico de Orizaba National Park) is impacted by anthropogenic activities from the urban area, such as, fossil fuel combustion.

CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN

La calidad del aire en ciudades y en zonas rurales es el resultado de una interacción compleja entre condiciones naturales y actividades antropogénicas. La contaminación del aire en grandes ciudades es un serio problema ambiental por sus efectos nocivos en la salud y el clima tanto local como regional.

Cuando las actividades urbanas se consideran colectivamente, tienen un impacto negativo en varias escalas del medio ambiente. Por ejemplo, el aumento de la contaminación del aire causada por emisiones de gases y partículas, el incremento de gases de invernadero (originados principalmente por la quema de combustibles fósiles) y el efecto nocivo de los aerosoles en la salud y el deterioro de la visibilidad a nivel global. Por lo anterior la contaminación en zonas urbanas se reconoce como un problema crítico en los aspectos de desarrollo local y regional, así como de cambio climático; mientras que la contaminación en zonas rurales, principalmente en áreas naturales protegidas, empieza a tomar importancia ya que tienen una contribución como fuente de contaminantes naturales, además de ser considerados como “pulmones” de los ecosistemas.

Un factor importante que debe considerarse es la distribución geográfica de ciudades donde se originan grandes emisiones de contaminantes a la atmósfera. Las emisiones desde ciudades localizadas en las regiones tropicales y subtropicales afectan en diferente forma el balance de radiación debido principalmente a insolación, nubosidad e interacción de la capa de mezcla con la troposfera libre, lo que permite un transporte y un posible intercambio de contaminantes atmosféricos de una región a otra.

1.1 Contaminación atmosférica de una mega ciudad: caso Ciudad de México.

La Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM) está conformada por 16 delegaciones del Distrito Federal y 18 municipios conurbanos del Estado de México (Figura 1). Esta área se sitúa en el sistema de coordenadas geográficas entre 19°03' y 19°54' latitud norte, 98°38' y 99°31' longitud oeste. Abarca una superficie de 3,540 km² y tiene una población aproximada de 18 millones de habitantes (*Secretaría del Medio Ambiente del Gobierno del D.F., 2002*).

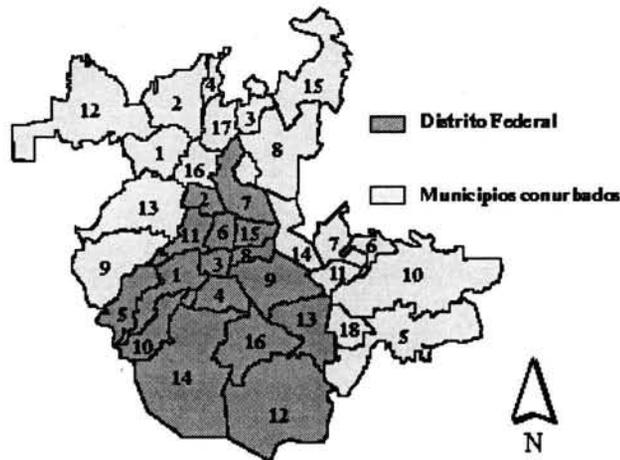


Figura 1. Zona Metropolitana del Valle de México.

La ZMVM se sitúa a una altura promedio de 2,240 msnm; está rodeada por montañas que constituyen una barrera física natural para la circulación del viento, y algunas veces impide la dispersión del aire contaminado fuera de la zona. Dentro del valle se encuentran sierras bajas y cerros aislados, así como terrenos semiplanos en los exlagos de Texcoco, Xochimilco y Chalco. La altitud de la ZMVM provoca que los sistemas de combustión interna operen deficientemente y contaminen, debido a que hay 23% menos de oxígeno que a nivel del mar y además dada su latitud recibe una abundante radiación solar que favorece la formación de contaminantes fotoquímicos (*Secretaría del Medio Ambiente del Gobierno del D.F., 2002*). Dicha radiación solar incidente se ve modificada por los contaminantes contenidos en la atmósfera del valle, compensando de esta manera, la mayor radiación que podría recibirse.

También por la posición latitudinal del territorio nacional y su orografía, el país se ve afectado por masas de aire frías durante la etapa invernal y de tipo tropical en la etapa del verano, las cuales afectan directamente al valle de México. Así, el clima de tipo frío está determinado por sistemas meteorológicos que provienen desde la parte norte del continente y el clima de tipo cálido es determinado por la afluencia de aire tropical, normalmente húmedo, proveniente del Pacífico, Mar Caribe y del Golfo de México. Como resultado de esto, se definen dos épocas climáticas: la época de "lluvias" de junio a octubre, caracterizada por aire marítimo tropical con alto contenido de humedad y la época de "secas" de noviembre a mayo, que se identifica con humedad relativa baja, de tipo polar continental. El valle de México también está sujeto a la influencia de sistemas anticiclónicos, generados en el Golfo de México y en el océano Pacífico, que ocasionan una gran estabilidad atmosférica, inhibiendo el mezclado vertical del aire. En invierno se presentan con mayor frecuencia inversiones térmicas, que provocan el estancamiento de los contaminantes (*Secretaría del Medio Ambiente del Gobierno del D.F., 2001*).

Para sostener la actividad económica que se desarrolla en la ZMVM, es necesario el uso de combustibles fósiles, cerca de 44 millones de litros se queman en un día, 40% de éstos son gasolinas, 40% gas natural y gas LP, y 10% diesel. El consumo de estos volúmenes de combustible genera 2.7 millones de toneladas de contaminantes al año, los cuales son emitidos a la atmósfera y repercuten en la calidad del aire. El 84.2% de estas emisiones corresponde al sector transporte (3.45 millones de vehículos), 11.7% al sector servicios (170 mil servicios) y solo 3% a la industria (35 mil industrias) (*Secretaría del Medio Ambiente del Gobierno del D.F., 2001*). Adicionalmente, la conversión de suelo forestal a suelo de uso agrícola, industrial, habitacional y comercial ha incidido en la transformación del entorno ecológico.

Un elemento a considerar en el estudio de la atmósfera en la ZMVM, es la presencia del volcán Popocatepetl, a 72 Km. del centro de la ciudad, el cual se encuentra activo, ya que es una importante fuente de contaminantes atmosféricos que contribuyen a la contaminación de la ZMVM y sus alrededores (*Raga et al., 1999, Moya et al, 2003*).

1.2 Parque Nacional, Pico de Orizaba.

Nuestro país, junto con otro reducido número de naciones encierra más del 50% de toda la riqueza biótica del planeta. La vegetación natural se ha desarrollado en México a través de selvas, bosques y desiertos. Debido al efecto de cambios inadecuados y no controlados en el uso del suelo, la deforestación es la principal causa de destrucción del hábitat. La alteración drástica de las condiciones naturales provoca la pérdida de biodiversidad.

Para la conservación y protección de la biodiversidad y de los recursos naturales de nuestro país, se tienen como elemento clave las áreas naturales protegidas (ÁNP). En el artículo 3° de la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente (SEMARNAT, 2000), las ÁNP son *"zonas del territorio nacional y aquellas sobre las que la nación ejerce su soberanía y jurisdicción, en las que los ambientes originales no han sido significativamente alterados por la actividad del ser humano o que requieren ser preservadas y restauradas"*. Se consideran ÁNP las siguientes categorías: reservas de la biosfera, parques nacionales, monumentos naturales, áreas de protección de los recursos naturales, áreas de protección de flora y fauna, santuarios, parques y reservas estatales, y zonas de preservación ecológica de los centros de población. El gobierno federal centra su atención en las seis primeras, dejando las dos últimas para la gestión del gobierno estatal y municipal. El país cuenta actualmente con 148 ÁNP de competencia federal, cuya superficie total asciende a 17.3 millones de hectáreas, tanto terrestres como marinas (<http://www.conanp.gob.mx>) (ver Cuadro 1).

Cuadro 1. Áreas naturales protegidas de México al 2003.

Categoría	N° de áreas	Superficie en Ha.
Reserva de la biosfera	34	10'479,534
Parque nacional	65	1'397,163
Monumento nacional	4	14,093
Área de protección de recursos naturales	2	39,724
Área de protección de flora y fauna	26	5'371,930
Santuarios	17	689
Total	148	17'303,133

El mayor número de ÁNP decretadas (65) es de parques nacionales, sin embargo éstos solo cubren el 11% de la superficie protegida. Dentro de esta categoría hay grandes diferencias, desde áreas bien conservadas en las que se realizan labores de investigación y con acceso restringido a los visitantes, hasta áreas que se encuentran situadas dentro de zonas urbanas, que han perdido gran parte de su cubierta vegetal original y funcionan como centros de recreación. Los objetivos del gobierno respecto a parques nacionales son conservar áreas biogeográficas representativas a nivel nacional, de uno o más ecosistemas, importantes por su belleza escénica, valor científico, educativo, histórico o recreativo, por la existencia de flora y fauna de importancia nacional y por su aptitud al turismo (<http://www.conabio.gob.mx>). Adicionalmente las ÁNP generan diversos servicios ambientales tales como recarga de mantos acuíferos, captura de dióxido de carbono y partículas suspendidas.

El interés del presente trabajo se enfocó en el parque nacional Pico de Orizaba por ser un área natural protegida que pudiese tener un impacto de contaminación atmosférica de zonas urbanas como la Ciudad de México; el parque cuenta con una superficie de 19,750 hectáreas, abarcando parte de los estados de Puebla y Veracruz. Constituye el mayor macizo montañoso del país y fue definido como prioritario por considerarse como el contacto entre las zonas tropicales húmedas del este, templadas al norte y semiáridas al oeste. Asimismo, es importante por su gran diversidad de ecosistemas, al incluir ambientes semidesérticos y montañosos que van desde el límite latitudinal del bosque, al este y la zona semiárida poblano - veracruzana, al oeste, hasta las cimas del Cofre de Perote y el Pico de Orizaba. El tipo de vegetación predominante es el bosque de pino, aunque el bosque de oyamel, los ambientes de alta montaña y la vegetación propia de los ambientes de semidesierto de la cuenca de Oriental, poseen características de mayor unicidad (<http://www.conanp.gob.mx>). El volcán activo Pico de Orizaba en estado no eruptivo, emite de forma esporádica gases entre los que se encuentra el dióxido de azufre, sin embargo, la concentración emitida no es significativa (*Comunicación personal: Hugo Delgado, Instituto de Geofísica de la UNAM, 2003*); se localiza a 19°01' latitud norte y 97°16' longitud oeste, y se encuentra dentro del parque nacional; alcanza una altura de 5,675 msnm por lo que es la cima más alta del país.

El sitio de muestro de este trabajo fue el poblado Puerto Nacional (PN), municipio de Tlachichuca, Pue. (19°06`latitud norte, 97°19`longitud oeste, 3300 msnm). PN se encuentra dentro del parque nacional Pico de Orizaba, y cuenta con una población de 1700 habitantes (<http://www.inegi.gob.mx>). La principal actividad que se desarrolla es la agricultura (siembra de maíz, frijol, papa, manzana y aguacate); su clima se caracteriza por ser frío.

1.3 Antecedentes y justificación.

La contaminación atmosférica en la Ciudad de México ha sido un problema significativo desde hace más de una década debido al crecimiento de la población, la demanda de medios de transporte, industria, deforestación, erosión del suelo y la emisión de contaminantes primarios (gases y partículas); aunado a factores meteorológicos y topográficos. Por ello en los últimos años se han tomado medidas para mejorar el problema de calidad del aire desarrollando programas como el "Programa Integral para el Control de la Contaminación Atmosférica 1990-1994" (*SEMARNAP, 1991*), el cual tenía como objetivo reducir emisiones de plomo, dióxido de azufre (SO₂), partículas, hidrocarburos y óxidos de nitrógeno (NO_x); posteriormente con el "Programa para Mejorar la Calidad del Aire en el Valle de México 1995-2000" (*SEMARNAP, 1996*) se logra la reducción de los niveles de plomo y SO₂.

Actualmente se tiene el "Programa para Mejorar la Calidad del Aire de la Zona Metropolitana del Valle de México 2002-2010" (*Secretaría del Medio Ambiente del Gobierno del D.F., 2002*) entre sus objetivos se encuentra el proteger la salud de sus habitantes, reducir las concentraciones de ozono (O₃), las emisiones de partículas menores que 10 µm (PM₁₀), NO_x, compuestos orgánicos volátiles (COV's) e hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP's), así como el número de días que se excede la norma para O₃ y PM₁₀ en la Ciudad de México; adicionalmente a este programa se instaló en el 2003 la red de monitoreo de partículas PM_{2.5}, los datos generados por esta red permitirán conocer mejor el comportamiento de estas partículas. Aún cuando se han establecido estrategias de control para los contaminantes criterio, los niveles de O₃ y de PM₁₀, siguen siendo un problema grave.

En 1997 se desarrolla en la ZMVM el proyecto: Investigación Sobre Materia Particulada y Deterioro Atmosférico – Aerosol and Visibility Evaluation Research (IMADA-AVER) (Edgerton *et al.*, 1999), con el respaldo del Instituto Mexicano del Petróleo y con la participación de numerosos grupos de investigación de México y Estados Unidos. El objetivo principal de éste fue identificar la naturaleza y las causas de las altas concentraciones de partículas (PM_{10} y $PM_{2.5}$), de O_3 , así como, el deterioro de la visibilidad en la Ciudad de México y sus alrededores. Durante la campaña (febrero - marzo 1997) se realizaron observaciones meteorológicas y químicas en la ZMVM, las cuales se complementaron con mediciones de la RAMA (Red Automática de Monitoreo Atmosférico). Las estimaciones de las emisiones totales de partículas PM_{10} y $PM_{2.5}$ obtenidas en este proyecto alcanzan 7,032 ton/año y 4,568 ton/año respectivamente (Doran *et al.*, 1998). Debido a los factores meteorológicos es de esperar que cierta fracción pueda ser transportada fuera de la ZMVM y contribuya a la contaminación en zonas vecinas.

Dentro del mismo proyecto, *Fast y Zhog (1998)* realizaron simulaciones tridimensionales de los patrones meteorológicos en la cuenca de México con el modelo meteorológico de meso escala RAMS (Regional Atmospheric Modeling System), para tratar de entender los patrones de distribución de los contaminantes en la ciudad. Se utilizó un modelo Lagrangiano para simular la dispersión de las partículas, identificando varios procesos meteorológicos responsables del transporte de contaminantes en la zona; transporte horizontal, recirculación, convergencia cerca de la superficie, difusión vertical, y ventilación de montaña y cuenca. Tanto en las simulaciones como en las mediciones termodinámicas con radiosondeos, se observó que la capa de mezcla sobre la ciudad excede la altura de las montañas que la rodean ya que puede alcanzar hasta 3 Km. de altura (Salcido *et. al.*, 2003). Esto implica que la topografía en esa época del año no impide la salida de algunos contaminantes generados localmente hacia las regiones aledañas. Estos resultados se consideran muy importantes en el contexto del presente trabajo, ya que el parque nacional Pico de Orizaba se encuentra a una altura de 3300 msnm donde se considera existe una atmósfera libre, en la cual podría existir una influencia de los contaminantes generados en una zona urbana.

En noviembre de 1997 se llevó a cabo el proyecto "Azteca" para caracterizar las propiedades microfísicas y ópticas de las partículas, y su relación con otros gases contaminantes generados en la Ciudad de México. Éste fue parte de una colaboración entre la UNAM y NCAR (National Center for Atmospheric Research); se contó con instrumental para determinar la distribución de tamaño de partículas (0.02 a 40 μ m), así como los coeficientes de absorción y de dispersión de las mismas, se determinaron las concentraciones de CO, SO₂, NO_x y O₃; las mediciones se realizaron dentro de una reserva ecológica en el sureste de la ciudad. En éste se utilizaron las mediciones para estimar cambios potenciales en el clima local y en la fotoquímica, causados por la producción de contaminantes (gases y partículas), así como sus implicaciones a escala regional cuando los contaminantes son exportados a regiones aledañas; observando que existe una posible conexión entre la contaminación local y regional (*Baumgardner et al, 2000*). Con un modelo de transferencia de radiación múltiple se determinó que la presencia de partículas disminuye la radiación incidente en la Ciudad de México y estos resultados se validan con las mediciones directas de radiación (*Raga et al., 2001*).

Por otro lado, el estudio de áreas naturales protegidas está tomando un gran interés en la actualidad debido a su importancia como "pulmones" del medio ambiente y como fuentes de emisiones biogénicas. Los parques nacionales son regiones que proveen oportunidades de estudio tanto a nivel regional como continental, ya que responden a cambios globales e impactos antropogénicos. Un estudio sobre ÁNP en Estados Unidos de Norteamérica es el programa IMPROVE (Interagency Monitoring of Protected Visual Environments), el cual está apoyado por la EPA (Environmental Protection Agency), las agencias federales y estatales correspondientes a suelo y aire, respectivamente. Dicho programa tiene como principales objetivos, establecer qué ocurre con los aerosoles presentes en áreas naturales protegidas, identificando las especies químicas que los conforman y sus fuentes de emisión antropogénicas; al igual que estudiar el deterioro de la visibilidad en estos sitios.

Referente a la participación de México en el ámbito de parques nacionales, solo ha sido en la frontera con Estados Unidos de Norteamérica, y en la mayoría de estos estudios solo colabora para determinar que tanto contribuye la frontera mexicana al deterioro de la visibilidad y a la contaminación en las ÁNP del país vecino. Entre estos estudios *MacDonald y colaboradores (2001)* estudiaron el ozono en el Paso del Norte, área que incluye el Paso County, Texas, el parque Sunland, Nuevo México y Ciudad Juárez, México, utilizando un modelo fotoquímico; los datos analizados muestran que las altas concentraciones de O₃ resultan de la combinación de condiciones locales como: temperatura, radiación solar, vientos, alta concentración de precursores de ozono a nivel del suelo, sistemas de alta presión y poco crecimiento de la capa de mezcla.

El proyecto MOHAVE (Measurement of Haze and Visual Effects) fue un programa de investigación de calidad del aire y visibilidad llevado a cabo en la región del parque nacional Gran Cañón, con el objeto de establecer la contribución relativa de emisiones por la planta eléctrica Mohave. *Eatough y colaboradores (2001)* encontraron la presencia de concentraciones altas de SO₂ y sulfato durante algunos días de mediciones en el sur de Arizona y el noroeste de México. La distribución geográfica de SO₂ y sulfato sugieren que las emisiones de México pueden tener una influencia significativa en el Gran Cañón, mientras que las de la planta eléctrica son típicas de este tipo de industria.

Otro estudio es el denominado BRAVO (The Big Bend Regional Aerosol and Visibility Observational) en el cual se consideró el parque nacional Big Bend, ubicado en el desierto de Chihuahua, frontera de México y Texas, fue realizado por el NPS (National Park Service, USA) y la PROFEPA (Procuraduría Federal de Protección al Ambiente, México), en la campaña, que abarcó de 1996 a 1999, se determinaron las propiedades físicas, ópticas y químicas de los aerosoles en 19 sitios distribuidos en la frontera, para así identificar las fuentes de aerosoles y su contribución al deterioro de la visibilidad en el parque. *Hand y Kreidenweis (2002)* observaron que éste es influenciado por masas de aire que acarrear emisiones de México y el este de Texas; y que la mayor contribución al deterioro de la visibilidad esta dada por partículas de sulfato.

Por otra parte *Slater y colaboradores (2002)* realizaron mediciones de las propiedades químicas, ópticas y físicas de aerosoles ($PM_{2.5}$) en una reserva ecológica denominada White Mountain al norte de Estados Unidos durante la primavera del 2000. Con la ayuda del modelo de trayectorias Hysplit encontrando el transporte a escala sinóptica de dos distintas masas de aire las cuales impactan negativamente a esta reserva.

El parque nacional Pico de Orizaba también es un área natural protegida que cuenta con algunos estudios referentes al aspecto ambiental (*Arriaga et al., 2000*). Sin embargo, hasta el momento no existen estudios en cuanto a contaminación atmosférica. El presente estudio es el primero que se realiza en esta área de México.

1.4 Motivación y Objetivos.

El presente trabajo es el inicio de un área de investigación poco estudiada en nuestro país referente a la contaminación atmosférica en parques nacionales. El objetivo de este estudio es realizar una comparación del comportamiento de los contaminantes atmosféricos generados en una zona rural (parque nacional Pico de Orizaba) y una urbana (Ciudad de México), estudiando las propiedades físicas y químicas de gases y partículas, así como su impacto en la visibilidad. Con la finalidad de establecer si existe una posible influencia de contaminación atmosférica de una zona urbana en una rural.

Objetivos particulares:

- Realizar mediciones de gases, partículas y meteorología en ambos sitios.
- Realizar mediciones de radiación solar.
- Estudiar las propiedades físicas, químicas y ópticas de las partículas.
- Comparar el comportamiento de gases y aerosoles en ambos sitios.
- Comparar el comportamiento de los aerosoles en el parque nacional Pico de Orizaba con otros parques reportados en el programa IMPROVE.
- Establecer si existe un impacto de la contaminación generada en áreas urbanas sobre un área natural protegida.

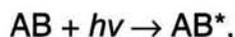
CAPITULO 2. PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LOS CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS

2.1 Reacciones químicas de los gases.

Las emisiones de una gran variedad de gases contaminantes a la troposfera pueden presentar riesgos a la salud, directamente o como resultado de su oxidación. Muchos de los productos secundarios son potencialmente más dañinos que sus precursores (Singh, 1995).

Una gran parte de los procesos químicos en la troposfera se inician por reacciones fotolíticas. La radiación solar en el espectro visible (longitud de onda 380 a 750 nm) y ultravioleta (longitud de onda 10 a 380 nm), interacciona con los constituyentes atmosféricos, los cuales se fragmentan y producen átomos, iones y radicales, o bien, en algunos casos sólo se excitan, cambiando así su reactividad.

Algunas especies que constituyen la atmósfera absorben la radiación en onda corta. La fotoquímica en la troposfera está dominada por especies como ozono (O₃), dióxido de nitrógeno (NO₂), dióxido de azufre (SO₂) e hidrocarburos (HC), las cuales absorben en ultravioleta (Wayne, 1995). La absorción de radiación por una molécula, la conduce a una excitación electrónica. Este proceso se puede representar simbólicamente como:

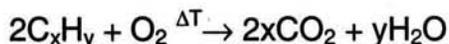


la molécula excitada AB* tiene diferentes fases conocidas y varias de ellas ocurren en la atmósfera; puede emitir energía como radiación (fluorescencia), disiparla por colisiones, utilizar la energía para transformaciones químicas (isomerización, disociación, ionización etc.) (Wayne, 1995), transferir toda o parte de la energía a otras moléculas, que posteriormente reaccionarán, o participar en reacciones químicas.

2.1.1 Monóxido de carbono.

El monóxido de carbono (CO) es el contaminante más abundante y distribuido en el aire, representa un subproducto de una combustión incompleta.

La reacción de combustión general e ideal es (Seinfeld y Pandis, 1998):

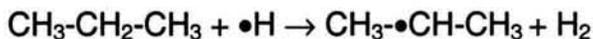


La reacción de combustión se puede descomponer en tres pasos elementales:

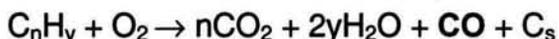
1. Pirolisis: ruptura de enlaces para formar radicales libres.



2. Reacción en cadena: ataques de radicales libres a otras moléculas.

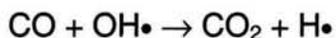


3. Oxidación: ataque del oxígeno a los enlaces de carbono.



A nivel mundial no se ha observado un cambio significativo en las concentraciones de CO atmosférico durante los últimos 20 años, a pesar de que la contribución antropogénica se ha duplicado en el mismo período. Los mecanismos que con mayor probabilidad explican esta pérdida aparente de CO son (Singh, 1995):

- Reacción con radicales hidroxilo para formar dióxido de carbono.



- Remoción por los microorganismos del suelo.

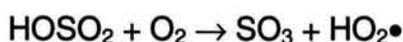
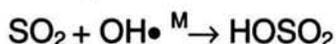
Ambos mecanismos son capaces de absorber y transformar una cantidad de CO equivalente a su producción.

2.1.2 Dióxido de azufre.

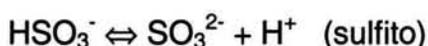
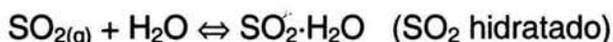
El SO₂ absorbe fuertemente en la región de 240-330 nm y presenta muchos picos pequeños entre los 340 a 400 nm. El dióxido de azufre se puede disociar en SO y O (monóxido de azufre y oxígeno) en longitudes de onda menores de los 218 nm.

Esta especie es relevante en la troposfera, ya que en el aire, la oxidación de SO₂ (fase gaseosa) a ácido sulfúrico se inicializa por el ataque de radicales hidroxilo, los cuales se forman como resultado de procesos fotoquímicos primarios. Las reacciones más importantes de la oxidación atmosférica del SO₂ son las siguientes (*Seinfeld y Pandis, 1998; Singh, 1995; Wayne, 1995*):

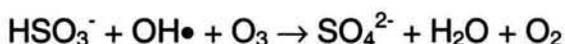
Fase gaseosa



Fase acuosa



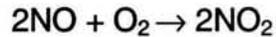
ó



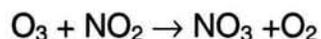
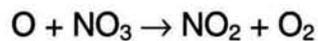
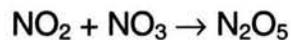
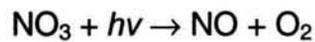
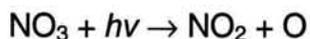
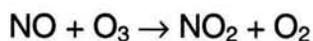
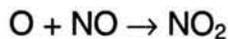
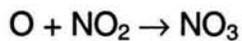
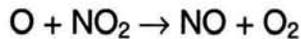
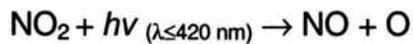
Las reacciones en fase acuosa tienden a ser el mecanismo más importante de la formación de aerosoles sulfatados. Tales reacciones ocurren cuando la humedad relativa es mayor que 75%, mientras que las reacciones en fase gaseosa, que son más lentas, predominan a humedad relativa más baja. De tal manera que en ausencia de humedad relativa alta, el SO₂ puede ser transportado eficientemente antes de ser depositado en la superficie en forma de aerosol o disuelto en gotas de agua de lluvia.

2.1.3 Óxidos de nitrógeno.

Los óxidos de nitrógeno NO y NO₂, juegan un papel importante en la química de contaminación del aire. La principal fuente de óxidos de nitrógeno en una atmósfera urbana son los procesos de combustión. El óxido de nitrógeno que mayormente se forma durante la combustión es el NO. Mientras, que el NO₂ se forma durante la combustión deficiente de gases por la reacción:



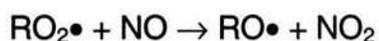
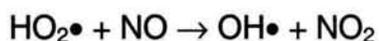
El dióxido de nitrógeno expuesto a radiación a longitudes de onda entre 280 y 420 nm se fotodisocia, en óxido nítrico y un átomo de oxígeno; mientras que arriba de 430 nm, solamente se forman moléculas excitadas de dióxido de nitrógeno, es decir, NO₂*. La fotodisociación del NO₂ da origen al siguiente mecanismo de reacción (Seinfeld y Pandis, 1998; Singh, 1995; Wayne, 1995):



donde M representa O₂ ó N₂. El NO₂ es una de las especies fotoquímicas mas activas que se encuentran en atmósferas contaminadas y es un partícipe importante en la formación de "smog".

En áreas rurales la presencia de óxidos de nitrógeno se debe a las emisiones que son producto de la desnitrificación microbiana llevada a cabo en suelos y plantas.

Otro proceso químico que produce NO_x , es el que involucra los radicales libres; entre los de mayor importancia se encuentran el radical hidroperoxi ($\text{HO}_2\bullet$) y radicales peroxi orgánicos ($\text{RO}_2\bullet$), los cuales se producen en la troposfera como intermediarios en la oxidación fotoquímica de monóxido de carbono y compuestos orgánicos volátiles. Ambos radicales proveen un oxígeno adicional al NO para generar NO_2 (Singh, 1995):



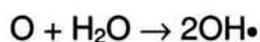
Un resultado importante de la interacción química entre hidrocarburos reactivos y NO_x , es la producción de nitratos orgánicos, en particular peroxi-acetil-nitrato (PAN= $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$) que sirve como un reservorio de especies, debido a su estabilidad química a bajas temperaturas (que prevalecen en la zona media y superior de la troposfera) puede ser transportado a grandes distancias y liberar su contenido de NO_x en regiones calientes de la troposfera baja.

2.1.4 Ozono.

La troposfera contiene solo el 10% de todo el ozono atmosférico. La fotólisis del ozono a longitudes de onda (λ) menores de 315 nm, provoca daños biológicos causados por radiaciones UV-B y UV-C; a estas longitudes se obtienen átomos electrónicamente excitados:



Este proceso contiene bastante energía para reaccionar con vapor de agua y producir radicales hidroxilo ($\text{OH}\bullet$) altamente reactivos (Singh, 1995).

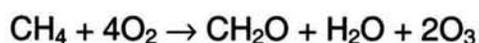
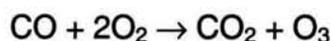


La importancia de los radicales $\text{OH}\bullet$ en la química atmosférica es que éstos reaccionan con casi todos los gases emitidos, por procesos naturales y antropogénicos, hacia la atmósfera. El promedio de vida de la mayoría de los gases esta determinado por su reactividad con $\text{OH}\bullet$. Para gases altamente reactivos como isopreno o NO_x es de unas pocas horas, de 1 o 2 meses para el CO y casi 10 años para el CH_4 . Cuando un compuesto no reacciona con el $\text{OH}\bullet$, puede alcanzar la estratosfera y ahí interferir con la química del ozono estratosférico; tal es el caso de los fluoroclorocarbonos y N_2O .

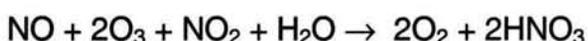
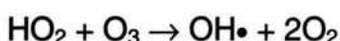
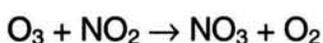
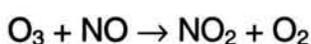
La concentración de OH•, determina la eficiencia de oxidación y el tiempo de vida de los contaminantes, dependiendo de su permanencia en la atmósfera estos pueden ser transportados a distintas distancias de donde se originan.

La formación de ozono en la troposfera se lleva a cabo por la presencia de compuestos orgánicos volátiles, óxidos de nitrógeno y luz solar. Las reacciones netas más importantes de formación y destrucción de ozono en la troposfera son las siguientes (Seinfeld y Pandis, 1998; Singh, 1995; Wayne, 1995):

Formación



Destrucción



Todas estas reacciones constituyen una importante fuente de O₃, así como de radicales OH•. Se puede concluir que el O₃ se produce y destruye por reacciones químicas en la troposfera y es suministrado a ésta desde la estratosfera. Algunas de las reacciones de destrucción de ozono son activadas durante la noche, mientras que el NO₂ es eficientemente fotolizado durante el día. Las actividades antropogénicas contribuyen sustancialmente en las emisiones de NO_x, de esta forma se tiene una mayor producción de O₃ en la troposfera, especialmente durante el verano.

Por otra parte, los hidrocarburos reactivos involucrados en la producción de O₃ son tanto de origen antropogénico como natural, y pueden producir altos niveles de ozono como una consecuencia de estas emisiones durante la época de secas, la cual coincide con los meses de invierno en ambos hemisferios.

2.2 Aerosoles en la atmósfera.

Los aerosoles se definen como partículas sólidas ó líquidas suspendidas en un gas, éstos son de origen natural y antropogénico. Una clasificación general divide a los aerosoles en primarios y secundarios; los primarios son producto de emisiones directas de partículas a la atmósfera por actividades antropogénicas (procesos industriales, prácticas de uso de suelo, procesos urbanos, etc.) y procesos naturales (emisiones por volcanes, sal de mar, erosión de suelos, etc.); los secundarios, se producen en la atmósfera mediante reacciones químicas involucrando precursores en fase gaseosa (*Seinfeld y Pandis, 1998*).

El tiempo de residencia común de las partículas en la atmósfera varía desde algunos días hasta varias semanas. Las partículas son removidas de la atmósfera mediante dos mecanismos: deposición en la superficie de la tierra (deposición seca) e incorporación dentro de las nubes durante la formación de precipitación (deposición húmeda).

2.2.1 Propiedades químicas y físicas de los aerosoles.

El estudio de las propiedades químicas y físicas de los aerosoles permite entender su comportamiento cuando se encuentran presentes en la atmósfera; entre las de mayor relevancia y que han sido más estudiadas se encuentran la composición química, distribución de tamaño y algunas propiedades ópticas.

Las especies químicas que comúnmente conforman a los aerosoles atmosféricos con diámetro aerodinámico entre 0.01 y 10 μm son nitratos, sulfatos, amonio, carbono orgánico (COrg), carbono negro (CN), especies crustales, sal de mar y agua. Los compuestos inorgánicos (nitratos, sulfatos y amonio) son generalmente secundarios, formados de sus precursores en fase gas como SO_2 , NO_x y NH_3 .

La distribución del tamaño de partícula de los aerosoles puede dividirse en modos, los cuales son regiones en los que los picos de concentración se presentaron. La distribución de partículas de aerosol con 1, 2 o 3 modos se denominan unimodal, bimodal o trimodal, respectivamente. La distribución puede incluir un modo de nucleación (diámetro menor que 0.1 μm), un modo de acumulación (diámetro entre 0.1 y 1.0 μm) y un modo grueso (diámetro entre 1.0 y 10 μm). En una distribución típica de tamaño/composición de aerosoles urbanos (*Wall et al., 1988; John et al., 1990*) se tienen tres modos en los cuales las especies sulfatos, nitratos y amonio se presentan con mayor frecuencia. En el intervalo de tamaño de partícula entre 0.1 y 1.0 μm se identifica una primera región denominada "modo de condensación" donde las partículas son el resultado de la condensación de precursores en fase gas y una segunda región llamada "modo gota" (modo droplet) donde las partículas se forman a partir de reacciones en fase acuosa. Y la tercera región, "modo grueso", en la que están presentes, además de sulfato, nitrato y amonio, las especies sodio y cloruro. La distribución de tamaño de aerosoles en áreas rurales se caracteriza por dos modos, uno en las partículas finas y otro en las gruesas (*Jaenicke, 1993*).

Las partículas menores que 2.5 μm en diámetro son conocidas como partículas finas, mientras que las mayores que 2.5 μm en diámetro se denominan partículas grandes o gruesas (*Seinfeld y Pandis, 1998*). En la fracción gruesa, el polvo suspendido es una fuente importante de partículas y elementos crustales como calcio, magnesio, aluminio, sílice, hierro y potasio son especies abundantes. Por otro lado, el sulfato, nitrato y amonio están presentes en ambos tamaños.

Penner y Novakov (1996) sugieren utilizar el término carbono negro como un sinónimo de carbono elemental y grafito. El hollín es el componente principal del CN y es el responsable de la absorción de luz visible. La fracción de carbono orgánico de los aerosoles, (*Lioussse et al. 1996*), se caracteriza por un índice de refracción cercano al de los sulfatos y por lo tanto en su mayoría dispersa la radiación solar. La fracción de COrg es siempre mayor que la fracción de CN. La principal fuente antropogénica de material orgánico y carbono negro es la combustión incompleta de combustibles fósiles y

biomasa. Las principales fuentes naturales de partículas que contienen carbono son las emisiones de carbono orgánico por la vegetación, incluyendo la conversión fotoquímica de gases emitidos por la vegetación a especies con menos presión de vapor y la emisión directa de partículas por plantas e incendios forestales.

Por otra parte, la visibilidad, la intensidad de la radiación UV, los fenómenos ópticos y la fotoquímica, se ven afectados por la interacción de la radiación solar con gases y partículas. El espectro solar se divide en intervalos de longitud de onda de ultravioleta (UV) (0.01-0.38 μm), visible (0.38-0.75 μm) e infrarrojo (IR) (0.75-4.0 μm). Cuando la radiación pasa a través de la atmósfera de la tierra, ésta es atenuada o redireccionada por la absorción o dispersión de la luz en los gases y partículas.

La dispersión y absorción de la luz por las partículas, como parte de sus propiedades ópticas, son fenómenos microscópicos o atómicos, que dependen del tamaño y composición química de las partículas. En el caso de la dispersión de la luz la energía se conserva, solo la dirección en la cual se mueve la luz es la que cambia, mientras que en la absorción la energía se remueve de la radiación y es convertida a otra forma, por ejemplo calor. Tanto la absorción como la dispersión de la luz ocurren simultáneamente. La atenuación de la energía radiante en un medio real se expresa por el coeficiente de extinción (σ_e) definido por la suma de los coeficientes de dispersión (σ_s) y absorción (σ_a) (Seinfeld y Pandis, 1998):

$$\sigma_e = \sigma_s + \sigma_a$$

El espesor óptico (τ) se utiliza como una medida de la probabilidad de que un rayo de luz penetre en un medio (aire) antes de interactuar con las partículas presentes; este se calcula con la siguiente ecuación (Seinfeld y Pandis, 1998):

$$\tau(\lambda) = \int_{z_1}^{z_2} \sigma_e(\lambda, z) dz$$

donde λ corresponde a la longitud de onda, z es la altura sobre el nivel de la superficie.

La importancia relativa de la dispersión y absorción se caracteriza por el albedo de dispersión simple (ϖ) también conocido como SSA (Single Scattering Albedo) (Seinfeld y Pandis, 1998):

$$\varpi = \frac{\sigma_s}{\sigma_e}, \quad 1 \geq \varpi \geq 0,$$

lo cual conduce a: $\sigma_s = \varpi\sigma_e$ y $\sigma_a = (1-\varpi)\sigma_e$

Cuando $\varpi = 1$ se refiere al caso conservativo, es decir, cuando no hay pérdida de energía radiactiva, absorción despreciable; y para pequeños valores de ϖ corresponde al caso cuando la dispersión es despreciable comparada con la absorción (Seinfeld y Pandis, 1998).

La absorción y dispersión de la luz por partículas son la principal causa de reducción de la visibilidad en áreas rurales y urbanas. La interacción de las partículas y la luz pueden impactar en el balance de radiación de la tierra ya que imponen un cambio en el flujo neto de radiación a nivel de la atmósfera. Como respuesta de estos cambios puede causar variaciones de temperatura en la atmósfera y en la superficie, los cuales afectan procesos de evaporación y condensación, así como los patrones de circulación y convección de la atmósfera. Sin embargo, las propiedades químicas y físicas de las partículas varían apreciablemente en tiempo y espacio, haciendo difícil el predecir como la extinción de la luz por partículas puede impactar en la visibilidad y en el clima a nivel regional.

La visibilidad (Vis) es una medición de cómo vemos a través de la atmósfera. Diversos factores determinan esta medición incluyendo propiedades ópticas de la atmósfera, cantidad y distribución de la luz características del objeto observado y propiedades del ojo humano. La visibilidad se reduce por la absorción y dispersión de la luz tanto por gases como por partículas. En una atmósfera limpia, nuestra habilidad de ver en la horizontal se limita a algunos cientos de kilómetros por la presencia de un mayor número de gases y partículas, en comparación con la vertical.

La dispersión de la luz por partículas es el fenómeno más importante que influye en la disminución de la visibilidad. La distancia de visibilidad (intervalo visual) depende del coeficiente de extinción (σ_e) de las partículas, un incremento en el coeficiente de extinción se asocia con un decremento de la visibilidad. La visibilidad puede determinarse a partir de la ecuación de Koschmieder (*Jacobson, 2002; Seinfeld y Pandis, 1998*).

$$\text{Vis} = 3.912 / \sigma_e$$

donde el valor de 3.912 se obtiene cuando un objeto negro se observa frente a un fondo blanco; y se define el contraste visual a una distancia x del objeto, $C_v(x)$, es la diferencia relativa entre la intensidad de luz de fondo y el objetivo:

$$C_v(x) = \frac{F_B(x) - F(x)}{F_B(x)}$$

donde $F_B(x)$ y $F(x)$ son las intensidades del fondo y del objeto, respectivamente. La distancia x entre el objeto y el observador $F(x)$ es afectado por dos fenómenos: (1) la absorción de la luz por gases y partículas, (2) la adición de luz por la dispersión en la línea del observador. El contraste visual decrece exponencialmente con la distancia del objeto, entonces:

$$C_v(x) = \exp(-\sigma_e x)$$

Experimentos en laboratorio indican que con las mejores condiciones de visión durante el día las razones de contraste menores que pueden ser perceptibles son entre 0.018 a 0.03. Los observadores típicamente pueden detectar a 0.02; por lo que $C_v=0.02$ se utiliza para calcular el intervalo visual. Por lo que la distancia (x_v) a la cual un objeto negro tiene un contraste estándar en un fondo blanco es:

$$x_v = 3.912 / \sigma_e$$

con x_v (visibilidad) y σ_e en unidades similares (regularmente en metros).

CAPITULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

La parte experimental de este trabajo consistió de dos campañas simultáneas de mediciones de gases y partículas durante el período comprendido del 20 de febrero al 2 de marzo de 2001 (día juliano del 51 al 61). El propósito de esto fue hacer una comparación entre los contaminantes generados en un área urbana (Ciudad de México) y un área rural (parque nacional Pico de Orizaba), así como establecer si existe una influencia de la contaminación atmosférica generada en un área urbana sobre un área rural (en este caso una ÁNP). En esta época los vientos dominantes sobre el centro del territorio nacional, a escala sinóptica, son predominantes del oeste y las condiciones de humedad relativa son bajas. Por lo que puede presentarse una influencia de la Ciudad de México hacia el parque nacional Pico de Orizaba.

Con las mediciones realizadas durante las dos campañas, para ambos sitios fue posible obtener:

- Tamaño de partículas, concentración máscica, iones (nitrato, sulfato, amonio y potasio) y carbono (orgánico y negro).
- Coeficientes de absorción y dispersión de las partículas.
- Espesor óptico y el cálculo del albedo de dispersión simple.
- Concentraciones de gases (CO, NO_x, O₃ y SO₂) en la estación Santa Ursula (Ciudad de México) y en la estación móvil de la RAMA (Pico de Orizaba).
- Parámetros meteorológicos y radiación solar.

3.1 Sitios de muestreo.

Se seleccionaron dos sitios para realizar las mediciones, uno en un área urbana y otro en un área rural. El sitio en el área urbana se localizó en el sur de la Ciudad de México, el sistema se instaló en el techo del Centro de Ciencias de la Atmósfera (CCA), situado en Ciudad Universitaria (CU) (19° 21' 00" latitud norte, 99° 09' 42" longitud oeste y 2240 msnm). Se instaló una chimenea con un diámetro de 15 cm, a una altura de 8 metros sobre el nivel del suelo y un extractor de aire colocado en el extremo inferior que mantiene un flujo de 90 L/min. (Figura 2); los equipos se conectan a la chimenea a

través de una manguera de silicón conductivo (Conductive Silicone Tubing, 0.44" de diámetro interno, TSI) lo que evita la acumulación de estática y minimiza la pérdida de partículas por efectos de pared. También se obtuvieron los datos de concentraciones de gases (CO, NO_x, O₃ y SO₂) y de meteorología en la estación Santa Ursula (SU) ubicada al Suroeste de la Ciudad (19°18'49" latitud norte y 99°08'59" longitud oeste) que pertenece a la RAMA, por su cercanía a CU.

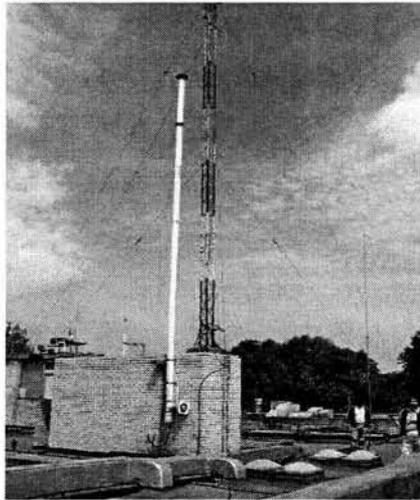


Figura 2. Sitio de muestreo de la zona urbana localizado en el CCA en Ciudad Universitaria.

El sitio de muestreo en el área rural se localizó en el pueblo llamado Puerto Nacional (PN) en el municipio de Tlachichuca Puebla, situado en el parque nacional Pico de Orizaba, en la ladera oeste del volcán, a 19°06'21.4" latitud norte y 97°19'28.9" longitud oeste, a una altura de 3300 msnm (Figura 3). En este sitio se contó con instalaciones de equipo similares a las de CU y SU, además de la unidad móvil de la RAMA; se contó con la unidad móvil del grupo de radiación del Instituto de Geofísica de la UNAM la cual cuenta con equipo para medir radiación solar (global, directa y difusa). La distancia entre los dos sitios de muestro (urbano y rural) es de aproximadamente 250 Km.



Figura 3. Sitio de muestreo de la zona rural ubicado en Puerto Nacional.

3.2 Determinación de gases y parámetros meteorológicos.

En la Ciudad de México se utilizaron los datos obtenidos por la RAMA en la estación SU, la cual cuenta con analizadores de gases como CO, NO_x, SO₂ y O₃. En Puerto Nacional se utilizó la unidad móvil de la RAMA, dicha unidad está equipada con analizadores de gases (CO, NO_x, SO₂ y O₃) semejantes a los de la estación SU. En ambos sitios se midieron parámetros meteorológicos como: dirección y velocidad del viento, temperatura y humedad relativa. En el cuadro 2 se presentan las características principales de los instrumentos utilizados, así como de los parámetros medidos.

Cuadro 2. Instrumentos y sus características.

PARÁMETRO	MÉTODO DE MEDICIÓN	INTERVALO Y PRECISIÓN
Monóxido de carbono	Absorción en el infrarrojo	0-50 ppm ± 0.5%
Óxidos de nitrógeno	Químico luminiscencia	0-500 ppb ± 0.5%
Dióxido de azufre	Fluorescencia	0-500 ppb ± 0.5%
Ozono	Absorción en el ultravioleta	0-500 ppb ± 0.5%
Temperatura	Sensor de temperatura Estación meteorológica	-55 a +55°C ± 0.5°C
Humedad relativa		0 a 100% ± 3.5%
Viento		0 a 50m/s ± 0.266m/s

3.3 Determinación de partículas.

La concentración de masa de PM_{10} se determinó en ambos sitios con analizadores (Airmetrics de bajos volúmenes, 5 lpm) de la RAMA. Además se realizaron mediciones de partículas con diámetros aerodinámicos entre 10 y $0.18 \mu m$ con un MOUDI (Micro-Orifice Uniform Deposit Impactor, Marca MSP, modelo 100), en cada sitio, por períodos de muestreo de 24 horas durante 5 días, del 21 al 25 de febrero de 2001 (52-57 días julianos).

El MOUDI es un impactor de cascada para muestrear aerosoles (Figura 4); tiene 8 etapas con diámetros aerodinámicos de 10, 5.6, 3.2, 1.8, 1.0, 0.56, 0.32 y $0.18 \mu m$; cuenta con micro orificios que permiten recolectar partículas a velocidades de flujo bajas y evitar caídas excesivas de presión a lo largo de las etapas del impactor.

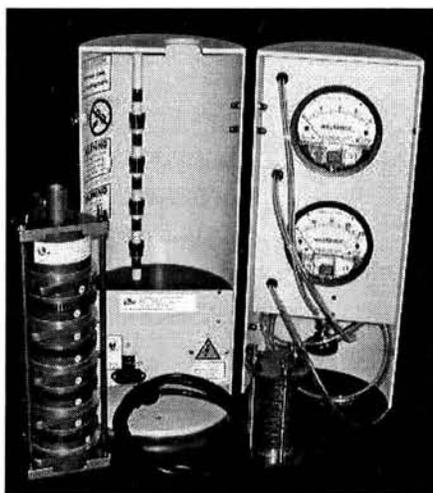


Figura 4. Impactor de cascada, MOUDI.

El impactor se colocó en un gabinete, el cual hace girar las distintas etapas para obtener depósitos uniformes de partículas sobre platos de impactación que contienen sustratos de aluminio (47 mm, MSP); cuenta con cubiertas selladas para transportar los sustratos y los platos, evitando así pérdidas por evaporación o reacciones químicas con otros gases, tanto los sustratos como los platos de impactación son intercambiables. El gabinete tiene dos manómetros que indican la caída de presión en las etapas $10-1.8 \mu m$ y $1.0-1.8 \mu m$; el aumento en la caída de presión indica que algunos micro orificios están

obstruidos. La pérdida entre las etapas de material es mayor conforme las partículas son más grandes; es decir, en etapas con diámetro superior a $15\mu\text{m}$, la pérdida puede llegar a ser de 20%, pero en las etapas de $3.2\text{-}0.18\mu\text{m}$ es cercana al 2% (Figura 5).

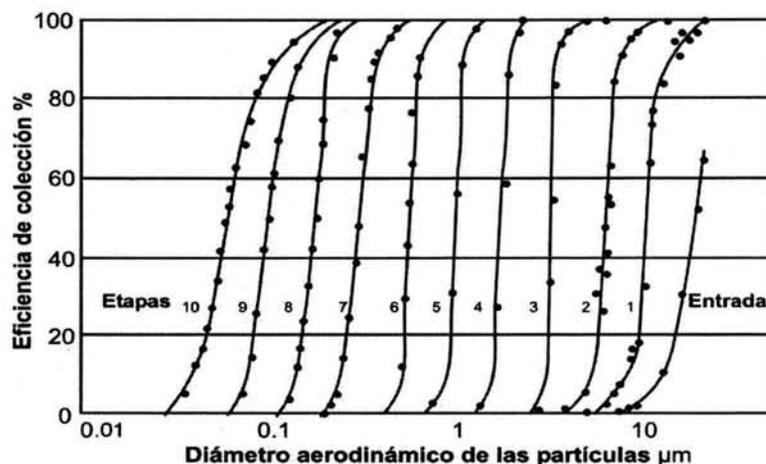


Figura 5. Curvas de eficiencia de colección de las partículas. (Marple et. al., 1991)

El principio de operación del MOUDI es el siguiente (Marple et. al., 1991): un flujo de aire que contiene cierta cantidad de partículas es inyectado directamente en el impactor, donde las partículas más grandes son colectadas en la etapa superior, mientras que las más pequeñas continúan su curso en la corriente de aire, así éstas serán separadas en las distintas etapas del impactor de acuerdo a su diámetro aerodinámico. La figura 6 muestra un diagrama de una etapa típica del MOUDI.

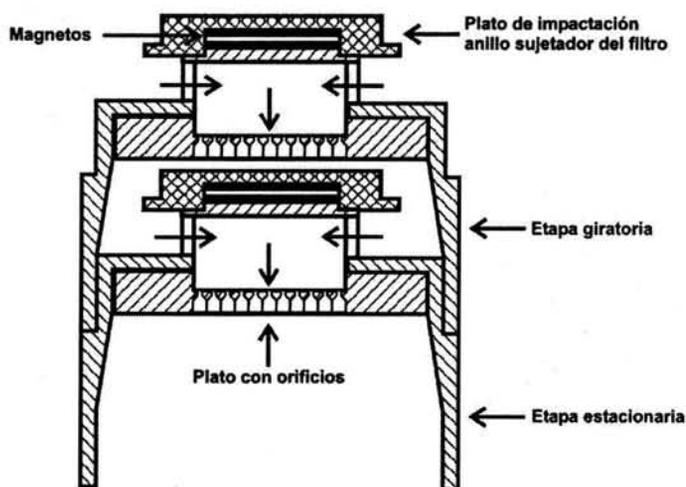


Figura 6. Diagrama de una etapa típica del MOUDI.

3.3.1 Análisis gravimétrico.

El análisis gravimétrico se realizó pesando los sustratos de aluminio en una balanza analítica (Marca Sartorius RC 210, Modelo MC1, sensibilidad 0.01 μg) antes de ser colocados en el impactor de cascada y después de haber realizado la medición. Ya que el MOUDI tiene un flujo de alimentación de aire de $Q_{\text{moudi}} = 30 \text{ lpm}$, la concentración de las partículas en el ambiente puede estimarse con el flujo y la cantidad de materia que se deposita en cada sustrato, en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ y según su diámetro aerodinámico. La concentración de partículas se determinó con la fórmula:

Material total en el sustrato = peso del sustrato _{final} – peso del sustrato _{inicial}

$$\text{Concentración, } \left[\frac{\text{g}}{\text{L}} \right] = \frac{\text{Material total en el sustrato}}{Q_{\text{moudi}} \times \Delta \text{ tiempo de uso MOUDI}}$$

Con el fin de eliminar residuos de materia orgánica los sustratos se pre-acondicionaron en una mufla por un período de 8 horas a 450 °C, posteriormente se estabilizaron durante 24 horas en una área con condiciones de humedad y temperatura controladas (menos del 40±10 % de humedad y aproximadamente 20±5 °C). Ya estabilizados, los sustratos se pesaron y colocaron en cajas *petri* selladas con *parafilm* y finalmente se guardaron en el refrigerador hasta el momento de ser usados en el MOUDI.

Después de obtener las muestras de ambas campañas, los sustratos se colocaron nuevamente en cajas *petri* y se sellan con *parafilm*, con el fin de evitar la pérdida de compuestos orgánicos volátiles. Posteriormente los sustratos se repesaron y terminado este proceso se cortaron en dos partes iguales, una para análisis de carbono y otra para análisis de iones, colocándose en cajas *petri*, se sellaron y se refrigeraron, para evitar perdidas por evaporación, hasta el momento del análisis.

3.3.2 Análisis químico.

Las partículas colectadas en los sustratos del MOUDI se analizaron usando una técnica térmica (EGA) para determinar el contenido de carbono total (orgánico y negro). El contenido de iones inorgánicos se obtuvo por cromatografía líquida de intercambio iónico, utilizando la mitad del sustrato para cada análisis.

EGA (Evolved Gas Analysis)

El análisis de emisión de gases (EGA), es una técnica analítica con la que se determina la cantidad de carbono orgánico y negro presente en una muestra de partículas de aerosoles previamente colectadas, en sustratos de aluminio, en el impactor de cascada. El principio en el cual se basa la técnica es la existencia de diferentes temperaturas como resultado de la volatilización, pirolisis, descomposición y/o combustión de los elementos que conforman la muestra (Ellis y Novakov, 1982). Al llevarse a cabo la combustión del carbono presente en las partículas por medio de un calentamiento gradual en presencia de exceso de O_2 , existe una producción de dióxido de carbono (CO_2). La concentración de carbono orgánico y negro se determina a través de la cantidad de CO_2 producido a temperaturas características para cada uno. El sistema EGA consta de dos hornos conectados por un tubo de cuarzo que contiene un lecho de bióxido de manganeso (MnO_2) el cual actúa como catalizador favoreciendo la oxidación completa de carbono durante la combustión; a su vez están conectados a un analizador de CO_2 . Todo el sistema se controla a través de una computadora. (Figura 7).

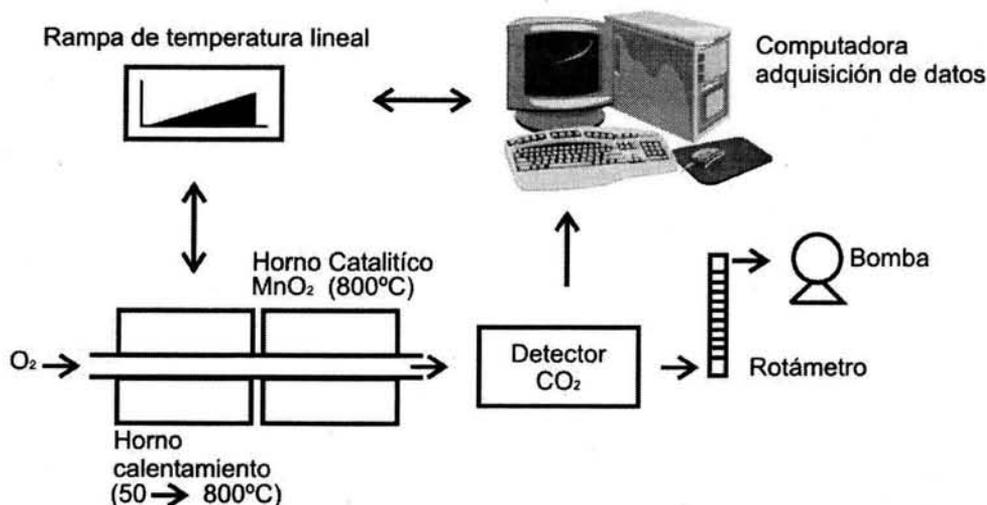
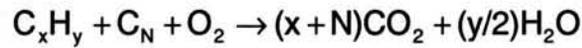


Figura 7. Esquema del sistema del EGA.

La reacción que se efectúa en el horno, donde C_xH_y es el compuesto orgánico y C_N es el carbono negro, es la siguiente:



El EGA crea un termograma de concentración de CO_2 contra temperatura, donde el área bajo la curva del mismo, representa el contenido de carbono total en la muestra. Los compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles tienen una temperatura de oxidación inferior a los $400^\circ C$, mientras que el carbono negro se oxida a temperaturas más altas (Figura 8). El carbono negro se obtiene considerando el último pico del termograma (aproximadamente a $450^\circ C$) y determinando el área bajo la curva de éste. El carbono orgánico será la diferencia entre el carbono total y el carbono negro. El límite de detección del EGA es de $1 \mu g$ de carbono.

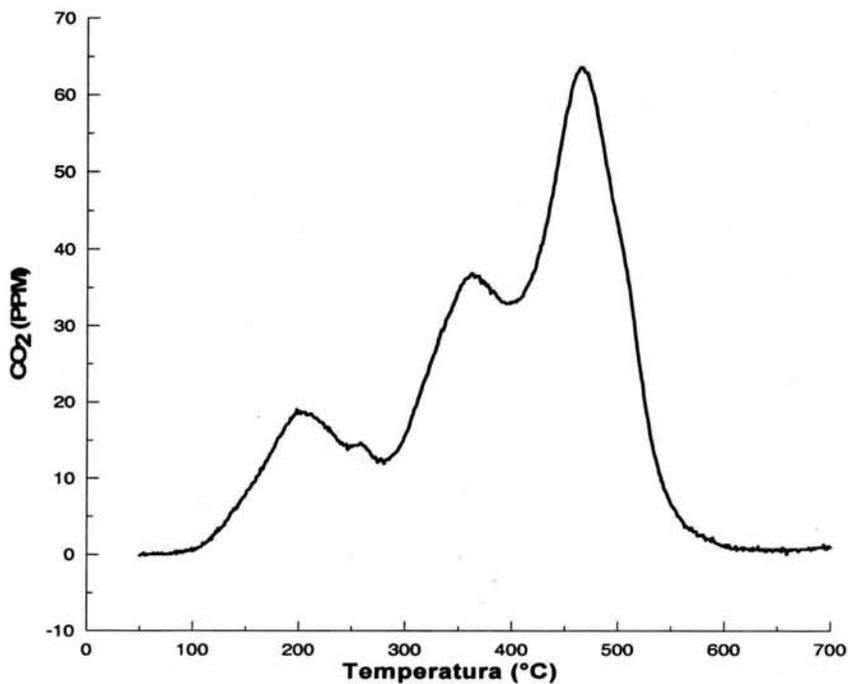


Figura 8. Termograma característico de $[CO_2]$ vs T.

Al integrar el área bajo la curva del termograma se calcula la concentración de carbono contenido en la muestra en microgramos a partir de CO₂ en ppm, considerando el área de un paralelepípedo se tiene:

$$\sum A_p = \frac{(h_1 + h_2)}{2} \times \Delta b$$

donde, $A_{p_i} = \frac{\text{ppm}_1 + \text{ppm}_2}{2} \times \Delta T \times \left(\frac{\text{min}}{35^\circ\text{C}} \right) \times \frac{220\text{mlO}_2}{\text{min}}$

Ya que el CO₂ se encuentra expresado en términos de masa por volumen (ppm) y se quiere obtener la concentración de carbono en μg/m³, se tiene:

$$\text{ppm} = \frac{V_{\text{CO}_2}}{V_{\text{O}_2}},$$

por la ley de los gases ideales:

$$V_{\text{CO}_2} = n_{\text{CO}_2} \frac{RT}{P}, \quad n_{\text{CO}_2} = \frac{M_{\text{CO}_2}}{m_{\text{CO}_2}}$$

donde, *V* es igual al volumen de la especie, *R* es la constante de los gases ideales (0.082L.atm), *T* es la temperatura en grados K, *M* es el peso molecular de la especie, *m* es la concentración en μg/m³ de la especie, *n* es el número de moles.

$$m_{\text{carbono}} = \frac{m_{\text{CO}_2}}{V_{\text{O}_2}} = \frac{M_{\text{CO}_2} P}{RT} * \text{ppm} \dots\dots\dots (1)$$

La ecuación 1 es la conversión de ppm de CO₂ a valores de concentración de carbono en μg/m³. Finalmente para calcular el área bajo la curva del termograma se emplea:

$$m_{\text{carbono}} (\mu\text{g}/\text{m}^3) = \frac{1}{2} [\text{ppm}_2 + \text{ppm}_1] * \Delta T + \frac{\text{min}}{35^\circ\text{C}} * \frac{0.220\text{L}}{\text{min}} * \frac{12\mu\text{g}}{\text{mol}} * P_{\text{atm}} * \frac{\text{molK}}{0.082\text{Latm}} * \frac{1}{298\text{K}}$$

Cromatografía líquida de intercambio iónico

Los iones inorgánicos potasio (K^+), amonio (NH_4^+), sulfatos (SO_4^{2-}) y nitratos (NO_3^-) se determinaron por cromatografía líquida HPLC (High Performance Liquid Chromatography) de intercambio iónico, la cual es una técnica de separación cuantitativa (Báez *et al.*, 1997), en donde la muestra se inyecta al equipo y ésta pasa por una columna la cual realiza un proceso de separación. Posteriormente el líquido cuyo flujo es controlado por una bomba de alta presión, es analizado por un detector. El detector está conectado a una computadora la cual procesa y analiza los resultados obtenidos.

El análisis de iones se realizó con un cromatógrafo Perkin-Elmer (Figura 9). Los sulfatos y nitratos se analizaron por cromatografía iónica no-supresiva con un volumen de inyección de $100 \mu l$, flujo de 2 ml min^{-1} , columna Hamilton PRP-X100 y fase móvil de ácido ftálico 2 mmolar: 10% acetona. Potasio y amonio se analizaron por cromatografía iónica supresiva con un volumen de inyección de $50 \mu l$, flujo de 2 ml min^{-1} , columna Hamilton PRP-X200, modulo supresor Alltech 335SPCS y fase móvil de HNO_3 4 mmolar en 7:3 (agua:metanol).

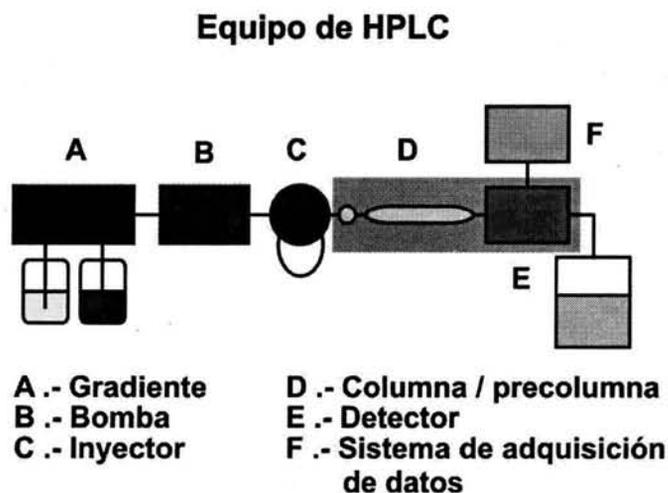


Figura 9. Esquema del sistema del cromatógrafo.

NOTA: El análisis de iones lo realizó el grupo de Química Atmosférica del CCA de la UNAM.

3.3.3 Propiedades ópticas.

Las propiedades ópticas de las partículas que se midieron fueron el coeficiente de absorción (σ_a), el coeficiente de dispersión (σ_s) y el espesor óptico (τ); utilizando en Puerto Nacional un fotómetro PSAP (Particle Soot Absorption Photometer, marca Radiance Research), un nefelómetro M903 y un fotómetro solar; mientras que en Ciudad Universitaria se utilizó un etalómetro, un nefelómetro TSI y un fotómetro solar, respectivamente. Para ambos sitios se calculó del albedo de dispersión simple (ω).

Coefficiente de absorción (σ_a)

El fotómetro de absorción PSAP mide en tiempo real la atenuación de luz que esta dada como el coeficiente de absorción de la luz en las partículas, el cual puede emplearse para estimar la concentración correspondiente de partículas finas de hollín (*Bond et al., 1999*). Las medidas del PSAP son continuas conforme las partículas se depositan en el filtro, registrando cambios en la transmitancia, por lo que con este instrumento se puede obtener una medida de la absorción en el tiempo. El fotómetro trabaja en un intervalo de flujo de 1 a 2 lpm y con una fuente de luz (LED) verde con longitud de onda de 565 nm. El haz de luz atraviesa un vidrio y llega hasta uno de los filtros donde las partículas se depositan, el otro filtro sirve de referencia (Figura 10). Los detectores registran el haz de luz que logra atravesar los filtros.

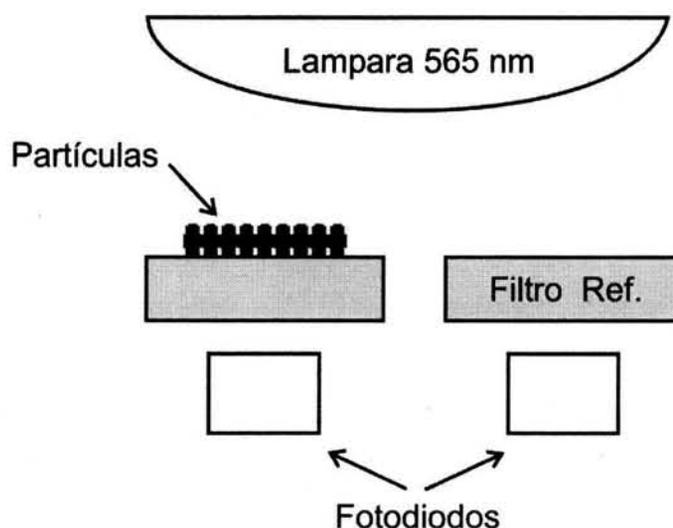


Figura 10. Esquema de funcionamiento del PSAP.

Este aparato, al igual que todos los métodos basados en filtros, determina el coeficiente de absorción con la siguiente ecuación, la cual se basa en la ley de Beer:

$$\sigma_a = \frac{A}{V} \ln \left[\frac{I_0}{I} \right]$$

donde A es el área de la mancha en el filtro, V el volumen de aire en un período de tiempo dado, I_0 e I son las señales de transmitancia de los filtros de referencia y del detector respectivamente. Este instrumento puede determinar valores de absorción entre 1×10^{-7} y $1 \times 10^{-2} \text{ m}^{-1}$, con una precisión de $1 \times 10^{-6} \text{ m}^{-1}$. Cuando las señales de transmitancia registradas indican valores inferiores al 50%, las mediciones del aparato dejan de ser confiables, y el filtro del detector expuesto debe remplazarse.

Bond y colaboradores (1999) recomiendan un factor de corrección para las mediciones del coeficiente de absorción obtenidas con el fotómetro de absorción PSAP:

$$\sigma_a = (\sigma_m - 0.02 * \sigma_s) / 1.2$$

donde:

σ_a es el coeficiente de absorción corregido, σ_m es el coeficiente de absorción medido y σ_s es el coeficiente de dispersión.

Por otro lado el etalómetro (marca Andersen AE16) utilizado en Ciudad Universitaria mide en forma continua el coeficiente de absorción de la luz en las partículas, a través de la colección de éstas en un filtro de cuarzo de 1 cm^2 de área. Este instrumento mide de manera indirecta la cantidad de carbono negro o elemental presente en las partículas depositadas. Trabaja en un intervalo de flujo de 2 a 6 lpm y con una fuente de luz con longitud de onda de 880 nm. El haz de luz llega hasta el filtro donde las partículas se depositan. Su intervalo de medición se encuentra entre $5 \times 10^0 \text{ ng/m}^3$ - $1 \times 10^0 \text{ mg/m}^3$, con una precisión de 99.90%.

Coefficiente de dispersión (σ_s)

El nefelómetro es un instrumento que mide directamente el coeficiente de dispersión de la luz en las partículas que pasan por una cámara donde se encuentra la fuente de luz y el detector de referencia (Figura 11). La fuente de luz es una lámpara con un filtro óptico definido; para el caso del nefelómetro M930 marca Radiance Research mide en una longitud de onda de 550 nm, mientras que el nefelómetro TSI modelo 3563 mide en tres longitudes de onda 700(rojo /infrarrojo), 550 (verde) y 450 (azul) nm. Para los resultados reportados en este trabajo se utilizaron los datos medidos en la longitud de onda de 550 nm para ambos instrumentos, la cual corresponde a la luz visible.

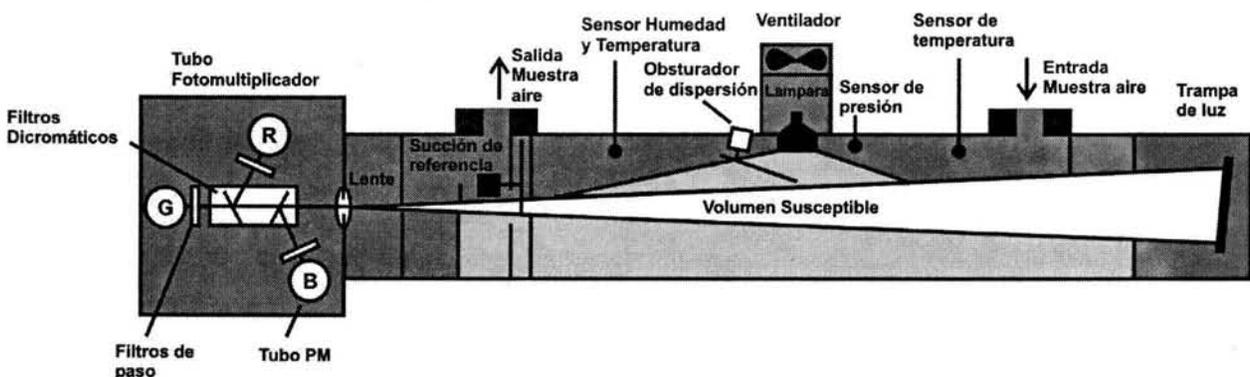


Figura 11. Esquema de funcionamiento del nefelómetro.

Este aparato utiliza una muestra de aire con volumen de 0.44 litros, tiene un intervalo de medición de 1×10^{-6} a $1 \times 10^{-3} \text{ m}^{-1}$, con una sensibilidad de $1 \times 10^{-6} \text{ m}^{-1}$. El TSI tiene un intervalo de medición $1 \times 10^{-7} \text{ m}^{-1}$ - $5 \times 10^{-3} \text{ m}^{-1}$ y una precisión de 90.0%. Cuenta también con sensores de humedad, presión y temperatura que se corrigen automáticamente por la dispersión de Rayleigh del aire (Parikh, 2001). Se calibra utilizando dos gases estándares los cuales tienen propiedades de dispersión conocidas. El nefelómetro detecta el coeficiente de dispersión al medir la luz dispersada por el aerosol y restar la luz dispersada por el aire, las paredes del instrumento y el ruido de fondo del detector.

Espesor óptico (τ)

El espesor óptico se determina con un fotómetro solar CIMEL que pertenece a AERONET (AErosol RObotic NETwork), la cual es una red de muestreo de aerosoles por sensibilidad remota que tiene como objetivo asentar las propiedades ópticas de los aerosoles y validar el rastreo de éstos vía satélite. La recopilación de los datos está soportada por el sistema de observación terrestre de la NASA (National Aeronautics and Space Administration) y son distribuidos por la federación estadounidense y por otras instituciones independientes; en México se encuentra bajo la supervisión del Observatorio de Radiación Solar del Instituto de Geofísica de la UNAM. Los parámetros que se determinan con esta red de muestreo son el espectro del espesor óptico de aerosoles, la distribución del tamaño de aerosoles y la cantidad de agua capaz de precipitar en diversos regímenes de aerosoles. Los datos proveen una distribución global cerca del tiempo real de las observaciones; además de proveer algoritmos para validar retroalimentar el satélite aerosol y obtener una buena caracterización de las propiedades del aerosol que son infructuosas para los sensores del satélite (<http://aeronet.gsfc.nasa.gov/>).

El fotómetro solar *CIMEL CE 318-1* utilizado durante las campañas para determinar el espesor óptico de los aerosoles en Ciudad Universitaria y Puerto Nacional, mide en ocho longitudes de onda {340, 380, 440, 500, 674, 870, 946, 1020} nm y se muestra en la figura 12.

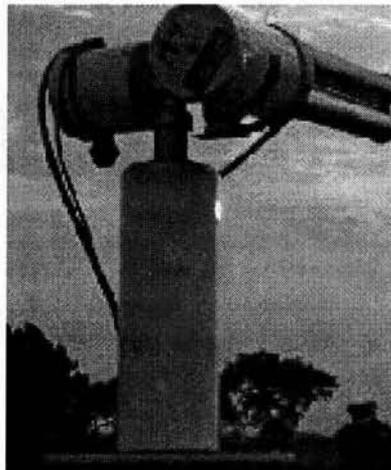


Figura 12. Fotómetro solar: *CIMEL CE 318-1*.

Albedo de dispersión simple (ϖ)

El albedo de dispersión simple se determina indirectamente para ambos sitios, considerando los coeficientes de absorción (σ_a) y dispersión (σ_s) de las partículas a través de la ecuación:

$$\varpi = \frac{\sigma_s}{\sigma_a + \sigma_s}$$

3.4 Determinación de radiación.

Se realizaron mediciones de los flujos radiativos en el intervalo de luz visible para radiación directa, difusa y global.

En Ciudad Universitaria se utilizó para el caso de radiación difusa y global un piranómetro *Kipp&Zonen*, el cual mide a longitudes de onda $\lambda \in (0.285, 4.00) \mu\text{m}$; mientras para determinar la radiación directa se utilizó un pirheliómetro *Eppley-NIP*, el cual mide a longitudes de onda de $\lambda \in (0.285, 4.00) \mu\text{m}$.

Por otra parte, en Puerto Nacional el equipo de solarimetría utilizado fue un piranómetro con banda rotatoria, *Ascensión Tech.*, el cual determina la radiación directa, difusa y global en dos longitudes de onda $\lambda \in (0.285, 4.00) \mu\text{m}$.

3.5 Análisis de errores.

Todo experimento lleva consigo errores por lo que al obtener los resultados debe de realizarse un análisis de error; considerando el error o incertidumbre de los instrumentos, incertidumbre del método de muestro, incertidumbre del personal de laboratorio, incertidumbre de los patrones de referencia e incertidumbre del medio. Por lo que la incertidumbre total puede expresarse como:

$$\sigma_a = \sqrt{\sigma_x^2 + \sigma_y^2 + \sigma_z^2}$$

donde; σ_a es la incertidumbre de la medición y $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ corresponden a la incertidumbre de cada una de las variables.

A continuación se presenta el análisis de incertidumbre de las técnicas utilizadas.

3.5.1 Análisis gravimétrico.

Los factores que contribuyen a la incertidumbre del análisis gravimétrico se presentan en el cuadro 3.

Cuadro 3. Fuentes de error en el análisis gravimétrico.

% ERROR SISTEMÁTICO	
Calibración de balanza	1.0 -2.0
Temperatura	5-10
% ERROR ALEATORIO	
Procedimiento	10-20
Pérdida de partículas	2.0

3.5.2 Análisis de iones.

Los factores que contribuyen a la incertidumbre del análisis de iones (Perkin Elmer, 1998; Padilla et al, 2000) se presentan en el cuadro 4; para el análisis de iones se ocupó la técnica de HPLC (High Performance Liquid Chromatography).

Cuadro 4. Fuentes de error en el análisis de iones

% ERROR SISTEMÁTICO	
Calibración del equipo	5 -10
Columnas	1-3
% ERROR ALEATORIO	
Procedimiento	10 - 15

3.5.3 Análisis de carbono (EGA).

Los factores que contribuyen a la incertidumbre de la medición del analizador de evolución de gases (EGA) se presentan en el cuadro 5 (Peralta, 2001; Zepeda, 2003). Para el cálculo de la incertidumbre del EGA se utilizó la siguiente relación,

$$EGA_{\text{Incertidumbre}} = \sqrt{\sigma_{\text{int}}^2 + \sigma_{\text{ana}}^2 + \sigma_{\text{corte}}^2}$$

Donde:

σ_{int} = Desviación estándar integración

σ_{ana} = Desviación estándar analizador

σ_{corte} = Desviación estándar corte de filtros a la mitad

$$EGA_{\text{incertidumbre}} = \sqrt{16_{int}^2 + 5_{ana}^2 + 5_{corte}^2} = 17.49$$

El valor de la desviación estándar del método de integración se obtuvo al repetir cada integración quince veces, para cinco termogramas diferentes. El del analizador es el reportado por el fabricante del equipo y el valor del corte del filtro se obtuvo partiendo a la mitad 15 filtros (con valor conocido del contenido de carbono), que posteriormente se analizaron en el sistema.

Cuadro 5. Fuentes de error en el análisis del EGA.

% ERROR SISTEMÁTICO	
Gas de calibración	1.0-1.5
Calibración del Analizador CO2	1.0-2.0
Factor de recuperación	2.8
% ERROR ALEATORIO	
Procedimiento	10 -20
Método de integración	5 -10
Corte de filtros a la mitad	5 -10

El error producido por el analizador del CO₂ depende a su vez de varios factores, como son presión, humedad y gases de calibración. El valor del error en el método de integración así como el factor de recuperación fue determinado por *Zepeda (2003)*, quien reporta que existe una variabilidad de un 10-15% cuando la integración de un termograma la hacen dos o más personas; así como reporta un factor de recuperación de 2.8, comparando los resultados entre dos equipos EGA.

3.6 Modelo de trayectorias.

Se utilizó un modelo de trayectorias desarrollado por la NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) denominado HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectories) versión 4.0 (<http://www.arl.noaa.gov/>). Dicho modelo realiza simulaciones de las trayectorias del transporte, dispersión y deposición de una parcela o pluma de aire que contiene contaminantes originados de una variedad de fuentes (Ejemplos: volcánica, nuclear, química, incendios forestales, entre otros) a diferentes altitudes. Este modelo dispone de un archivo actualizado de datos de re-análisis (1948-hasta la fecha) en formato ARL a través del programa READY (Real-time Environment Applications and Display sYstem).

El método de cálculo matemático del modelo es un híbrido entre aproximaciones Eulerianas y Lagrangianas. Los cálculos de transporte y difusión se realizan con un arreglo Lagrangiano, al mismo tiempo las concentraciones de contaminantes se calculan con un arreglo Euleriano (*Draxler y Hess, 1997*). La configuración del modelo asume que la distribución de la parcela se da en dirección horizontal mientras que la dispersión de las partículas es en dirección vertical.

Todo modelo de trayectorias tiene limitaciones ya que la modelación de una trayectoria es una estimación del camino del transporte de una parcela de aire infinitesimalmente pequeña. Este camino es por sí mismo una estimación de la línea central de una advectiva masa de aire que se dispersa vertical y horizontalmente. La precisión al estimar trayectorias es limitada por la poca representatividad espacial y temporal de los datos meteorológicos en los cuales se basa el cálculo. Las trayectorias a pesar de todo pueden proveer una estimación cualitativa del camino general de una masa de aire advectiva. Existen numerosos estudios que muestran la precisión y sensibilidad de los modelos de trayectorias, estos estudios, usan una variedad de técnicas para examinar las características de diferentes modelos de trayectorias, pero todos enfatizan las precauciones que deben ser utilizadas para interpretar dichas trayectorias. Por lo que el uso de trayectorias simples para determinar una conexión meteorológica directa entre una fuente y un receptor es problemático.

Se pueden utilizar ciertos pasos para evaluar la representatividad de las trayectorias individuales (Kahl, 1993):

- (1) Ejecutar trayectorias múltiples a nivel vertical para observar la tendencia vertical de los vientos. La presencia de grandes variaciones implica un escenario meteorológico complicado, el cual no es adecuado para describirlo por una trayectoria simple.
- (2) Se pueden calcular trayectorias en una malla regular a intervalos localizados alrededor del punto de interés, y así observar la representatividad de una trayectoria simple.

Dentro de las especificaciones que se consideraron al realizar las trayectorias en las fechas correspondientes al período de muestreo se tienen como datos de entrada en el modelo: las coordenadas geográficas del lugar (latitud y longitud), la dirección de la trayectoria hacia atrás (*backward*), el tiempo de simulación de la trayectoria el cual fue 24 horas y la altura de la trayectoria sobre el nivel del mar o sobre el nivel del suelo. La resolución del modelo es de aproximadamente 191 Km.

El modelo sirvió para seguir la trayectoria que tuvo una parcela de aire (24 horas antes de cada muestreo) a través de trayectorias hacia atrás (*back-trajectories*), a tres diferentes altitudes (3300, 3500 y 3800 msnm) y así poder identificar posibles fuentes e influencias antropogénicas por transporte de los contaminantes encontrados en el sitio de muestreo de Puerto Nacional ubicado a 3300 msnm.

3.7 Programa IMPROVE.

Estados Unidos cuenta con un programa muy ambicioso llamado IMPROVE (Interagency Monitoring of Protected Visual Environments) el cual tiene como principales objetivos, el establecer qué ocurre con la visibilidad y las condiciones de aerosoles en las ÁNPs e identificar las especies químicas y las fuentes de emisión antropogénicas responsables del deterioro de la visibilidad.

Este programa inició en 1988 con 36 sitios de muestreo, actualmente cuenta con 49 sitios, 31 de estos tienen equipo para medir propiedades ópticas de partículas. Los 49 sitios se agrupan en 21 regiones de acuerdo a sus características comunes; Alaska (AKA), Appalachian Mountains (APP), Boundary Waters (BWA), Cascade Mountains (CAS), Central Rocky Mountains (CRK), Colorado Plateau (CPL), Great Basin (GBA), Mid Atlantic (MAT), Mid South (MDS), Northeast (NEA), Northern Great Plains (NGP), Northern Rocky Mountains (NRK), Pacific Coastal Mountains (PCM), Sierra Humboldt (SRH), Sierra Nevada (SRA), Sonoran Desert (SON), Southeast (SOE), Southern California (SCA), Wasatch (WAS), Washington, D.C. (WDC), West Texas (WTX).

El equipo utilizado en IMPROVE fue diseñado especialmente para éste. En el caso de las partículas se obtuvieron 4 muestras simultáneas: una de PM_{10} en un filtro de teflón y tres de $PM_{2.5}$ en filtros de teflón, cuarzo y nylon. Las mediciones se programaron para obtener dos muestras de 24 horas por semana (26 muestras por estación, 104 por año).

El filtro de PM_{10} se usa para determinar la concentración gravimétrica de PM_{10} , mientras que el filtro de teflón de $PM_{2.5}$ es analizado para determinar la concentración másica gravimétrica y las concentraciones de elementos selectivos utilizando PIXE (Particle-induced x-ray emission), XRF (x-ray fluorescence) y PESA (Proton Elastic Scattering Analysis). El filtro de nylon es analizado para determinar la concentración de sulfatos y nitratos en aerosoles usando cromatografía iónica. Finalmente los filtros de cuarzo son analizados para determinar carbono orgánico y carbono negro utilizando el método denominado TOR (Termal Optical Reflectance).

El método TOR para determinar carbono ha sido comparado con el método del EGA (utilizado en este trabajo) y muestran resultados semejantes en cuanto a carbono total, no así, para carbono negro (*Schmid et, al. 2001*).

El coeficiente de extinción de la luz fue medido con transmisómetros en 15 de los sitios del programa, mientras que en otros 16 se emplearon nefelómetros los cuales miden el coeficiente de dispersión de la luz. Los transmisómetros miden la transmisión de la luz a través de la atmósfera sobre una distancia de 1-15 Km. La transmisión de la luz entre el transmisor (fuente de luz) y el receptor (componente de muestreo de la luz) es convertida a un valor que corresponde al coeficiente de extinción de la luz (σ_e), el cual es la suma del coeficiente de dispersión (σ_s) y el coeficiente de absorción de la luz (σ_a). El coeficiente de extinción de los sitios se determinó a partir del coeficiente de dispersión medido (usando un nefelómetro) y del coeficiente de absorción estimado.

Para determinar la concentración másica de las especies presentes en los aerosoles se considera la masa asociada con el ion sulfato-amonio y se estima por mediciones independientes de los iones sulfato (SO_4^{2-}) y amonio (NH_4^+) utilizando (*Malm, 2000*):

$$[\text{Sulfato}] = (0.944) [\text{NH}_4^+] + (1.02) [\text{SO}_4^{2-}]$$

Por otro lado, se asume que en promedio las partículas orgánicas tienen una fracción constante de carbono por peso. La concentración másica de carbono orgánico (OMC) es (*Malm, 2000*):

$$[\text{OMC}] = (1.4) [\text{COrg}]$$

donde, COrg es la fracción de carbono orgánico y el factor de 1.4 incluye la contribución de la masa del aerosol debido a otros elementos (oxígeno, hidrógeno y nitrógeno) de los compuestos orgánicos de los aerosoles.

También, se supone que el ion nitrato colectado está asociado con el aerosol nitrato neutralizado, $[\text{NH}_4\text{NO}_3]$ relación másica nitrato-amonio, el [Nitrato] se estima con la concentración másica del ion nitrato multiplicado por un factor de 1.29 (Malm, 2000).

Además se considera la concentración del modo grueso como la diferencia entre la concentración de PM_{10} menos la concentración de $\text{PM}_{2.5}$, y para el modo fino se consideran las partículas $\text{PM}_{2.5}$.

Las propiedades ópticas de las partículas en el programa IMPROVE se determinaron a través de un modelo utilizando los datos generados por los transmisómetros y nefelómetros, generando así resultados de coeficientes de absorción, dispersión y extinción de la luz presentes en el medio.

Considerando que el coeficiente de extinción de la luz (σ_e) (expresado como la inversa en mega metros, $1/\text{Mm} = 10^6 \text{ m}^{-1}$) calculado por el modelo incluye la suma de:

$$\sigma_e = \sigma_s + \sigma_a = \sigma_{sg} + \sigma_{sp} + \sigma_{ag} + \sigma_{ap}$$

donde σ_s es la suma de la dispersión de la luz por gases y por partículas, σ_a es la suma de la absorción de la luz por gases y por partículas. La dispersión por gases en la atmósfera, σ_{sg} , se describe por la teoría de dispersión de la luz por Rayleigh, en el programa IMPROVE se asume un valor estándar de 10 $1/\text{Mm}$. La dispersión de la luz por las partículas, σ_{sp} , es causada tanto por aerosoles finos como gruesos, y es el que mayormente contribuye al coeficiente de extinción en el estudio. La absorción de la luz por gases, σ_{ag} , se debe principalmente al dióxido de nitrógeno y éste se asume como insignificante porque la mayoría de los sitios de muestreo fueron en áreas rurales. La absorción por partículas, σ_{ap} , es causado principalmente por el contenido de carbono en las partículas.

Todas las mediciones hechas en el programa se clasifican y reportan por estación del año; primavera, verano, otoño e invierno.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1 Gases y meteorología.

En la figura 13, se presentan las series de tiempo para los gases medidos (O_3 , NO_x , CO y SO_2) en la estación SU ubicada al sur de la Ciudad de México, utilizando promedios de 15 minutos. En ellas se observa como varían en el transcurso del día de acuerdo a las emisiones de contaminantes y a las condiciones meteorológicas presentes durante la campaña.

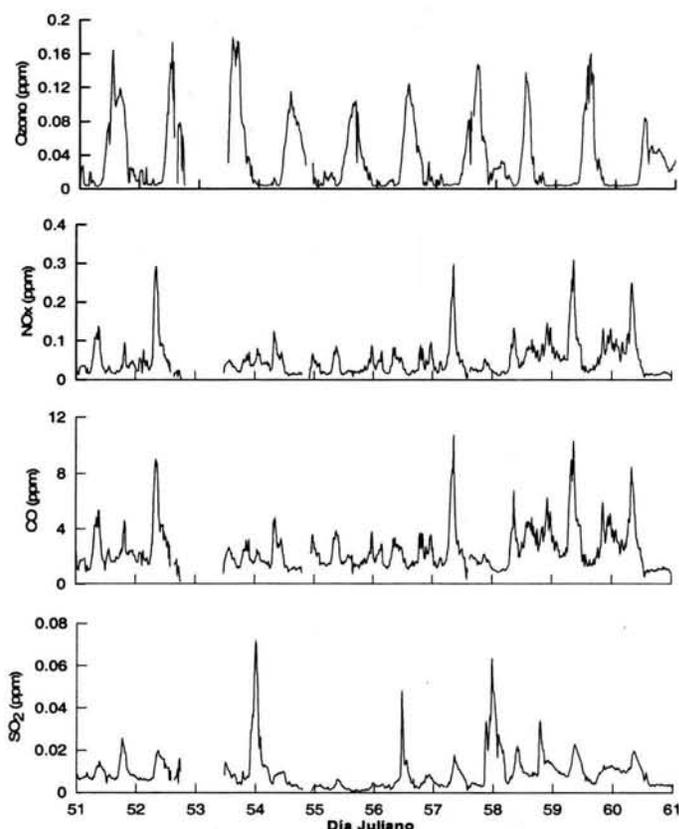


Figura 13. Series de tiempo del O_3 , NO_x , CO y SO_2 en Santa Ursula.

Se observa la fluctuación del ozono en la ZMVM, con máximas concentraciones durante las horas con mayor cantidad de radiación solar (entre las 12:00 y 15:00 horas) y menor concentración durante la noche. El ozono es un contaminante atmosférico secundario que se forma por reacciones fotoquímicas de los óxidos de nitrógeno y/o compuestos orgánicos volátiles.

Por otra parte, el óxido nítrico (NO) producido en grandes cantidades en áreas urbanas por la quema de combustibles, es el principal destructor de ozono. En ausencia de luz solar se presentaron los niveles más bajos de ozono ya que en esos momentos no hay generación por procesos fotoquímicos. Es importante resaltar que al menos en 7 de los 10 días de mediciones se presentaron varias horas con concentraciones de O₃ que rebasan la norma mexicana (0.11 ppm / 1 hora de exposición) (DOF, 1994) lo cual representa un riesgo para la salud de la población expuesta en la ciudad.

Para el caso del CO y los NO_x, los máximos se presentaron entre las 9:00 y 11:00 horas. Entre las 18:00 y 20:00 horas hay un ligero aumento en la concentración de estos gases; estos períodos se consideran “horas pico” en la ciudad, donde hay una mayor afluencia vehicular porque la mayor parte de la población se transporta a sus fuentes de trabajo y por la tarde a sus hogares. La contribución al aumento de las emisiones de gases contaminantes por las industrias, no se pueden identificar de una forma directa debido a que las actividades de cada una se realizan en diferentes horarios.

En la serie de tiempo del SO₂ se presenta un comportamiento típico de una zona urbana este contaminante es emitido principalmente durante procesos de combustión, siendo el resultado de la oxidación del azufre inorgánico y orgánico contenido en los combustibles.

Los parámetros meteorológicos medidos en SU fueron temperatura, humedad relativa, velocidad y dirección del viento. La velocidad del viento presentó un máximo de 10 m/s, y la dirección promedio del viento fue Sureste. La variación de la humedad relativa a lo largo de los días fue de 20 a 80 %, durante el medio día y por la mañana, respectivamente.

La figura 14 presenta las series de tiempo para los gases O_3 , NO_x , CO y SO_2 medidos en Puerto Nacional, utilizando promedios de 15 minutos.

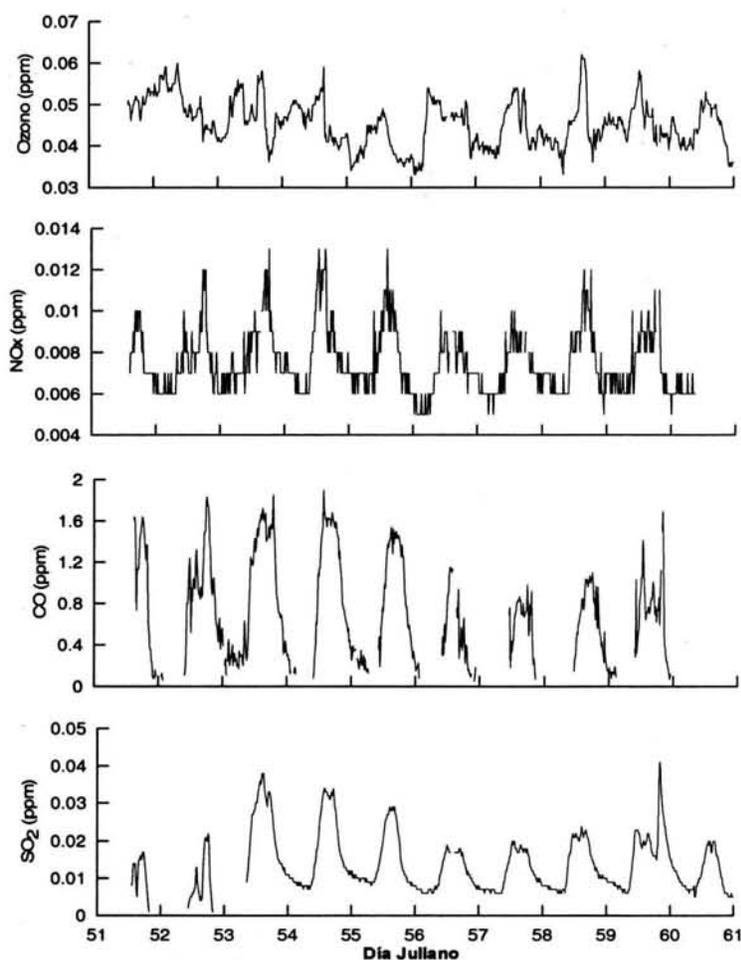


Figura 14. Series de tiempo del O_3 , NO_x , CO y SO_2 en Puerto Nacional.

En estas gráficas se observa la variación diaria de los patrones de comportamiento de cada uno de los gases contaminantes, en el período de muestreo.

Para el ozono se puede apreciar que existe una pequeña fluctuación de 0.035 a 0.06 ppm, estas concentraciones son típicas de lo que es comúnmente conocido como ozono remanente o de fondo (*Turco, 1997*). Durante el transcurso del día, las concentraciones de ozono presentaron un ligero aumento en las horas con mayor cantidad de radiación solar.

En el caso de los NO_x , CO y SO_2 , existe un comportamiento similar con picos máximos de concentración entre las 15:00 y 18:00 horas, mientras las concentraciones mínimas se presentaron durante la noche y muy temprano por la mañana. Las concentraciones para los tres gases son pequeñas comparadas con las obtenidas en SU durante este mismo período sin embargo, presentó un patrón diario que indica la influencia de contaminación generada por algún proceso antropogénico.

Al comparar las concentraciones de SO_2 encontradas en ambos sitios se observó una media en PN de 0.014 ppm, mientras que en SU fue de 0.0082 ppm, lo que indica que existe una presencia importante de este gas en el área rural.

No se contó con datos de meteorología en PN debido a que el sistema de adquisición de datos falló, excepto los datos de temperatura y radiación solar los cuales se reportan en el inciso 4.3.

4.2 Composición química de las partículas.

Ciudad Universitaria

El cuadro 6 muestra el promedio y el valor máximo de las concentraciones presentes de los constituyentes químicos en el modo fino ($PM_{1.8}$), modo grueso ($PM_{(10-1.8)}$) y PM_{10} obtenidos durante 5 días de mediciones en CU.

Cuadro 6. Promedios y máximos de las concentraciones ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) de componentes químicos de las partículas en Ciudad Universitaria.

Especies	$PM_{1.8}$			$PM_{(10-1.8)}$			PM_{10}		
	Prom	Max	DE	Prom	Max	DE	Prom	Max	DE
Concentración total	17.12	19.67	1.93	2.87	4.16	1.29	20.00	23.61	2.44
Amonio (NH_4^+)	1.26	1.88	0.42	0.05	0.08	0.02	1.32	1.96	0.42
Potasio (K^+)	0.88	1.25	0.34	0.67	0.75	0.11	1.20	1.78	0.43
Nitrato (NO_3^-)	1.80	2.18	0.39	0.76	0.91	0.18	2.56	3.08	0.37
Sulfato (SO_4^{2-})	4.11	5.19	0.72	0.67	0.75	0.11	4.79	5.92	0.74
Carbono total	7.20	8.35	0.72	1.08	1.1	0.18	8.34	9.36	0.74
- COrg	4.33	4.65	0.27	0.69	0.9	0.14	5.22	5.64	0.39
- CN	2.87	3.69	0.58	0.38	0.44	0.05	3.11	3.90	0.61
Otros	1.85	2.82	1.06	1.20	1.60	0.57	1.77	4.44	1.58

Nota: Prom = Promedio, Max = Máximo, DE =Desviación estándar.

Las especies más abundantes en las partículas finas ($PM_{1.8}$), partículas gruesas ($PM_{10-1.8}$) y PM_{10} fueron COrg, CN y sulfato. El carbono total (CT = COrg + CN) corresponde al 42% de $PM_{1.8}$ y 41% de PM_{10} . La fracción de carbono negro es 14-18% de la masa y un 24-28% corresponde a carbono orgánico, lo cual está de acuerdo con los resultados de *Edgerton y colaboradores (1999)* obtenidos en la campaña IMADA llevada a cabo de febrero a marzo de 1997, donde se indica que el 15-20% de la masa corresponde a CN y el 25-30% a COrg. La relación COrg/CT fue 0.60 en $PM_{1.8}$ y 0.63 en PM_{10} , las cuales son similares a las relaciones reportadas por *Chow y colaboradores (2002)* para la estación Pedregal en la Ciudad de México donde fueron de 0.72 para $PM_{2.5}$ y 0.75 en

PM₁₀, lo que indica que el origen de COrg se debe principalmente a emisiones de vehículos (Watson *et al.*, 2001b).

Los iones en CU presentaron una distribución bimodal excepto el amonio. El sulfato (SO₄²⁻) y el amonio (NH₄⁺) están en mayor concentración, mientras que el nitrato (NO₃⁻) muestra bajas concentraciones, esta diferencia es más notoria en el modo fino (Figura 15).

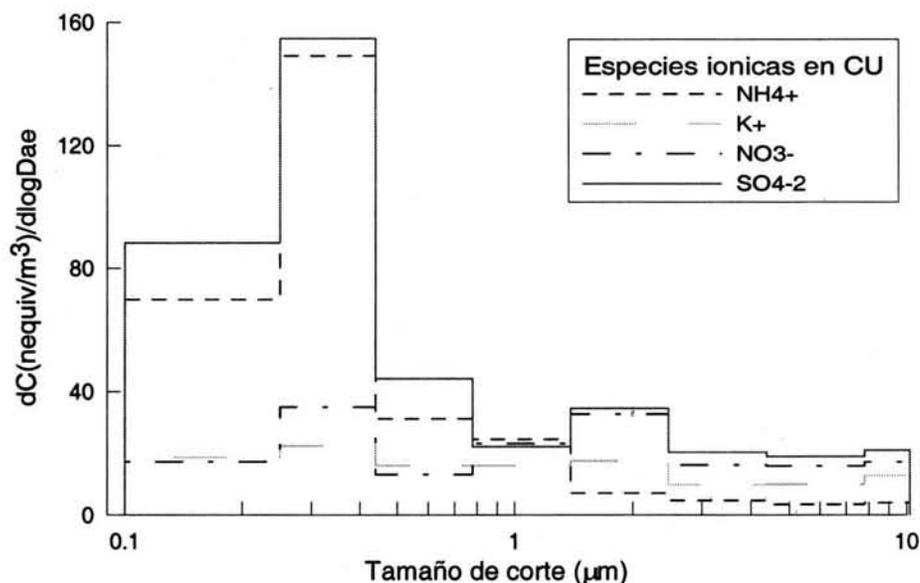


Figura 15. Distribución de los iones por tamaño de partícula en Ciudad Universitaria.

El comportamiento de sulfato muestra un modo en 0.32 µm y otro en 1.8 µm, el primero se debe a reacciones en fase gas y el segundo es el resultado de la reacción de oxidación del dióxido de azufre en fase gas con partículas finas. En atmósferas húmedas, la oxidación típicamente ocurre en las nubes donde el ácido sulfúrico se forma con gotas de agua; si la cantidad de amonio en la atmósfera es inadecuado para llevar a cabo la neutralización del ácido sulfúrico, existen como resultado aerosoles ácidos. Los dos compuestos que se llegan a formar son sulfato de amonio (neutro) y ácido sulfúrico. En el período de muestreo, el promedio de la humedad relativa fue de 51% por lo que no se forma ácido sulfúrico pero sí sulfato de amonio, dado que se presentó un ambiente rico en amonio, lo cual permitió que el sulfato fuera neutralizado completamente.

De igual manera, para el nitrato se aprecian dos modos los cuales corresponden a diferentes procesos de formación. La pequeña cantidad de nitrato en el tamaño de partícula de $0.32 \mu\text{m}$ puede explicarse basados en el efecto Kelvin (Seinfeld y Pandis, 1998), en el cual la presión de vapor afecta la curva en las partículas pequeñas disminuyendo su concentración, y en ocasiones afectando la constante de disociación nitrato-amonio. En otras ocasiones puede no afectar la constante pero el nitrato en el modo fino se distribuye hacia diámetros más grandes. De aquí que se presente el amonio con importante concentración en el tamaño de partícula de $0.32 \mu\text{m}$.

Por otro lado, el sulfato (SO_4^{2-}) es un marcador de quema de combustibles fósiles o emisiones volcánicas, por lo que su presencia en las partículas indica que estas provienen de emisiones antropogénicas y/o emisiones volcánicas, mientras que el potasio (K^+) también es un indicador pero de quema de biomasa, y se observó que aunque está presente éste es mucho menor que el sulfato.

La figura 16, muestra la distribución del carbono en las partículas colectadas en CU con una concentración máxima en el tamaño de partícula de $0.32 \mu\text{m}$, para COrg y CN. Este comportamiento indica que las partículas presentes en la atmósfera del sur de la Ciudad de México provienen en su mayoría de emisiones antropogénicas, como lo es la quema de combustibles fósiles.

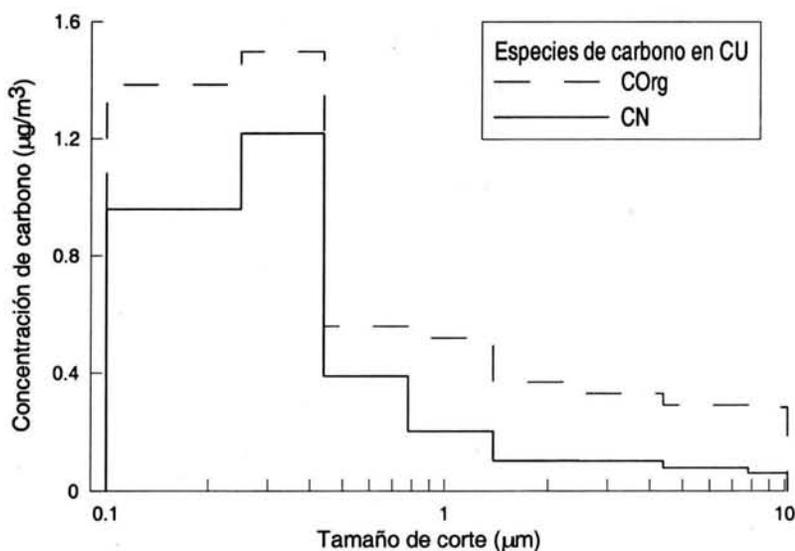


Figura 16. Distribución de carbono por tamaño de partícula, Ciudad Universitaria.

Al hacer una comparación de los resultados de este trabajo para partículas $PM_{1.8}$ con los obtenidos por *Chow y colaboradores (2002)* para $PM_{2.5}$ en la campaña del IMADA, se encuentra que para el sitio Pedregal (localizado a una distancia aproximada de 5 Km. de CU) la concentración promedio de sulfato, nitrato, amonio, potasio y carbono total fue de 4.53, 1.16, 1.96, 0.16 y $10.50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente. Mientras que en este trabajo en el sitio CU se encontraron concentraciones de 4.11 ± 0.72 , 1.80 ± 0.39 , 1.26 ± 0.42 , 0.88 ± 0.34 y $7.2 \pm 0.72 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para las mismas especies. En general, en ambos estudios se presentaron concentraciones del mismo orden, excepto del potasio que es más alto en CU. La diferencia en el potasio puede deberse a las características del sitio de muestreo, ya que durante el mes de febrero del 2001 se presentaron incendios forestales en la zona sur de la Ciudad de México. Además, existen dos incineradores cercanos al lugar donde se obtuvieron las muestras de partículas (Facultades de Medicina y Veterinaria), que pueden influir en los resultados. Para estudios futuros será necesario buscar el origen del potasio en CU.

Aún cuando el presente estudio y la campaña IMADA fueron realizados en diferentes años, tienen en común la temporada de secas; lo que permite hacer una "primera" comparación entre los resultados de ambas campañas.

Puerto Nacional

Los componentes químicos de las partículas en el modo fino ($PM_{1.8}$), el modo grueso ($PM_{(10-1.8)}$) y PM_{10} obtenidos durante los 5 días de mediciones PN, se muestran en el cuadro 7. Las especies más abundantes en las partículas fueron carbono orgánico, carbono negro y sulfato. El carbono total corresponde al 30.6% en $PM_{1.8}$ y al 30% en PM_{10} . La fracción del sulfato corresponde al 29.4% de la masa total en $PM_{1.8}$ y 26% en PM_{10} , se observa una fuerte influencia de actividades antropogénicas por la cantidad representativa de sulfatos presentes en las partículas.

Cuadro 7. Promedios y máximos de las concentraciones ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) de componentes químicos de las partículas en Puerto Nacional.

Especies	$PM_{1.8}$			$PM_{(10-1.8)}$			PM_{10}		
	Prom	Max	DE	Prom	Max	DE	Prom	Max	DE
Concentración total	8.63	10.53	1.36	1.99	2.54	0.53	10.62	12.61	1.36
Amonio (NH_4^+)	0.75	1.02	0.24	0.013	0.025	0.009	0.76	1.05	0.25
Potasio (K^+)	0.31	0.47	0.17	0.05	0.09	0.03	0.37	0.53	0.20
Nitrato (NO_3^-)	0.40	0.58	0.14	0.20	0.32	0.08	0.60	0.78	0.19
Sulfato (SO_4^{2-})	2.53	3.70	0.92	0.21	0.4	0.13	2.75	3.89	0.92
Carbono total	2.64	3.37	0.70	0.52	0.64	0.08	3.18	3.88	0.65
- COrg	1.60	1.99	0.35	0.32	0.38	0.05	2.04	2.42	0.31
- CN	1.03	1.45	0.36	0.19	0.25	0.04	1.13	1.54	0.35
Otros	1.98	3.85	1.39	0.97	1.61	0.58	2.94	5.46	1.84

Nota: Prom = Promedio, Max = Máximo, DE = Desviación estándar.

De acuerdo con *Hitzenberger y Tohno (2001)*, la concentración de CN en regiones remotas está en el intervalo de 0.1-0.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, en áreas rurales se presenta entre 0.1-1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ y en áreas urbanas se encuentra en el orden de algunos $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Los resultados de CN en las partículas medidas en CU muestran un comportamiento de aerosoles de área urbana (3.11 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), mientras que para PN éstos son similares a los reportados para un área rural (1.13 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). La presencia de CN en las partículas puede tener efectos en el clima global, en la visibilidad y en la salud (*Donnet et al., 1993*).

La figura 17, muestra la distribución por tamaño de partícula de las especies iónicas (NH_4^+ , K^+ , NO_3^- , SO_4^{2-}), donde los iones que se presentan en mayor concentración son el sulfato y el amonio en el tamaño de partícula de $0.32 \mu\text{m}$ (modo de condensación), lo que indica que estas partículas son formadas por reacciones entre sus precursores en fase gas. La contribución del nitrato es pequeña lo que indica poca actividad antropogénica de emisiones vehiculares y de uso de fertilizantes para la tierra. El potasio también presenta concentraciones pequeñas, este resultado indica que durante el tiempo de muestreo no se presentaron incendios forestales.

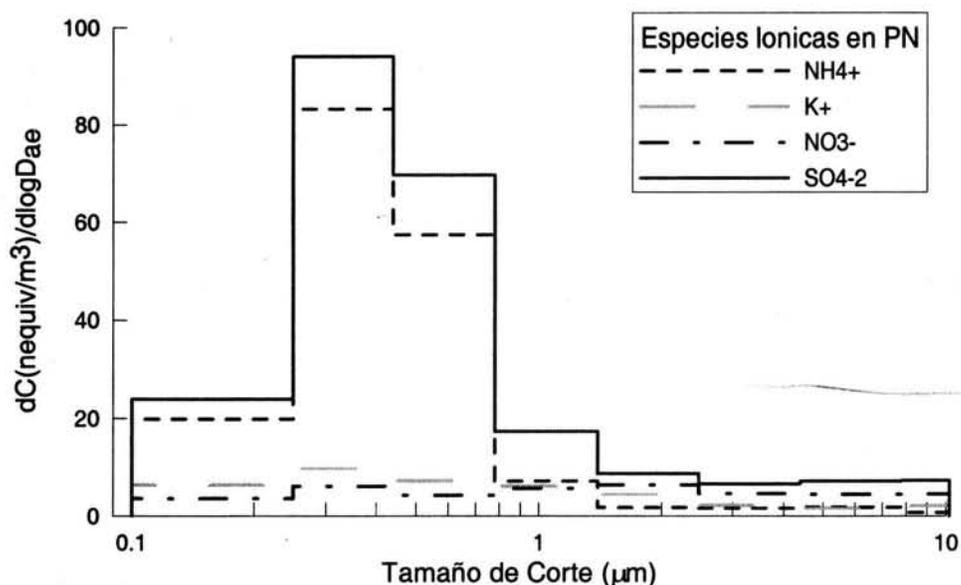


Figura 17. Distribución de los iones por tamaño de partícula, Puerto Nacional.

Por otro lado, en Puerto Nacional se presentaron concentraciones altas de SO_4^{2-} en las partículas PM_{10} que representan aproximadamente la mitad de lo reportado para la Ciudad de México. Esta alta concentración se puede atribuir a la alta concentración de SO_2 medida en el sitio, que por una oxidación del mismo, da como resultado la contribución de SO_4^{2-} en partículas. Al buscar el posible origen del SO_2 , se encontró que en algunas ocasiones existe influencia hacia esta zona por transporte de emisiones de Ciudades aledañas como la Ciudad de México.

La figura 18, indica la distribución de carbono presente en las partículas muestreadas donde se tiene un comportamiento bimodal con una acumulación mayor en el tamaño de partículas de $0.32 \mu\text{m}$ y un segundo modo en las partículas de $5.6 \mu\text{m}$; el carbono presente en el modo fino ($0.32 \mu\text{m}$) se atribuye a emisiones primarias de la combustión, mientras que el carbono en el modo grueso ($5.6 \mu\text{m}$), corresponde a reacciones secundarias entre emisiones primarias y partículas. Esto está de acuerdo con *Seinfeld y Pandis (1998)* donde se reporta que los aerosoles en áreas rurales con una moderada influencia de fuentes antropogénicas presentaron una distribución bimodal con un primer pico entre 0.02 a $0.08 \mu\text{m}$ y un segundo pico en el modo grueso, centrado alrededor de $7 \mu\text{m}$.

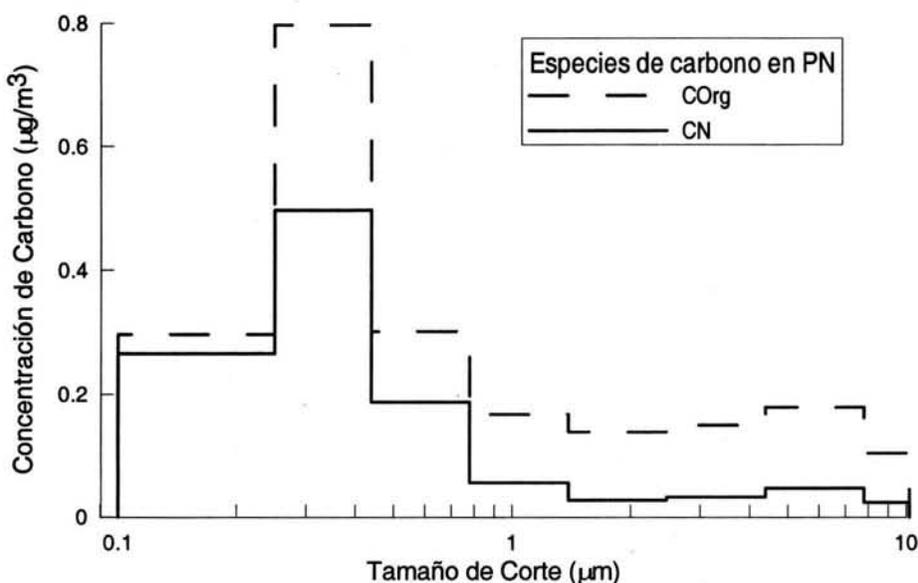


Figura 18. Distribución de carbono por tamaño de partícula, Puerto Nacional.

El modo fino de COrg y CN se atribuye a actividades humanas; el modo grueso se atribuye a la resuspensión de las partículas, los aerosoles con contenido de carbono incrementan de tamaño con el tiempo debido a la coagulación y condensación de gases como es el caso de los compuestos orgánicos volátiles o por sus propiedades higroscópicas en condiciones de alta humedad por la incorporación de agua.

En la figura 19, se reporta la cantidad de concentración total promedio de partículas en Ciudad Universitaria y Puerto Nacional; en ambos sitios se encontró que en el modo de 0.32 μm se presenta la concentración más alta. Cabe resaltar que la masa total de los aerosoles presentes en PN es aproximadamente la mitad de la encontrada en CU.

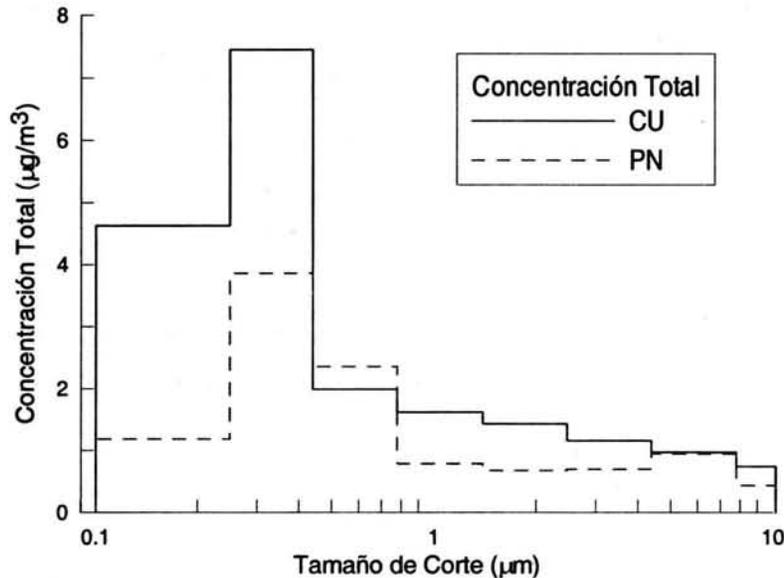


Figura 19. Comparación másica de partículas entre CU y PN.

Diversos estudios tanto en ciudades como en sitios rurales, muestran que la mayor concentración de partículas se encuentra en el modo fino ($\leq 2.5 \mu\text{m}$) (Cheng y Tsai, 2000; Chen et al., 1997; Hand et al., 2002; Hitzenberger y Tohno, 2001), mientras que en otros se reportan importantes concentraciones en el modo grueso. En la mayoría de estos últimos se trata de estudios realizados en sitios cercanos al mar ya que se llevan a cabo reacciones importantes entre gases y la sal de mar presente en la atmósfera (Wall et al., 1988; John et al., 1990; Zhuang y Chan, 1997; Zhuang et al., 1999).

El cuadro 8, resume los resultados de la distribución de la masa total de partículas encontrados en distintos trabajos con la finalidad de compararlos con los obtenidos en éste. Aún cuando en los diferentes trabajos existen diversas metodologías, se puede hacer una comparación con los resultados obtenidos entre ellos.

Cuadro 8. Distribución de la masa total de partículas en distintos trabajos.

Área	Modo condensación (µm)	Modo gota (µm)	Modo grueso (µm)	Referencia
Claremont CA.	0.1-0.3	0.5-0.7	3.0	Wall et al., 1988
Sur de California	0.2±0.1	0.7±0.2	4.4±1.2	Jonh et al., 1990
Carretera, Taiwan	0.18-0.32		5.6-10	Chen et al., 1997
Costa Hong Kong	0.3-0.6		3-6	Zhuang et al., 1997
Costa Hong Kong	0.20±0.15	0.57±0.10	3.95±0.69	Zhuang et al., 1999
Mt. Ali, área remota		0.85-1.7		Cheng et al., 2000
Taichung, área urbana		0.56-1.0	3.2-5.6	Cheng et al., 2000
Costa Taichung, área suburbana		0.56-1.0	3.2-5.6	Cheng et al., 2000
Uji, área urbana	0.15-0.39			Hitzenberger et al., 2001
Viena, área urbana	0.30±0.12			Hitzenberger et al., 2001
Parque nac. Big Bend	0.26±0.04		3.4±0.8	Hand et al., 2002
Ciudad Universitaria	0.32			Este trabajo
Puerto Nacional	0.32		5.6	Este Trabajo

En el trabajo realizado por *Wall y colaboradores (1988)* en Claremont California utilizaron impactores de cascada Berner y encontraron tres modos, en el caso del nitrato fue bimodal para las partículas finas las cuales se asocian a distintos procesos de formación, un modo se da por la reacción en fase gas del ácido nítrico y el amonio (0.1-0.3 µm) y un segundo modo debido a reacciones entre ácido nítrico y partículas finas (0.5-0.7 µm); mientras que el modo encontrado en las partículas gruesas (3 µm) se asoció al amonio y al sodio presente por aire marítimo.

John y colaboradores (1990) encontraron tres modos, dos en el fino y uno en el grueso, en tres sitios del sur de California (urbano, rural y costa); el modo más pequeño (0.2±0.1 µm) se atribuyó al modo de condensación, producto de reacciones en fase gas. El modo 0.7±0.2 µm se identificó como el modo gota y en el modo grueso se ubicó en 4.4±1.2. Ellos encuentran evidencia de que el modo gota es derivado del de condensación por la adición de agua y sulfato. La mayoría de la masa inorgánica de las partículas se encontró en el modo gota excepto durante el período de muy baja humedad relativa. Los equipos de medición utilizados fueron impactores de cascada Berner que miden en un intervalo de tamaño de partícula entre 0.075 y 16 µm.

En los resultados obtenidos por *Chen y colaboradores (1997)* utilizaron un muestreador de semi-volátiles, un impactor de cascada (MOUDI) y un impactor inercial rotatorio multi-etapas. Encontraron que la distribución de las partículas en un sitio de tránsito vehicular es bimodal, con un modo en el intervalo de 0.18-0.32 μm , que corresponde a partículas finas y un segundo modo en las partículas gruesas en el intervalo de 5.6-10 μm . El modo presente en las partículas finas es comparable con el obtenido para CU en este trabajo, en ambos casos se utilizaron impactores de cascada MOUDI.

Zhuang y Chan (1997) encontraron una distribución bimodal de las partículas en un sitio costero de Hong Kong, con un pico en el modo de condensación (0.3-0.6 μm) y otro en el modo grueso (3-6 μm), utilizando un impactor de cascada (MOUDI) de 10 etapas. El modo de condensación se atribuyó a la presencia de constituyentes iónicos como SO_4^{2-} y NH_4^+ , y el modo grueso a los aerosoles generados por componentes crustales, salinos y NO_3^- .

En 1999, *Zhuang y colaboradores*, utilizaron nuevamente impactores de cascada MOUDI en otro sitio costero de Hong Kong, donde obtuvieron que el sulfato, el amonio y el nitrato presentaron un comportamiento trimodal distribuido en el intervalo de tamaño de partícula entre 0.052 y 10 μm . El sulfato y el amonio fueron las especies dominantes en el modo fino ($D_p < 1.8 \mu\text{m}$), coexistieron en el modo de condensación (0.20 μm) y en el modo gota (0.57 μm), donde este último dominó en la distribución de estos dos iones. El nitrato contribuyó mayormente en el modo grueso ($3.95 \pm 0.69 \mu\text{m}$) debido a la reacción entre el ácido nítrico en fase gas y la sal de mar.

Cheng y Tsai (2000) utilizaron dos muestreadores dicótomos (Sierra y Andersen), con los que colectaron partículas finas ($\text{PM}_{2.5}$) y partículas gruesas ($\text{PM}_{2.5-10}$); y un impactor en cascada (MOUDI). Encontraron un comportamiento bimodal de las partículas tanto en el área urbana como en la suburbana, estudiadas, donde el pico con mayor concentración correspondió al modo gota (0.56-1.0 μm) y el más pequeño se atribuyó al modo grueso (3.2-5.6 μm); mientras que el área remota solo presentó un pico en el modo gota (0.85-1.7 μm).

Hitzenberger y Tohno (2001) compararon resultados de la fracción total y el carbono negro presente en aerosoles, entre dos áreas urbanas con ubicación geográfica, fuentes de contaminantes y condiciones meteorológicas no comparables. En una área urbana de Japón utilizaron un impactor Andersen de 12 etapas y en Viena un impactor Berner de 7 etapas; obteniendo para Japón una distribución bimodal en el intervalo sub-micrómetro (0.15 y 0.39 μm) ambos modos presentaron una concentración másica similar y en Viena solo encontraron un modo en 0.3 μm . Ambos sitios son comparables con los resultados obtenidos en este trabajo en el área urbana (CU).

En el caso del trabajo realizado por *Hand y colaboradores (2002)* en un parque nacional, utilizaron tres instrumentos automáticos que funcionan con distintas técnicas para cubrir un intervalo de tamaño de partícula de $0.05 < D_p < 20 \mu\text{m}$; un analizador móvil diferencial, un contador óptico de partículas y finalmente un analizador de tamaño de partícula aerodinámico; en sus resultados encontraron que el comportamiento de las partículas es bimodal, con un pico en el modo de condensación ($0.26 \pm 0.04 \mu\text{m}$) y otro en el modo grueso ($3.4 \pm 0.8 \mu\text{m}$). Estos resultados son comparables con los obtenidos en este trabajo para Puerto Nacional ubicado en el parque nacional Pico de Orizaba.

Como se mostró en el cuadro 8 la distribución de las partículas varía de acuerdo al tipo de partículas medidas (composición química y tamaño), el sitio de muestreo, las condiciones meteorológicas y las técnicas de muestreo utilizadas. Los trabajos realizados por *Hitzenberger y Tohno (2001)* y *Hand y colaboradores (2002)* fueron comparables sin utilizar la misma técnica de muestreo. Mientras que resultados obtenidos con técnicas de muestreo muy parecidas e instrumentos similares (*Chen et al., 1997; Zhuang et al., 1997 y 1999; Cheng y Tsai, 2000*) no presentaron el mismo comportamiento en la distribución de las partículas encontradas, ya que ésta también depende de las fuentes de emisión y los procesos de generación de las mismas.

Por otro lado, las concentraciones emitidas de COrg y CN dependen de los tipos de combustible y las eficiencias de combustión, las relaciones CN/CT y CN/COrg para quema de biomasa y de combustibles fósiles son diferentes. Además, el potasio es un

trazador de biomasa, por lo que la relación K^+/CN es conocida como indicador de quema de biomasa. Debido a que la quema de combustibles fósiles es la principal fuente de sulfato antropogénico, se espera que las relaciones SO_4^{2-}/CN y SO_4^{2-}/CT en un área urbana sean mayores que las de quema de biomasa.

Los resultados de las relaciones CN/CT , $COrg/CN$, $COrg/CT$, K^+/CN y SO_4^{2-}/CN de las partículas encontradas tanto en áreas urbanas como rurales en distintos estudios y las obtenidas para en el presente trabajo se resumen en el cuadro 9.

Cuadro 9. Relaciones CN/CT , $COrg/CN$, $COrg/CT$, K^+/CN y SO_4^{2-}/CN de las partículas.

Área	CN/CT	$COrg/CN$	$COrg/CT$	K^+/CN	SO_4^{2-}/CT	Referencia
Área Urbana						
Ping Tung, Taiwan	0.41 ± 0.06	1.4 ± 0.3	0.58 ± 0.05	NA	NA	Chen et al., 1997
Nagoya, Japón	0.44 ± 0.03	1.25 ± 0.1	0.56	NA	NA	Kadowaki, 1990
Naibori, Kenia	0.14	5.7	0.81	NA	NA	Gatari et al. 2003
Sapporo, Japón	0.54 ± 0.14	0.84 ± 0.37	NA	NA	0.47 ± 0.08	Ohta et al., 1990
Seúl, Corea	0.43 ± 0.05	1.31 ± 0.1	NA	NA	0.47 ± 0.08	Kim et al., 1999
Lahore, Pakistán	0.19 ± 0.03	4.16 ± 0.04	NA	0.23 ± 0.1	0.21 ± 0.04	Smith et al., 1996
Cd. de México	0.31	2.16	0.63/0.69	0.10	0.28	Chow et al., 2002
Pedregal, México	0.25	2.97	0.75	0.08	0.41	Chow et al., 2002
Cd. Universitaria	0.37 ± 0.04	1.73 ± 0.36	0.62 ± 0.04	0.38 ± 0.09	0.58 ± 0.13	Este trabajo
Área Rural						
Nanyuki, Kenia	0.05	18	0.93	NA	NA	Gatari et al. 2003
Meru, Kenia	0.20	4.3	0.86	NA	NA	Gatari et al. 2003
Brasil	0.10 ± 0.03	8.3 ± 0.03	NA	0.52 ± 0.11	0.03 ± 0.01	Ferek et al, 1998
INDOEX	0.46 ± 0.07	1.1 ± 0.24	NA	NA	1.0 ± 0.4	Novakov, 2000
ACE-2, Atlántico	0.38 ± 0.12	1.72 ± 0.2	NA	NA	5.5 ± 2.8	Novakov, 2000*
White Mountains, E.U.	0.04	20.8/19.5	0.95	NA	0.60/0.79	Slater et al., 2002
Puerto Nacional	0.35 ± 0.04	1.87 ± 0.33	0.64 ± 0.04	0.33 ± 0.19	0.88 ± 0.33	Este trabajo

Mayol-Bracero y colaboradores (2002) describen diferencias en las relaciones CN/CT en aerosoles para diferentes fuentes. Una relación de 0.11 ± 0.03 se reporta como quema de biomasa, mientras que una relación de CN/CT de 0.5 se atribuye a la quema de combustibles fósiles.

De igual forma las relaciones encontradas en Brasil (Ferek et al., 1998) de CN/CT con un valor de 0.10 ± 0.03 corresponden a emisiones de quema de biomasa. Las relaciones encontradas de CN/CT correspondientes para CU y PN son de 0.37 ± 0.04 y 0.35 ± 0.04 , respectivamente. Las emisiones de vehículos e industria por quema de combustibles fósiles enriquecen la presencia de carbono negro en los aerosoles de CU, pero para ambos sitios se encontró una relación muy similar e indican que existe una contribución tanto de quema de biomasa como de combustibles fósiles; esto conlleva a asumir que existe una influencia de aerosoles con alto contenido de carbono negro en PN por transporte.

Kadowaki (1990) utiliza las relaciones CN/CT y COrg/CN como indicadores de la producción de aerosoles orgánicos secundarios, encuentra en estas relaciones que la conversión gas a partícula por reacciones fotoquímicas contribuye fuertemente al total de aerosoles orgánicos. Las relaciones de COrg/CN obtenidas en el presente trabajo fueron de 1.73 ± 0.36 para CU y de 1.87 ± 0.33 para PN; por lo que se observó mayor presencia de COrg en las partículas que CN.

En general en áreas rurales la presencia de COrg es mayor que la de CN. Otro indicador de este fenómeno es la relación COrg/CT, que para CU fue de 0.62 y para PN de 0.64, por lo que 62 y 64% del carbono total corresponde a carbono orgánico, respectivamente. Como ya se mencionó anteriormente el potasio es un indicador de quema de biomasa y el sulfato de quema de combustibles fósiles, la relación K^+/CN tanto en CU como en PN fueron similares del orden de 0.3, lo que indica que hay emisiones por quema de biomasa en ambos sitios. La relación SO_4^{2-}/CT fue 0.88 ± 0.33 y 0.58 ± 0.13 para PN y CU, respectivamente. Como se puede ver el valor encontrado para PN fue más grande que el de la zona urbana, una posible explicación es la presencia de concentraciones altas de SO_2 en el área rural. Dicha relación fue comparable con la obtenida por Slater y colaboradores (2002), donde reportan una influencia de zonas industrializadas hacia la reserva ecológica "White Mountains" por transporte.

Las relaciones CN/CT y COrg/CN de Puerto Nacional son muy parecidas a las mediciones llevadas a cabo en los estudios INDOEX y ACE-2, los cuales son sitios rurales influenciados por emisiones de quema de combustibles fósiles por transporte. Al igual que la relación COrg/CT obtenida en Pedregal (0.72 para $PM_{2.5}$ y 0.75 para PM_{10}) por *Chow y colaboradores (2002)* es del orden de las encontradas en este trabajo en CU (0.62 ± 0.04) y PN (0.64 ± 0.04).

4.2.1 Validación de datos

El balance iónico se llevó a cabo con los datos obtenidos para ambos sitios (Figura 20) y este corresponde a la suma de los cationes (NH_4^+ , K^+) contra la suma de los aniones (NO_3^- , SO_4^{2-}). La comparación de las sumas de iones provee un indicativo de si la mayoría de especies iónicas fueron determinadas cuantitativamente. Para ambos sitios se obtuvo una buena correlación, en el caso de CU es de 0.90 y para PN es de 0.97; se puede observar con la pendiente de las gráficas una desviación de entre 5 y 20% con una pequeña deficiencia de cationes. Se observa que la cantidad de amonio es suficiente para neutralizar el sulfato presente en el ambiente. El sodio, calcio y cloruros no se determinaron debido a que uno de los objetivos del estudio era establecer la posible influencia de contaminación originada por procesos antropogénicos.

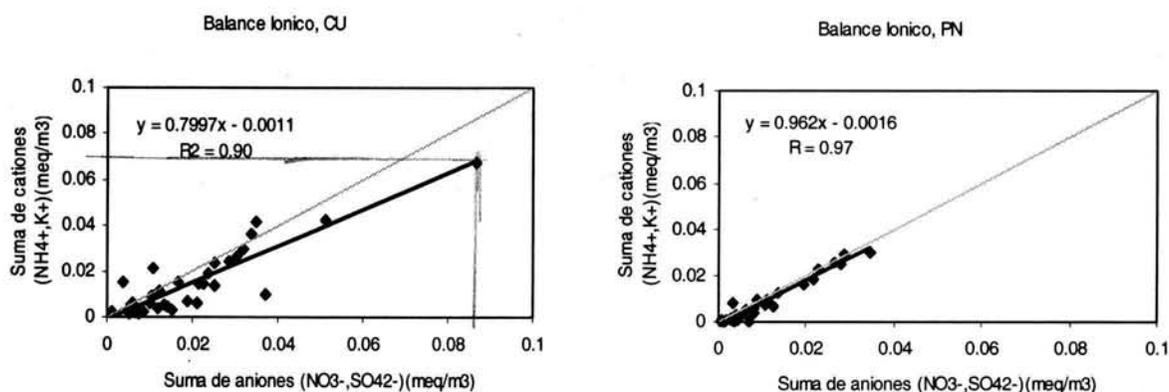


Figura 20. Balance iónico en CU y PN.

La validación de los datos de todas las especies (NH_4^+ , K^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , COrg , CN) que se midieron en las partículas durante la campaña se presentan en la figura 21, corresponde a la suma de especies de PM_{10} contra la concentración total ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), para ambos sitios. Las correlaciones obtenidas son buenas, de 0.95 en CU y 0.92 en PN.

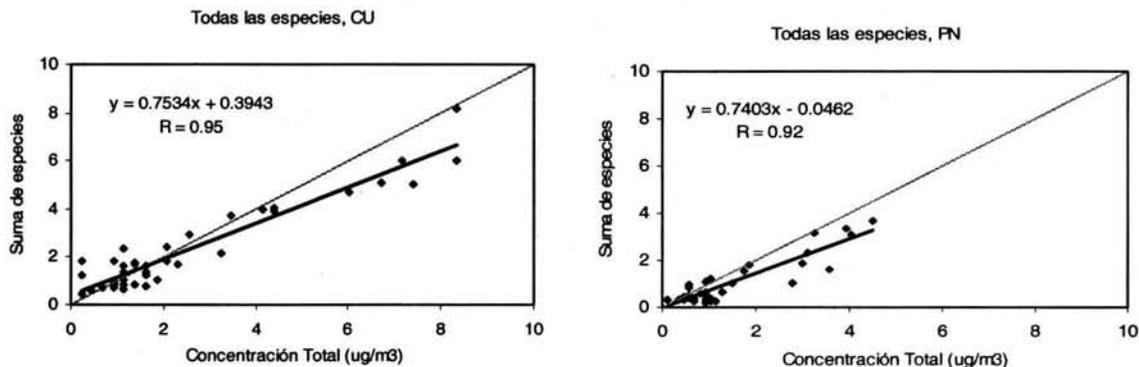


Figura 21. Validación de datos, incluyen todas las especies en ambos sitios.

Las relaciones de $\text{PM}_{1.8}$ y gruesa ($\text{PM}_{10-1.8}$) se representan en la figura 22, se observó que para $\text{PM}_{1.8}$ las correlaciones y pendientes son aceptables sin embargo, para la fracción gruesa ($\text{PM}_{10-1.8}$) los datos tienen un comportamiento fuera de lo esperado.

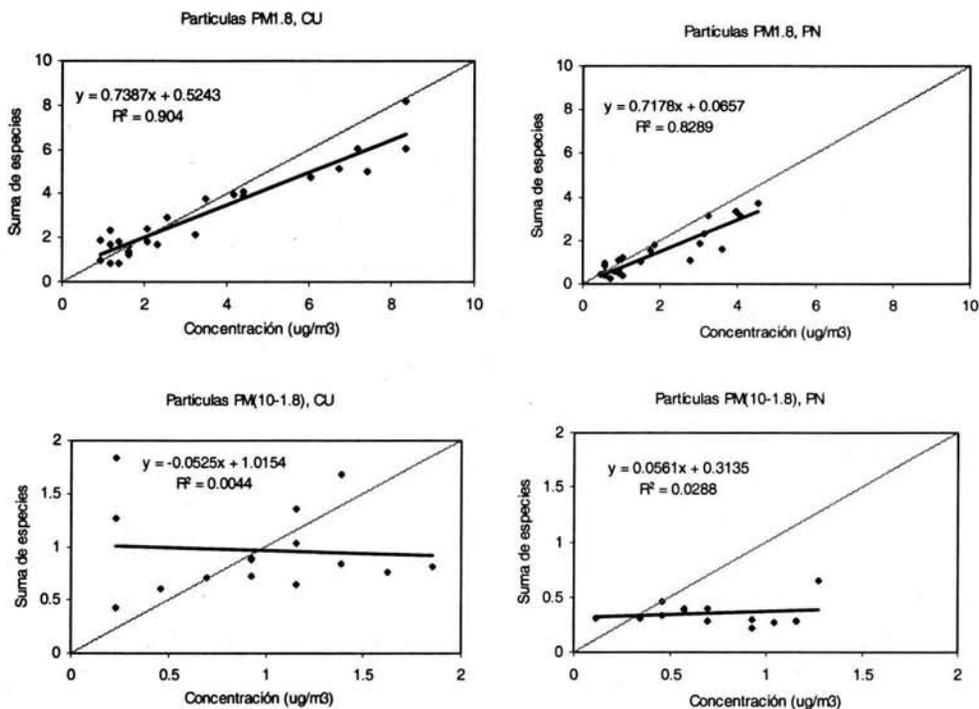


Figura 22. Validación de datos, relaciones $\text{PM}_{1.8}$ y $\text{PM}_{10-1.8}$.

4.3 Propiedades ópticas y radiación.

Las propiedades ópticas de las partículas en Ciudad Universitaria se reportan en las series de tiempo de la figura 23, al igual que las correspondientes para radiación global y temperatura, utilizando promedios de 5 minutos.

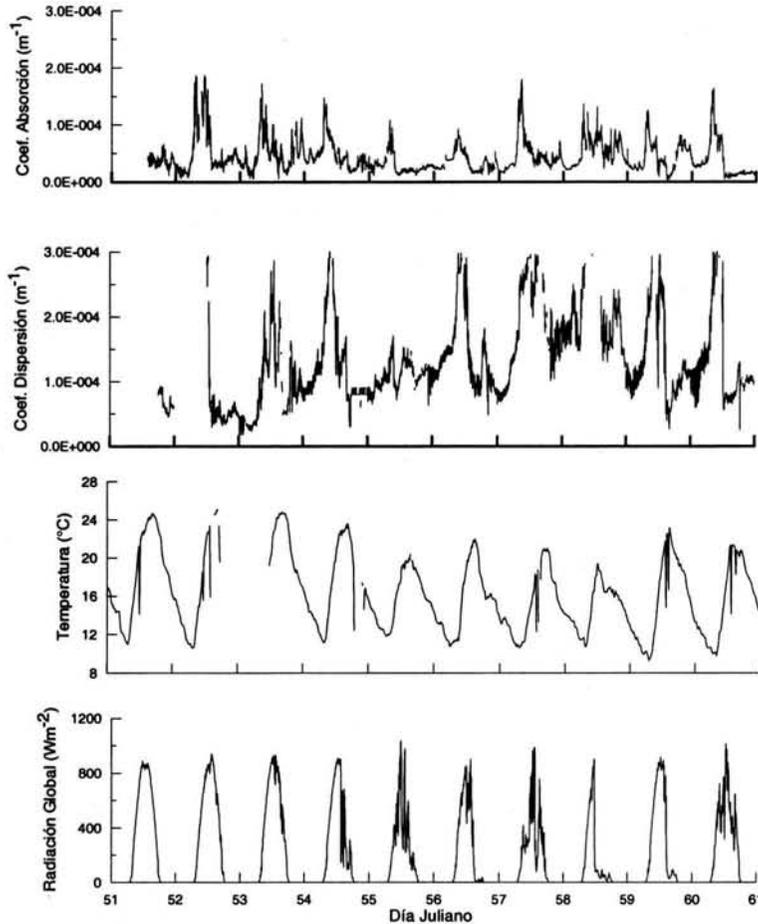


Figura 23. Series de tiempo para σ_a , σ_s , temperatura y radiación global, Ciudad Universitaria.

El coeficiente de absorción (σ_a) de las partículas representa la cantidad de luz que es absorbida por éstas, en el caso de CU el valor máximo promedio se encuentra en $1.9 \times 10^{-4} \text{ m}^{-1}$ y el mínimo a $0.1 \times 10^{-4} \text{ m}^{-1}$, el σ_a tiene una fluctuación a lo largo del día, donde los máximos se presentaron entre las 8:00 y 10:00 horas.

En el caso del coeficiente de dispersión de las partículas (σ_s), se presenta una fluctuación diaria en la cual los máximos valores están entre las 9:00 y 11:00 horas, estos son del orden de $3 \times 10^{-4} \text{ m}^{-1}$, mientras que los valores mínimos son del orden de $0.3 \times 10^{-4} \text{ m}^{-1}$. Como se observa los valores máximos del coeficiente de absorción (σ_a) se encuentran en el mismo período de tiempo cuando también esta presente la mayor concentración de gases contaminantes, producto de la combustión (CO , NO_x y SO_2).

Los patrones diurnos de absorción y dispersión son más altos en la mañana que en la tarde y el coeficiente de dispersión es mayor que el coeficiente de absorción. Los picos de absorción mas altos aparecen muy temprano por la mañana (7:00-9:30 horas), mientras los picos de dispersión aparecen después (9:30-11:00 horas). Los picos de absorción temprano pueden atribuirse a las elevadas concentraciones de carbono negro por emisiones vehiculares en las horas pico del tráfico y los picos de dispersión pueden ser atribuidos a aerosoles secundarios formados por la fotoquímica de la atmósfera (*Castro et al, 2001; Baumgardner et al., 2003*).

El comportamiento de la temperatura en CU muestra un patrón de fluctuación diario con temperaturas mínimas alrededor de 10°C durante la mañana y las máximas de 25°C alrededor de las 14:00 horas. Respecto a la radiación global se observa su relación directa con la temperatura ya que su comportamiento diario es muy similar, sin embargo los valores máximos (1000 Wm^{-2}) se presentaron entre las 12:00 y 14:00 horas; esta discrepancia es debida a que cuando la radiación tiene contacto con la tierra existe un tiempo de calentamiento de ella, obteniendo temperaturas máximas posteriores.

La figura 24 muestra los resultados de los coeficientes de absorción y dispersión de la luz de las partículas, así como los datos de temperatura y radiación global en Puerto Nacional, utilizando promedios de 5 minutos.

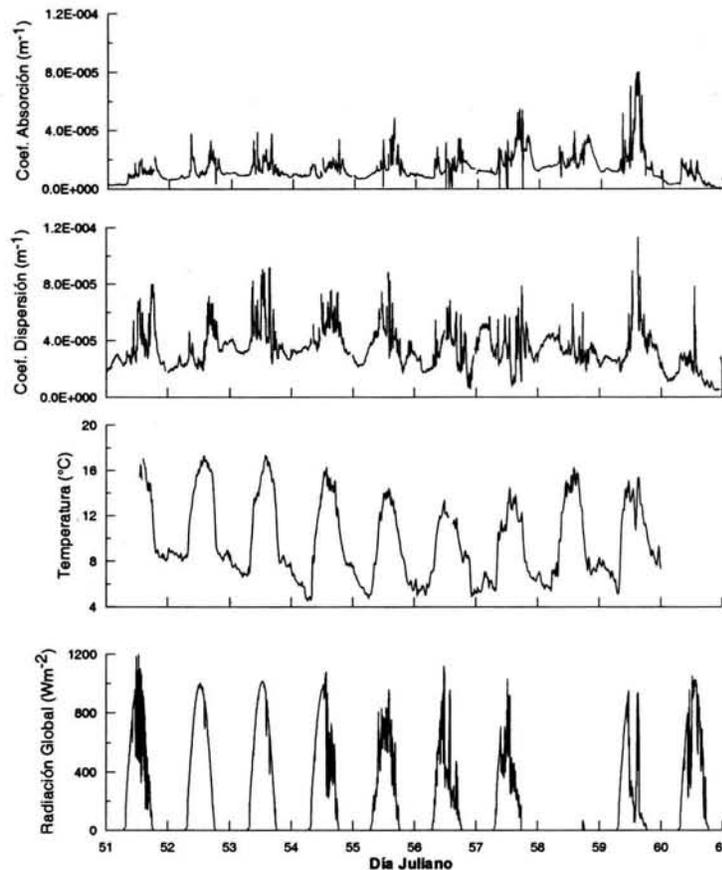


Figura 24. Series de tiempo del σ_a , σ_s , temperatura y radiación global, Puerto Nacional.

Los datos del coeficiente de absorción y dispersión muestran que existe una fluctuación diaria, presentaron valores máximos de aproximadamente $8 \times 10^{-5} \text{ m}^{-1}$ y $1 \times 10^{-4} \text{ m}^{-1}$ entre 11:00 y 17:00 horas, respectivamente; mientras que los valores mínimos son alrededor de $2.4 \times 10^{-6} \text{ m}^{-1}$ para el σ_a y $1.7 \times 10^{-5} \text{ m}^{-1}$ para el σ_s .

La temperatura en PN fluctúa en un intervalo de 4 a 17 °C en el transcurso del día en toda la campaña; como se hizo notar la temperatura en PN durante este período fue menor que la registrada en CU, esto se debe a que la altitud en PN es mayor (3300 msnm).

La radiación global alcanza valores máximos alrededor de 1200 Wm^{-2} , pero también se ven mayores interferencias que en CU debido a la presencia de una mayor cantidad de nubes y lluvia la cual se presentó el día juliano 55, además de una nevada en los últimos dos días de la campaña.

En la figura 25 se reporta el espesor óptico (τ) encontrado para Ciudad Universitaria y Puerto Nacional, donde este presenta mayor variabilidad en PN y se tienen valores más altos que en CU, probablemente por presencia de nubes y polvo en PN.

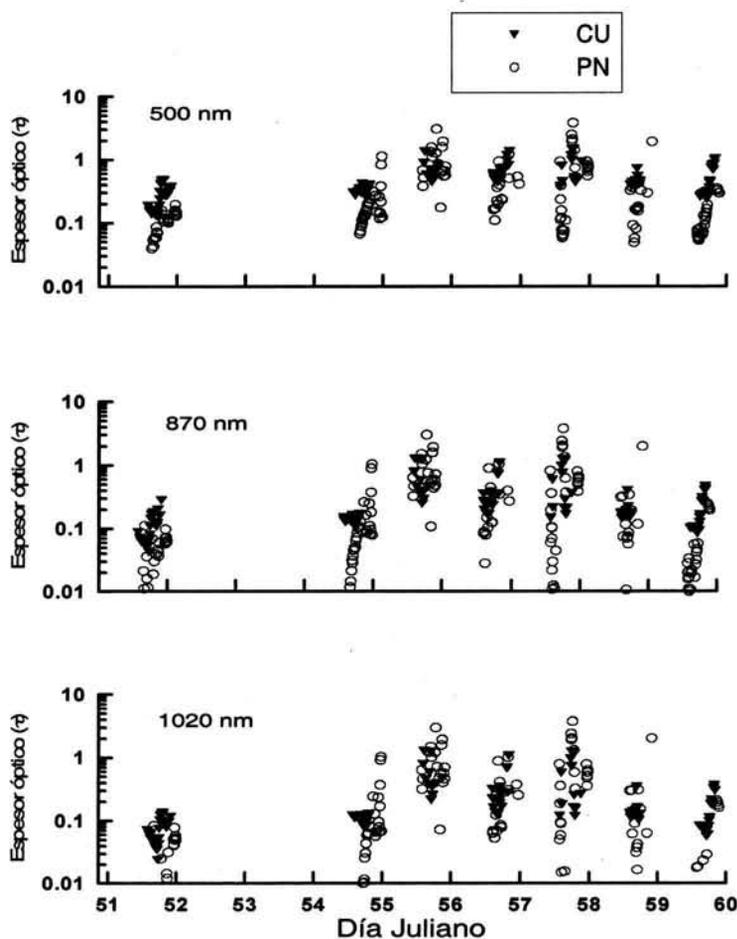


Figura 25. Espesor óptico (τ) en Ciudad Universitaria y Puerto Nacional.

Estudios anteriores (*Vasilyev et al, 1995a; Baumgardner et al., 2000*) muestran que en la Ciudad de México el espesor óptico se encuentra entre 0.6-1.2 y 0.5-0.8 en longitudes de onda UV y visible, respectivamente. En este trabajo el reportado en luz visible (500 nm) es comparable con lo reportado anteriormente para la Ciudad de México ya que el promedio en CU fue de 0.7, en el caso de PN se encontraron valores mayores, del orden de 1. Mientras que el albedo de dispersión simple se encuentra entre 0.7-0.9 y 0.6-0.8 para longitudes de onda UV y Visible, respectivamente.

En el caso de las partículas sus propiedades ópticas están fuertemente ligadas a su composición química. Tanto el tamaño, la composición química y la concentración de las partículas influyen fuertemente en la visibilidad. El sulfato y el carbono orgánico son los principales compuestos que dispersan la luz, mientras que el carbono negro la absorbe, estas especies son las dominantes responsables de la reducción de la visibilidad, también el nitrato puede ser importante en algunas regiones. Los factores meteorológicos, particularmente humedad, contribuyen a la reducción de la visibilidad (*Cheng y Tsai, 2000*).

La visibilidad (Vis) se calculó considerando el coeficiente de extinción ($\sigma_e = \sigma_a + \sigma_s$) de las partículas en la ecuación de Koschmieder (*Jacobson, 2002*):

$$\text{Vis} = 3.912/\sigma_e$$

Los parámetros ópticos: coeficiente de dispersión (σ_s), coeficiente de absorción (σ_a), coeficiente de extinción (σ_e), albedo de dispersión simple (ω) y visibilidad, obtenidos para CU y PN entre las 6:00 y 18:00 horas se reportan en los cuadros 10 y 11, respectivamente. Las unidades reportadas son Mega metros ($\text{Mm} = 10^6 \text{ m}$).

Cuadro 10. Parámetros ópticos en Ciudad Universitaria.

Fecha	Día Juliano	σ_s (Mm^{-1})	σ_a (Mm^{-1})	σ_e (Mm^{-1})	τ	Vis (Km)
02/20/01	51	80.00±1.1	31.48±1.1	111.48±1.1	0.71	35.09
02/21/01	52	99.56±11.1	42.43±4.8	141.99±14.3	0.66	40.15
02/22/01	53	122.57±5.5	59.30±2.7	181.88±6.9	0.66	26.96
02/23/01	54	170.85±6.4	56.13±2.5	226.98±8.0	0.75	21.71
02/24/01	55	118.28±1.7	30.13±1.7	148.42±2.7	0.80	27.60
02/25/01	56	172.84±6.2	38.57±1.7	211.41±7.6	0.82	22.22
02/26/01	57	243.86±4.7	67.33±3.0	311.20±5.0	0.78	13.08
02/27/01	58	287.36±9.7	66.91±1.8	354.1±10.8	0.80	12.65
02/28/01	59	186.57±8.1	43.54±2.5	230.1±9.5	0.80	25.01
03/01/01	60	169.11±8.6	46.78±3.7	215.8±11.4	0.81	28.14
Promedio	----	165.10	48.26	213.36	0.76	25.26

Cuadro 11. Parámetros ópticos en Puerto Nacional.

Fecha	Día Juliano	σ_s (Mm^{-1})	σ_a (Mm^{-1})	σ_e (Mm^{-1})	τ	Vis (Km)
02/20/01	51	37.09±1.2	9.59±0.5	46.68±1.6	0.79	94.36
02/21/01	52	34.07±1.2	14.57±0.7	48.65±1.8	0.70	92.20
02/22/01	53	49.08±1.4	15.96±0.7	65.05±2.0	0.75	66.35
02/23/01	54	47.59±1.0	13.52±0.5	61.11±1.3	0.78	67.33
02/24/01	55	46.03±1.1	16.88±0.9	62.91±1.8	0.73	66.43
02/25/01	56	35.45±1.0	14.72±0.6	50.18±1.3	0.70	84.29
02/26/01	57	31.33±1.1	22.64±1.1	53.97±1.6	0.58	78.91
02/27/01	58	35.12±0.6	19.76±0.5	54.88±0.9	0.63	73.47
02/28/01	59	55.30±3.5	30.61±2.1	85.91±5.4	0.63	64.75
03/01/01	60	21.94±0.8	9.13±0.5	31.07±1.2	0.72	154.62
Promedio	----	39.32	16.74	56.04	0.70	84.27

La visibilidad promedio en CU fue de 25 Km., mientras que la visibilidad en PN fue de 84 Km.; lo cual indica que los aerosoles afectan la visibilidad.

Molnár y Mészáros (2001) obtienen que las partículas finas controlan la absorción y la dispersión de la luz, ya que el 90% de la extinción de la luz es debido a éstas, mientras la contribución de las partículas gruesas es solo del 10%.

La dispersión de la luz domina a la extinción en ambos tamaños y la absorción solo tiene una pequeña contribución. En los resultados de este trabajo se encontró también que la dispersión tiene una contribución más importante que la absorción, a la extinción de la luz.

En el caso del albedo de dispersión simple para áreas contaminadas varia entre 0.8 y 0.9, mientras que para áreas limpias o poco influenciadas por efectos antropogénicos esta en el intervalo de 0.90-0.95. El albedo de dispersión simple promedio obtenido en CU fue de 0.76, el cual es comparable con el reportado por *Edgerton y colaboradores (1999)* que fue de 0.8 promedio para la Ciudad de México; estos valores indican que las partículas presentes en la atmósfera de la ciudad tienen una fracción importante de material absorbente como es el caso del carbono negro. El albedo de dispersión simple promedio obtenido en PN fue de 0.70, este valor es bajo respecto a lo que se esperaba, probablemente por la presencia de nubosidad durante la campaña.

El cuadro 12, presenta una comparación de las propiedades ópticas de las partículas (σ_s , σ_a , σ_e , ω) y la visibilidad obtenidas en este estudio con los resultados de otros investigadores.

Cuadro 12. Propiedades ópticas de los aerosoles, distintos casos de estudio.

Área	σ_s (Mm^{-1})	σ_a (Mm^{-1})	σ_e (Mm^{-1})	ω	Vis (Km)	Referencia
Hungaria (área rural)	70.0	5.8	75.8	0.92	--	Molnàr et al, 2001
La Merced	225.25	80.80	306.05	0.72	20.9	Eidels SD, 2002
Pedregal	141.98	58.0	199.98	0.68	30.3	Eidels SD, 2002
Ajusco	142	22.3	164.3	0.86	--	Raga et al, 2001
CU	165.10	48.26	213.36	0.76	25.26	Este trabajo
PN	39.32	16.74	56.04	0.70	84.27	Este trabajo

Los coeficientes de absorción, dispersión y extinción de las partículas encontrados en CU son comparables con los obtenidos por *Eidels (2002)* en Pedregal; mientras que el coeficiente de absorción reportado para Puerto Nacional ($16.74 Mm^{-1}$) es relativamente comparable con el obtenido en el Ajusco ($22.3 Mm^{-1}$) por *Raga y colaboradores (2001)*.

Tanto el Ajusco como Puerto Nacional se encuentran en áreas naturales protegidas, en el caso del primero hay evidencia de la importante influencia de la contaminación generada en la Ciudad de México y por incendios forestales en el sitio; para el caso de PN la presencia de polvo es un elemento importante en la absorción de luz.

Como ya se mencionó anteriormente el carbono negro es el elemento que participa mayormente en la absorción de la luz lo cual lo relaciona directamente con el coeficiente de absorción en las partículas; mientras que los sulfatos, nitratos y carbono orgánico presentes son los que dispersan en mayor proporción la luz en las partículas y están relacionados directamente con su coeficiente de absorción. En los resultados de este trabajo se observa que el coeficiente de dispersión es mayor que el coeficiente de absorción en todos los casos lo que indica la presencia de compuestos que mayormente dispersan la luz.

El albedo de dispersión simple (ω) en CU de 0.76 Mm^{-1} es muy similar al reportado por *Eidels (2002)* en La Merced (0.72 Mm^{-1}); mientras que para PN es de 0.70 Mm^{-1} . Valores pequeños del ω indican que la dispersión de las partículas es poco significativa en comparación a la absorción. Por otra parte la visibilidad para CU (25.26 Km.) es comparable con la obtenida tanto en Pedregal (30.3 Km.) como en La Merced (20.9 Km.); mientras que la obtenida en PN es mucho mayor (84.27 Km.).

Molnár y colaboradores (2001) por su parte reporta resultados obtenidos en un área rural en Hungría, donde utiliza equipos similares a los del presente trabajo y el de *Eidels (2002)*, y obtiene valores para el coeficiente de dispersión, absorción y extinción de 70.0 Mm^{-1} , 5.8 Mm^{-1} y 75.8 Mm^{-1} respectivamente. El coeficiente de extinción para PN es del orden de 56.04 Mm^{-1} .

4.4 Modelo de trayectorias.

Simulaciones numéricas llevadas a cabo por *Fast y Zhog (1998)* y *Whiteman et al. (2001)* muestran que los procesos de limpieza en la ZMVM ocurren cuando el aire frío entra a la cuenca desde el noreste y del sureste produciendo una circulación que hace crecer la capa límite y el aire salga de la cuenca.

Como se mencionó anteriormente (inciso 4.1), los parámetros de meteorología en Puerto Nacional se perdieron por problemas técnicos, por lo que no se pudo establecer de una manera más tangible la relación de los contaminantes presentes con la dirección y velocidad del viento, y así obtener los resultados esperados de una contaminación por transporte de la Ciudad de México o de alguna otra zona urbana. Por lo que se utilizó el modelo *Hysplit*, el cual cuenta con un sistema completo para realizar simulaciones de trayectorias simples de una parcela de aire.

Utilizando el modelo con la versión trayectoria hacia atrás (*back trajectories*) se determinó la trayectoria seguida por una parcela de aire 24 horas antes de su llegada a PN para todos los días de la campaña a tres diferentes altitudes (3300, 3500 y 3800 msnm), cada seis horas (00:00, 06:00, 12:00 y 18:00 horas) (ANEXO 1).

Ejemplos de estas trayectorias se presentan en la figura 26, donde se presentan los días Julianos 51 y 52 a las 6:00 horas (hora local), con la trayectoria hacia atrás (*back-trajectories*) 24 horas antes.

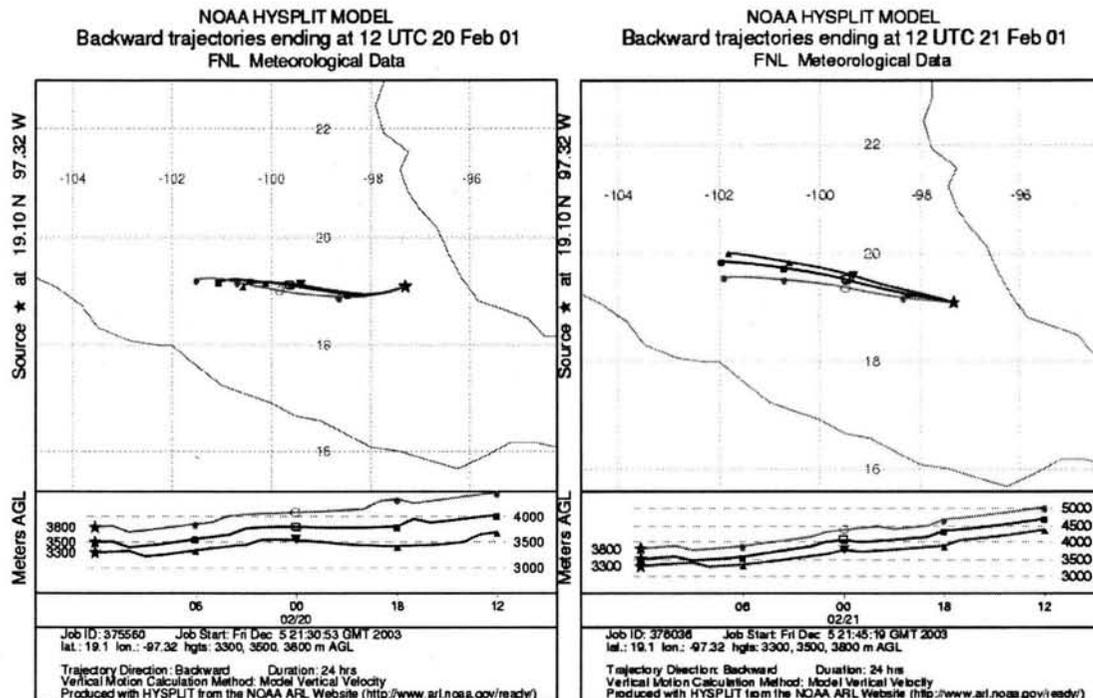


Figura 26. Trayectorias de los días Julianos 51 y 52.

De acuerdo con los resultados obtenidos por el modelo, la posible explicación sobre los altos niveles de contaminantes encontrados en Puerto Nacional ubicado en el parque nacional Pico de Orizaba, es la influencia de ciudades cercanas y ubicadas en la dirección donde se localizan la mayoría de las trayectorias hacia atrás, entre las que se encuentran la Ciudad de México, Morelos y Oaxaca.

Otro foco de posible influencia hacia Puerto Nacional puede ser el volcán Popocatépetl, ya que el Pico de Orizaba se encuentra a aproximadamente 150 Km al este del Popocatépetl, y durante el mes de enero tuvo una actividad importante y el patrón de vientos (a nivel sinóptico) presentaba una fuerte componente en dirección hacia el Pico de Orizaba, pero durante la época de muestreo el volcán no presentó alguna actividad importante, CENAPRED (Centro Nacional de Prevención de Desastres) (<http://www.cenapred.gob.mx>) reportó que: El volcán Popocatépetl presentó poca actividad con exhalaciones esporádicas de baja intensidad y corta duración (no mayor de cinco minutos) de vapor de agua, gases, y ocasionalmente cenizas; su emisión no alcanzó más de dos kilómetros de altura y poca sismicidad. Las emisiones sobre el cráter se desplazaron al Noreste. Durante la época de muestreo se presentó nubosidad en la zona del volcán Popocatépetl.

Para reforzar el punto anterior se utilizaron las imágenes del sensor AVHRR (Advanced Very High Resolution Radiometer) las cuales son enviadas de satélites de la NOAA (National Oceanographic and Atmospheric Administration). Estos tienen una altitud orbital de 833 Km. y una resolución espacial de 1.1 Km., esto significa que cada celda o píxel cubre un área a nivel superficie de aproximadamente 1 Km. por 1 Km. Estos satélites tienen la habilidad de dar la cobertura global de la tierra dos veces al día, cuatro veces si hay dos satélites disponibles y seis veces si hay tres.

Los sensores AVHRR tienen 5 bandas o canales; y sus características espectrales se observan en el cuadro 13.

Cuadro 13. Bandas o canales del sensor AVHRR

Numero de Banda	Longitud de onda (μm)	Espectro
1	0.58-0.68	Visible
2	0.72-1.10	Infrarrojo cercano
3	3.55-3.93	IR Termal
4	10.50-11.50	IR Termal
5	11.50-12.50	IR Termal

Las bandas de AVHRR se utilizan para crear en las imágenes la simulación de colores de la naturaleza.

La ventana electromagnética para las observaciones del volcán se encuentra en la región del visible al microondas incluyendo el infrarrojo. El procesamiento de las imágenes del sensor AVHRR fue: primero se selecciona el área de estudio, regularmente un rectángulo. Las bandas 1 y 2 (visible e infrarrojo cercano) se calibran con valores del albedo calculados por Lauriston y Nelson, 1979; y las bandas 3, 4 y 5 se calibran con grados Celsius. Posteriormente las imágenes son georegistradas usando la línea digital de límite del mundo y geoméricamente se adjunta a la proyección cónica conformal de Lambert. Para no crear una confusión entre la pluma del volcán y la presencia de nubes, se caracteriza la pluma en el visible (Canal 1) con una diferencia de temperatura aguda del canal cuatro menos el canal 5. Este criterio de discriminación se basa en la gran emitancia de piroclásticos cubiertos con SO₂ en la banda del canal 5 con respecto a la emitancia del canal 4.

Un ejemplo de estas imágenes se observa en la figura 27 y de una manera más extensa para todo el período de muestreo se presentan las imágenes correspondientes en el Anexo 2 (Nota: Las imágenes del sensor AVHRR fueron proporcionadas por Gonzalo Valdez del Instituto de Geografía de la UNAM).



Figura 27. Imagen del sensor AVHRR que muestra la nula actividad del volcán Popocatépetl, 20 de febrero de 2001.

Durante el período de muestreo las imágenes no reflejan ninguna actividad de volcán Popocatépetl, como lo reflejan la temperatura (banda 3), los puntos de calor (resta de bandas 3 y 4) y la resta de bandas 4-5 ayudan a identificar si hay algunas nubes que no sean de naturaleza meteorológica como puede ser ceniza u otro material, pero estas tampoco reflejan presencia de actividad.

Por otra parte *Álvarez R. y colaboradores (2000)* han estudiado el impacto de las exhalaciones del volcán Popocatépetl utilizando las imágenes de satélite del sensor AVHRR, en el período analizado del 8-14 de marzo de 1996, encontraron una afectación a 6 millones de personas en seis estados y 274 municipios cubriendo un total de 53,150 Km². La población rural fue más vulnerable que la población urbana. Dentro de este mismo estudio se muestra la influencia del volcán Popocatépetl hacia el volcán Pico de Orizaba durante el 14 de marzo de 1996 donde la pluma cubre una distancia de 204 Km. sobre los estados de Puebla y Veracruz; donde la población de Puebla fue la más afectada. Para evaluar el impacto potencial a la población, determinaron la magnitud de la pluma dependiendo de parámetros como la ruta de erupción del volcán, la velocidad y dirección del viento hacia la cual se desplazó la pluma, para así realizar un modelo dinámico del movimiento de ésta.

4.5 Comparación con el programa IMPROVE.

Los resultados del presente trabajo se compararon con los obtenidos en IMPROVE con la finalidad de poder establecer si existe un deterioro atmosférico por la contaminación del aire en el área estudiada del parque nacional Pico de Orizaba. Debido a que la campaña de medición del presente trabajo se realizó en el período 20 de febrero al 2 de marzo del 2001 las comparaciones se hicieron solo con la estación de invierno.

Entre las especies químicas a comparar se consideraron el sulfato, nitrato, carbono orgánico y carbono negro, mostradas en la figura 28. Se observa que los resultados obtenidos en Puerto Nacional son comparables con los de tres regiones en Estados Unidos de Norte América (Mid Atlantic, Mid South y Southeast).

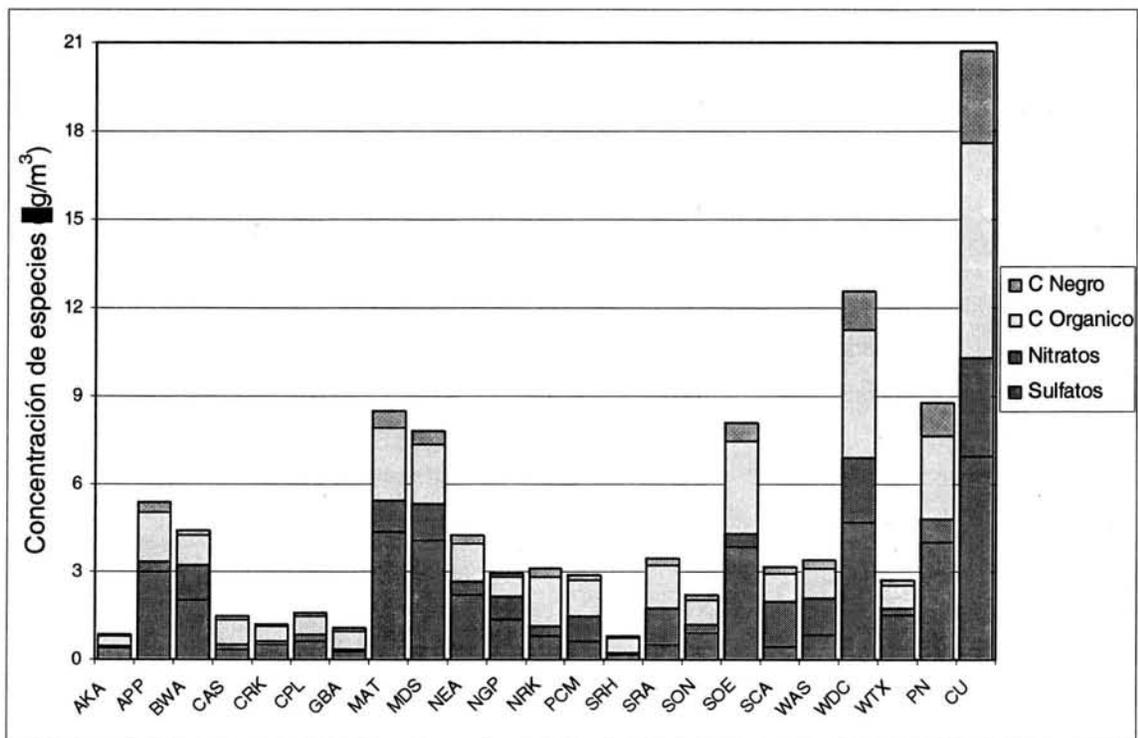


Figura 28. Composición de las partículas, programa IMPROVE, PN y CU.

Ciudad Universitaria presenta concentraciones mucho más altas aún comparadas con las obtenidas en Washington DC.

En la figura 29 se muestran los valores del coeficientes de absorción y dispersión de las partículas reportadas en el programa IMPROVE y en el de este trabajo. Se encuentra que el coeficiente de dispersión es mayor que el de absorción tanto para las regiones que involucran el programa IMPROVE como los obtenidos en este trabajo para CU y PN. Esto indica mayor presencia de partículas que contienen sulfatos, carbono orgánico y polvo (los cuales dispersan la luz), y en menor proporción la presencia de partículas con carbono negro el cual absorbe luz.

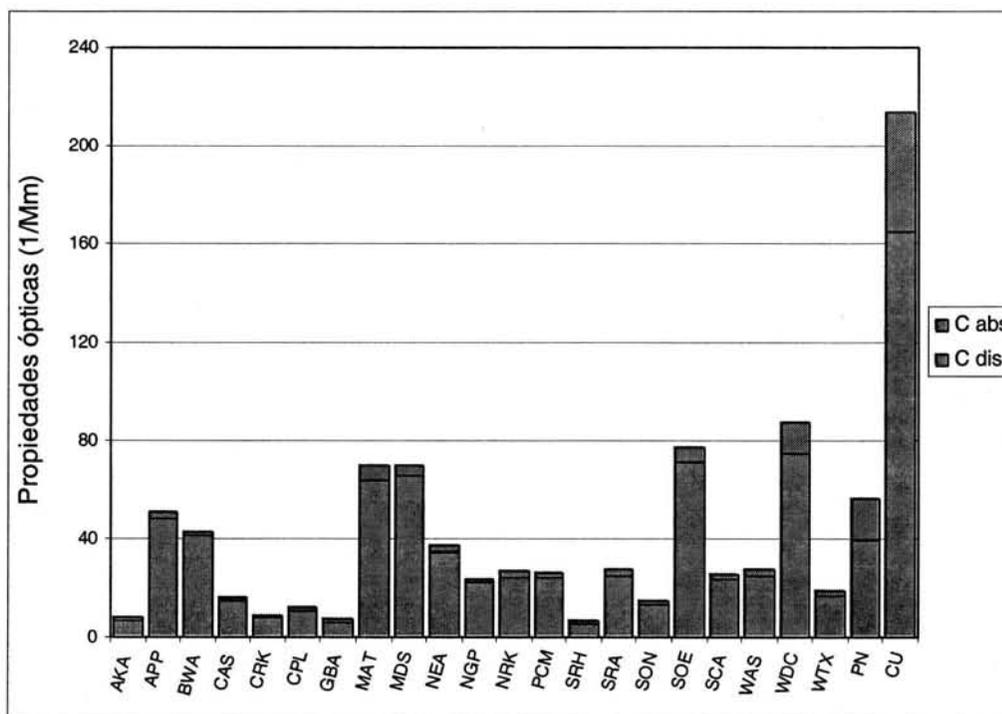


Figura 29. Propiedades ópticas de las partículas, programa IMPROVE, PN y CU.

El coeficiente de extinción total en Puerto Nacional es comparable con cuatro de las regiones estudiadas en IMPROVE (Appalachian Mountains, Mid Atlantic, Mid South, Southeast); sin embargo, en el coeficiente de absorción es más grande en PN que en las estaciones de IMPROVE lo que indicaría una mayor proporción de partículas que absorben luz. El origen de ellas puede ser por quema de biomasa o de combustibles fósiles. Durante algunos días de la campaña se presentaron pequeños incendios de corta duración. Por otra parte los coeficientes encontrados para CU son mucho mayores.

El cuadro 14 muestra un resumen de los resultados encontrados para todas las especies químicas estudiadas así como sus propiedades ópticas. Para efectos de comparación se reportan también los del programa IMPROVE, *Seinfeld y Pandis (1998)*, *Raga y colaboradores (2001)*.

Cuadro 14. Comparación de especies químicas y propiedades ópticas.

Área	CN	COrg	Sulfatos	Nitratos	Masa	C dis	C abs	Referencia
	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	1/Mm	1/Mm	
Rural y remota	0.2 a 2.0	3.5						Seinfeld y Pandis, 1998
Urbana	1.5 a 20	5 a 20						"
Rural/influencia urbana	1.3	-						"
Urbana (U.S.)	3.8	-						"
Filadelfia	0.76	4.51						"
Los Angeles	2.37	8.27						"
Chicago	1.31	5.39						"
Washington, D.C.	1.26	4.36	4.68	2.25	17.5	74.5	12.6	IMPROVE, 2000
Appalachian Mountains	0.33	1.71	2.98	0.34	9.1	47.4	3.3	"
Mid Atlantic	0.58	2.47	4.36	1.08	19.4	63.7	5.8	"
Mid South	0.43	2.07	4.09	1.21	11.5	65.3	4.3	"
Southeast	0.63	3.17	3.83	0.47	16.6	70.8	6.3	"
Ajusco						142	22.3	Raga et al, 2001
CU (Ciudad de México)	3.11	7.32	6.99	3.31	20	165.10	48.26	Este trabajo
PN (Pico de Orizaba)	1.14	2.86	4.02	0.78	11.4	39.32	16.74	Este trabajo

El valor de carbono negro encontrado para PN ($1.14 \mu\text{g}/\text{m}^3$) es comparable con el reportado por *Seinfeld y Pandis (1998)* para un área rural con influencia urbana ($1.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Respecto al programa IMPROVE, Puerto Nacional presenta características, (tanto de especies químicas como de propiedades ópticas), similares a cuatro regiones que abarcan áreas naturales protegidas y que son Appalachian Mountains, Mid Atlantic, Mid South y Southeast; pero para cada una de ellas las condiciones geográfica y de meteorología son distinta. Sin embargo estas regiones se reportan en IMPROVE como las de mayor preocupación por contaminación atmosférica, la cual ha surgido tanto por deforestación, transporte de contaminantes de áreas urbanas y quema de bosques.

Appalachian Mountains ha sido influenciada por la contaminación generada en Virginia y Carolina del Norte; en el caso de Mid Atlantic presenta una importante contaminación generada en New Jersey. Mid South es una región al norte central de Arkansas y al norte de Alabama. La región Southeast ubicada en la costa norte del golfo Tampa, Florida; Georgia-Florida y costa de Carolina del sur, también presentan una importante influencia de contaminación. Por lo que para lo encontrado en este trabajo en Puerto Nacional se observa un impacto negativo en cuanto a contaminación atmosférica.

Por otra parte, las mediciones en Ciudad Universitaria como era de esperarse presentaron características de un área urbana comparándolo con lo reportado para Los Angeles y otros sitios urbanos por *Seinfeld y Pandis (1998)*. El único sitio del programa IMPROVE reportado como área urbana es Washington D.C., presenta una contaminación menor que CU muy probablemente porque es una ciudad más chica y la demanda de servicios es menor.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El análisis de los resultados obtenidos en este trabajo permite llegar a las siguientes conclusiones generales y particulares:

Conclusiones Generales:

- La contaminación atmosférica en Puerto Nacional no corresponde a lo que se espera de un área rural. Al comparar las concentraciones de SO_2 encontradas en los sitios se observa una media en Puerto Nacional de 0.014 ppm mientras que para la ciudad es de 0.0082 ppm, lo que está indicando que existe una presencia importante de este gas en el área rural.
- La presencia de concentraciones altas de SO_2 y SO_4^{2-} muestra una fuerte influencia de actividades antropogénicas y naturales. En particular el volcán Popocatepetl puede ser una fuente natural que impacta la zona, dependiendo del régimen sinóptico de los vientos. Por otra parte, las simulaciones con el modelo de trayectorias muestra una posible influencia de la Ciudad de México, así como de Morelos y Oaxaca en la zona de Puerto Nacional; aunado a ello la correlación entre CO y SO_2 indica que la fuente de estos, es por procesos de combustión.
- Respecto al programa IMPROVE, Puerto Nacional presenta características, (tanto de especies químicas como de propiedades ópticas), similares a cuatro regiones en Estados Unidos con problemas de contaminación atmosférica, la cual surgió tanto por deforestación, transporte de contaminantes de áreas urbanas y quema de bosques. Esto indica que existe un impacto negativo sobre el parque nacional Pico de Orizaba.

- Los contaminantes atmosféricos estudiados en el presente trabajo para la Ciudad de México son mayores que en Los Ángeles y Washington DC. Debido principalmente a que en la Ciudad de México hay una densidad de población alta que demanda servicios, y el uso de combustibles de menor calidad. Además las condiciones geográficas de la ciudad, contribuyen a una mayor actividad fotoquímica y acumulación de contaminantes.

Conclusiones Particulares:

- Las especies más abundantes en las partículas finas ($PM_{1.8}$), partículas gruesas ($PM_{10-1.8}$) y PM_{10} tanto en Ciudad Universitaria como Puerto Nacional fueron COrg, CN y sulfato. El carbono orgánico y el carbono negro son los componentes principales de aerosoles urbanos (*Kadowaki, 1990*), los resultados obtenidos en el presente trabajo muestran la presencia de aerosoles urbanos en ambos sitios de muestreo; así como un importante contenido de sulfatos que confirman la influencia de actividades humanas.
- Para ambos sitios se encontró que las especies químicas estudiadas están presentes mayormente en el modo de $0.32 \mu m$, el cual corresponde al modo de acumulación que se genera tanto por emisiones primarias como de fuentes de combustión y por aerosol secundario de reacciones gas-partícula de iones sulfato, nitrato, amonio y carbono. En Puerto Nacional hay un segundo modo en $5.6 \mu m$ que puede originarse de procesos mecánicos como erosión del suelo, resuspensión de polvo, etcétera.
- La masa total de aerosoles presentes en Puerto Nacional ($20 \mu g/m^3$) es del orden de la mitad comparada con la encontrada en Ciudad Universitaria ($10.62 \mu g/m^3$).

- Las relaciones encontradas de CN/CT en CU y PN son muy similares e indican que existe una contribución tanto de quema de biomasa como de combustibles fósiles. Las relaciones K^+/CN tanto en CU como PN, son similares, del orden de 0.3, lo que indica la presencia de emisiones por quema de biomasa, mientras que la relación SO_4^{2-}/CT para PN (0.88 ± 0.33) es mayor que la reportada para CU (0.58 ± 0.13), lo cual indica que PN tiene la influencia de emisiones por quema de combustibles y una posible influencia de fuentes naturales como el volcán, que propician la presencia de aerosoles con un alto contenido de SO_4^{2-} .
- El balance iónico para ambos sitios mostró una buena correlación, y se tiene una deficiencia de cationes de 5 a 15 %. También se obtiene que el medio no es ácido ya que la cantidad de amonio es suficiente para neutralizar el sulfato presente en el ambiente. En competencia con el nitrato el ácido sulfúrico lo remueve a fase gas (*Jacobson, 2002*), dado que el ambiente no es ácido se tiene la abundancia del nitrato en la fracción gruesa en CU.
- La visibilidad promedio en Ciudad Universitaria ubicada en un área urbana fue de 25.26 Km., mientras que la visibilidad en Puerto Nacional (área rural) fue de 84.27 Km.; se observa que los aerosoles afectan la visibilidad en un área urbana contaminada como era de esperarse.
- Las simulaciones con el modelo de trayectorias mostraron la posible influencia de ciudades como la Ciudad de México, Morelos y Oaxaca, en el parque nacional Pico de Orizaba, los vientos predominantes de esta época apoyan el transporte de contaminantes hacia el sitio.

Este trabajo es pionero en lo que respecta al estudio de contaminación atmosférica en parques nacionales (área natural protegida) y dado que se encontró una influencia de contaminación antropogénica sería necesario continuar con este tipo de estudios en otras áreas del Pico de Orizaba así como en otros parques nacionales.

REFERENCIAS

Álvarez R, Ortiz MI, Gómez G, Vidal R. Geographic Evaluation of Hazardous volcanic emissions on population: The plumes of Popocatépetl in March, 1996. *Presented at the Fourteenth International Conference on Applied Geologic Remote Sensing*, Las Vegas, Nevada, 6-8 November 2000.

Arriaga L, Espinoza JM, Aguilar C, Martínez E, Gómez L, Loa YE. Regiones Terrestres prioritarias de México. Comisión Nacional para el Conocimiento y uso de la Biodiversidad, México. 2000.

Báez AP, Padilla HG, Cervantes J, Pereyra D, Belmont R. Rainwater chemistry at the eastern flanks of the Sierra Madre Oriental, Veracruz, México. *J Geophys Res* 1997; 102(D19):23329-23336.

Baumgardner D, Raga GB, Kok G, Ogren J, Rosas I, Baez A, Novakov T. On the evolution of aerosol properties at a mountain site above Mexico City. *J Geophys Res* 2000; 105:22243-22253.

Baumgardner D, Raga GB, Muhlia A. Evidence for the Formation of CCN by Photochemical Processes in Mexico City. *Atmos Environ*. In Press, 2003.

Bond TC, Anderson TL, Campbell D. Calibration and intercomparison of filter-based measurements of visible light absorption by aerosols. *Aerosol Sci Technol* 1999; 30:582-600.

Castro T, Madronich S, Rivale S, Muhlia A, Mar B. The influence of aerosols on photochemical smog in Mexico City. *Atmos Environ* 2001; 35:1765-1772.

Chen S-J, Liao S-H, Jian W-J, Lin C-C. Particle size distribution of aerosol carbons in ambient air. *Environ Inter* 1997; 23:475-488.

Cheng MT, Tsai YI. Characterization of visibility and atmospheric aerosols in urban, suburban, and remote areas. *Sci Total Environ* 2000; 263:101-114.

Chow JC, Watson JG, Edgerton SA, Vega E. Chemical composition of PM_{2.5} and PM₁₀ in Mexico City during winter 1997. *Sci Total Environ* 2002; 287:177-201.

Comunicado personal: Dr. Hugo Delgado, Instituto de Geofísica de la UNAM, 2003.

DOF (Diario Oficial de la Federación), Norma Oficial Mexicana NOM-020-SSA1-1993. *Contaminación atmosférica –Ozono*. Publicada en diciembre de 1994

Donnet JB, Bansal RC, Wang MJ. Carbon Black, Science and Technology. 2nd Edition. Marcel Dekker, Inc. New York, 1993.

Doran JC, et al. The IMADA-AVER boundary layer experiment in the Mexico City Area. *Bull Am Meteorol Soc* 1998; 79:2497-2508.

Draxler RR, Hess GD. Description of the Hysplit_4 modeling system. *NOAA Tech Memo ERL ARL-224* 1997; 24pp.

Eatough DJ, Green M, Moran W, Farber R. Potential particulate impacts at the Grand Canyon from northwestern Mexico. *Sci Total Environ* 2001; 276:69-82.

Edgerton SA, et al. Particulate air pollution in Mexico City. *J Air Was Man Assoc* 1999; 49:1221-1229.

Eidels-Dubovoi S. Aerosol impacts on visible light extinction in the atmosphere of Mexico City. *Sci Total Environ* 2002; 287:213-220.

Ellis EC, Novakov T. Application of thermal analysis to the characterization of organic aerosol particles. *Sci Total Environ* 1982; 23:227-238.

Fast JD, Zhog S. Meteorological factors associated with inhomogeneous ozone concentrations within the Mexico City basin. *J Geophys Res* 1998; 103:18,927-18,946.

Ferek RJ, Reid JS, Hobbs PV, Blake DR, Lioussé C. Emission factors of hydrocarbons, halocarbons, trace gases and particles from biomass burning in Brazil. *J Geophys Res* 1998; 103:32,107-32,118.

Gatari MJ, Boman J. Black carbon and total carbon measurements at urban and rural sites in Kenya, East Africa. *Atmos Environ* 2003; 37:1149-1154.

Hand JL, Kreidenweis SM, Sherman DE, Collett JL, Hering SV, Day DE, Malm WC. Aerosol size distributions and visibility estimates during the Big Bend regional aerosol and visibility observational (BRAVO) study. *Atmos Environ* 2002; 36:5043-5055.

Hitzenberger R, Tohno S. Comparison of black carbon (BC) aerosols in two urban areas – concentrations and size distributions. *Atmos Environ* 2001; 35:2153-2167.

<http://aeronet.gsfc.nasa.gov/>

<http://www.arl.noaa.gov/>

<http://www.cenapred.gob.mx>

<http://www.conabio.gob.mx>

<http://www.conanp.gob.mx>

<http://www.inegi.gob.mx>

Jacobson MZ. Atmospheric Pollution: History, Science and Regulation. *Cambridge University Press UK*. 2002.

Jaenicke R. Tropospheric aerosols, in *Aerosol-Cloud-Climate Interactions*. Academic Press, San Diego, CA 1993.

John W, Wall SM, Ondo JL, Winklmayr W. Modes in the size distribution of atmospheric inorganic aerosol. *Atmos Environ* 1990; 24A:2349-2359.

Kadowaki S. Characterization of carbonaceous aerosols in the Nagoya urban area. 1. Elemental and organic carbon concentrations and the origin of organic aerosols. *Environ Sci Technol* 1990; 24:741-744.

Kahl, JD. A cautionary note on the use of air trajectories in interpreting atmospheric chemistry measurements. *Atmos Environ* 1993; 27A:3037-3038.

Kim YP, Moon KC, Lee JH, Baik NJ. Concentrations of carbonaceous species in particles at Seoul and Cheju, Korea during 1994. *Atmos Environ* 1999; 33:2751-2758.

Lauriston L, Nelson G. Techniques for data extraction and calibration of Tiros-N/NOAA series satellite radiometers for direct readout users. *NOAA-Ness No. 107*, July, 1979.

Liousse C, et al. A global three-dimensional model study of carbonaceous aerosols. *J Geophys Res* 1996; 101:19411-19432.

MacDonald CP, Roberts PT, Main HH, Dye TS, Coe DL, Yarbrough J. The 1996 Paso del Norte Ozone Study: analysis of meteorological and air quality data that influence local ozone concentrations. *Sci Total Environ* 2001; 276:93-109.

Malm WC. IMPROVE: Interagency Monitoring of Protected Visual Environments. *Cooperative Institute for Research in the atmosphere, Report III*. Colorado State University. May 2000.

Marple VA, Rubow KL, Behm SM. A Microorifice Uniform Deposit Impactor (MOUDI): Description, calibration and Use. *Aerosol Sci Technol* 1991; 14:434-446.

Mayol-Bracero OL, Gabriel R, Andreae MO, Krichster TW, Novakov T, Ogren J, Sheridan P, Streets DG. Carbonaceous aerosols over the Indian Ocean during the Indian Ocean Experiment (INDOEX): Chemical characterization, optical properties, and probable sources. *J Geophys Res* 2002; 107:INX2 29-1 - INX2 29-21.

Molnár A, Mészáros E. On the relation between the size and chemical composition of aerosol particles and their optical properties. *Atmos Environ* 2001; 35:5053-5058.

Moya M, Castro T, Zepeda M, Baez A. Characterization of size-differentiated inorganic composition of aerosols in Mexico City. *Atmos Environ* 2003; 37:3581-3591.

Novakov T, Andreae MO, Gabriel R, Krichsteter TW, Mayol-Bracero OL, Ramanathan V. Origin of carbonaceous aerosols over the tropical Indian Ocean: Biomass burning or fossil fuels. *Geophys Res Lett* 2000a; 27:4061-4064.

Novakov T, Bates TS, Quinn PK. Shipboard measurements of concentrations and properties of carbonaceous aerosols during ACE-2. *Tellus* 2000b; 52B:228-238.

Ohta S, Okita T. A chemical characterization of atmospheric aerosol in Sapporo. *Atmos Environ* 1990; 24:815-822.

Padilla HG, Belmont R, Torres MB, Báez AP. *Hurricanes Pauline and Nora rainwater chemical composition*. Can. J. Earth Sci. 37:569-578, 2000.

Parikh J. Air Quality Program: Nephelometer procedure. *State of Washington Department of Ecology* 2001; 19pp.

Penner JE, Novakov T. Carbonaceous particles in the atmosphere: A historical perspective to the Fifth International Conference on carbonaceous Particles in the Atmosphere. *J Geophys Res* 1996; 101:19373-19378.

Peralta RO. *Determinación de carbón negro a partir de monóxido de carbono en la Ciudad de México*. Tesis de Maestría, Posgrado en Ciencias de la Tierra, Universidad Nacional Autónoma de México. México 2001.

Perkin Elmer. *Isocratic and binary LC pump Model 250*. Operator's Manual, NW, 1998.

Raga GB, Castro T, Baumgardner D. The impact of megacity pollution on local climate and implications for the regional environment: Mexico City. *Atmos Environ* 2001; 35:1805-1811.

Raga GB, Kok GL, Baumgardner D, Báez A, Rosas I. Evidence for Volcanic Influence on Mexico City Aerosols. *Geophys Res Lett* 1999; 26:1149-1152.

Salcido A., Sozzi R., Castro T. Least squares variation approach to the convective mixing height estimation problem. *Environ Model Soft*. In press, 2003.

Schmid H, Laskus L, Jürgen HA, Baltensperger U, Lavanchy V, Bizjak M, Burba P, Cachier H, Crow D, Chow J, Gnauk T, Even A, Brink HM, Giesen KP, Hitzemberger R, Hueglin C, Maenhaut W, Pio C, Carvalho A, Putaud JP, Disaree TS, Puxbaun H. Results of the "carbon conference" international aerosol carbon round robin test stage I. *Atmos Environ* 2001; 35:2111-2121.

Secretaria del Medio Ambiente del Gobierno del Distrito Federal. Inventario de emisiones de la Zona Metropolitana del Valle de México, 1998. México D. F. 2001.

Secretaria del Medio Ambiente del Gobierno del Distrito Federal. PROAIRE, Programa para Mejorar la Calidad del Aire de la Zona Metropolitana del Valle de México 2002-2010. México D. F. 2002.

Seinfeld JH, Pandis SN. Atmospheric Chemistry and Physics: From Air pollution to Climate Change. Ed. Wiley, New York 1998.

SEMARNAP. PICCA, Programa Integral para el Control de la Contaminación Atmosférica 1990-1994. México D. F. 1991.

SEMARNAP. PROAIRE, Programa para Mejorar la Calidad del Aire de la Zona Metropolitana del Valle de México 1995-2000. México D. F. 1996.

SEMARNAT. LGEEPA, Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente. México D. F. 2000.

Singh HB. Composition, Chemistry and Climate of the Atmosphere. Van Nostrand Reinhold, 1995.

Slater JF, Dibb JE, Keim BD, Talbot RW. Light extinction by fine atmospheric particles in the White Mountains region of New Hampshire and its relationship to air mass transport. *Sci Total Environ* 2002; 287: 221-239.

Smith DJT, Harrison RM, Luhana L, Pio CA, Castro LM, Tario MN, Hayat S, Quraishi T. Concentrations of particulate airborne polycyclic aromatic hydrocarbons and metals collected in Lahore, Pakistan. *Atmos Environ* 1996; 30:4031-4040.

Turco RP. Herat Under Siege: From Air Pollution to Global Change. Oxford University Press, New York 1997.

Vasilyev O, Leyva CA, Muhlia VA, Peralta FR, Ivlev IS, Kovalenko AP, Vasiyev AV, Jukov VM, Welch R. Spectral optical properties of the polluted atmosphere of Mexico (Spring-Summer 1992). *J Geophys Res* 1995a; 100:26027-26044.

Wall SM, John W, Ondo JL. Measurement of aerosol size distributions for nitrate and major ionic species. *Atmos Environ* 1988; 22:1649-1656.

Watson JG, Chow JC, Houck JE. PM_{2.5} chemical source profiles from vehicle exhaust, vegetative burning, geological material and coal burning in northwestern Colorado during 1996. *Chemosphere* 2001b; 43(8):1141-1151.

Wayne RP. Chemistry of Atmospheres, 2nd edition. Clarendon Press Oxford; New York, 1995.

Whiteman CD, Zhong S, Bian X, Fast JD, Doran JC. Boundary layer evolution and regional-scale diurnal circulations over the Mexico Basin and Mexican plateau. *J Geophys Res* 2000; 105(D8):10081-10102.

Zepeda PM. *Composición química de partículas finas de la zona Suroeste de la Cd. de México*. Tesis de Maestría, Posgrado en Ciencias Químicas, Universidad Nacional Autónoma de México. México 2003.

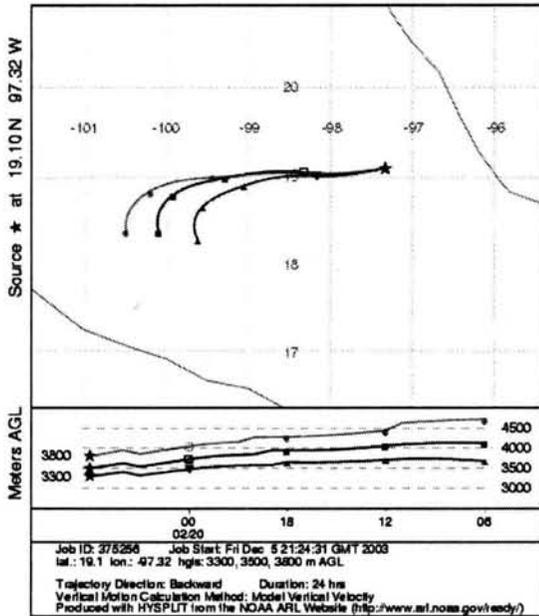
Zhuang H, Chan CK. Size distribution of inorganic aerosols at a coastal site. *J. Aerosol Sci* 1997; 28:S213-S214.

Zhuang H, Chan CK, Fang M, Wexler AS. Size distributions of particulate sulfate, nitrate and ammonium at a coastal site in Hong Kong. *Atmos Environ* 1999; 33:843-853.

ANEXO 1

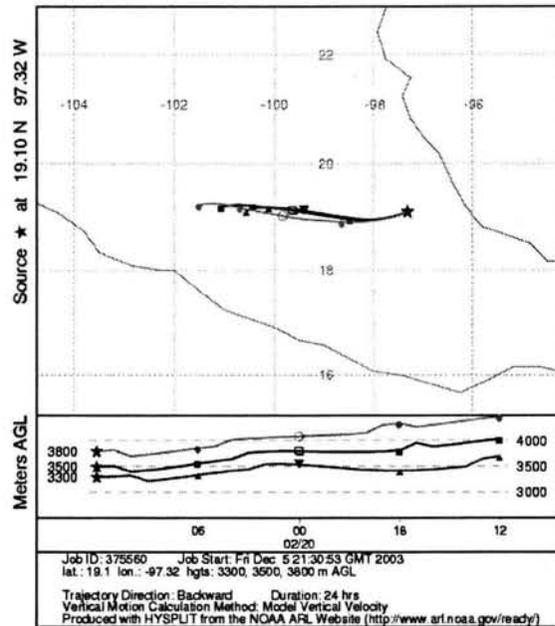
20 de febrero 2001 (00:00 horas)

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 06 UTC 20 Feb 01
FNL Meteorological Data



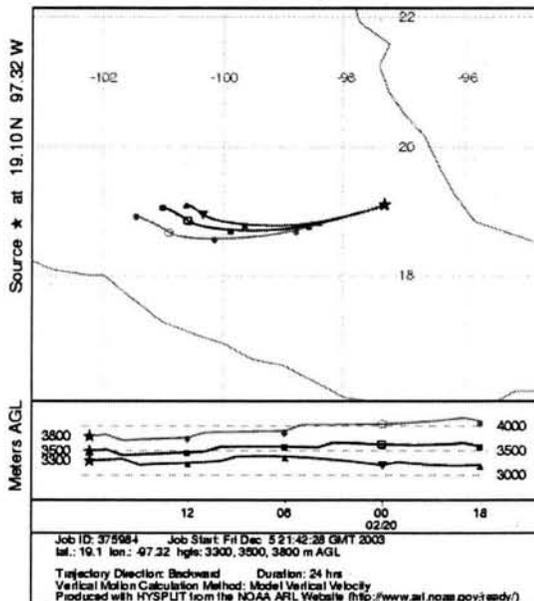
20 de febrero 2001 (06:00 horas)

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 12 UTC 20 Feb 01
FNL Meteorological Data



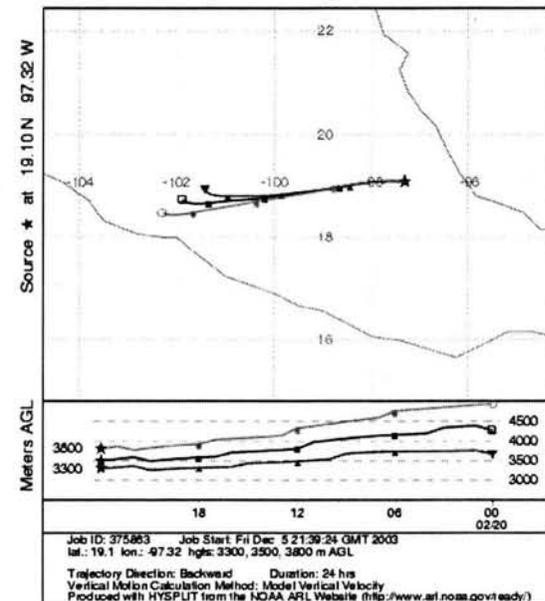
20 de febrero 2001 (12:00 horas)

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 18 UTC 20 Feb 01
FNL Meteorological Data

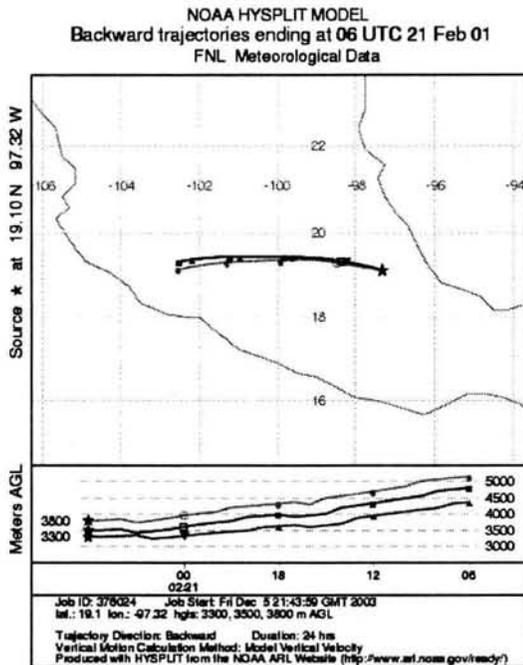


20 de febrero 2001 (18:00 horas)

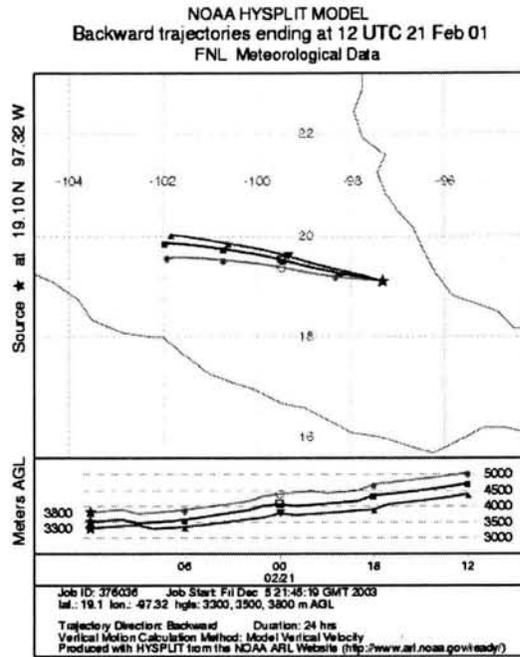
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 00 UTC 21 Feb 01
FNL Meteorological Data



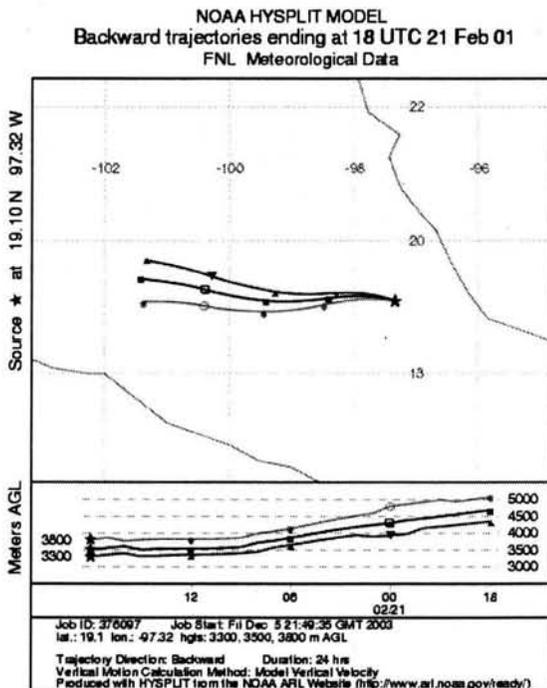
21 de febrero 2001 (00:00 horas)



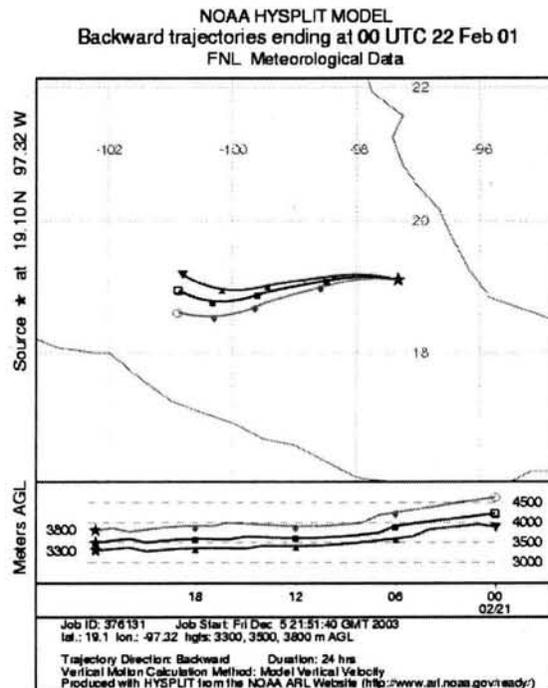
21 de febrero 2001 (06:00 horas)



21 de febrero 2001 (12:00 horas)

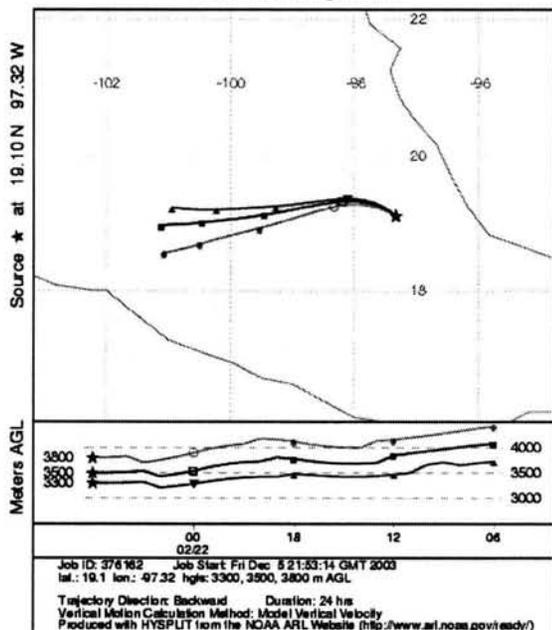


21 de febrero 2001 (18:00 horas)



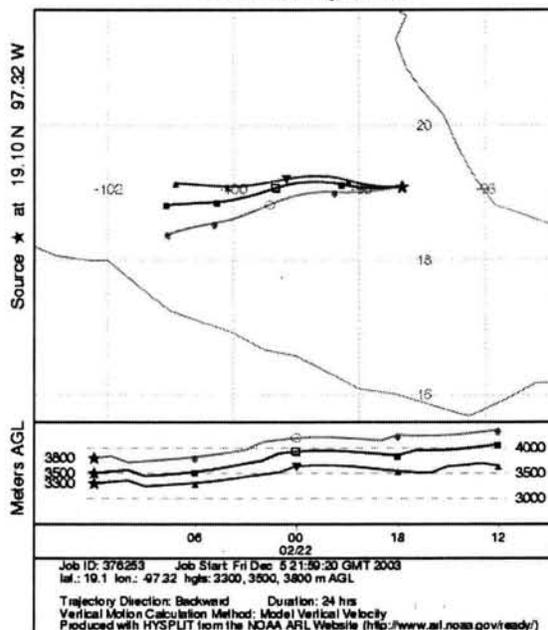
22 de febrero 2001 (00:00 horas)

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 06 UTC 22 Feb 01
FNL Meteorological Data



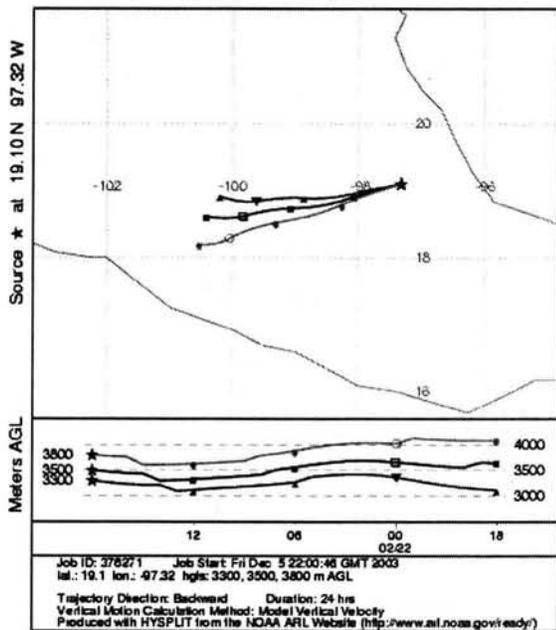
22 de febrero 2001 (06:00 horas)

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 12 UTC 22 Feb 01
FNL Meteorological Data



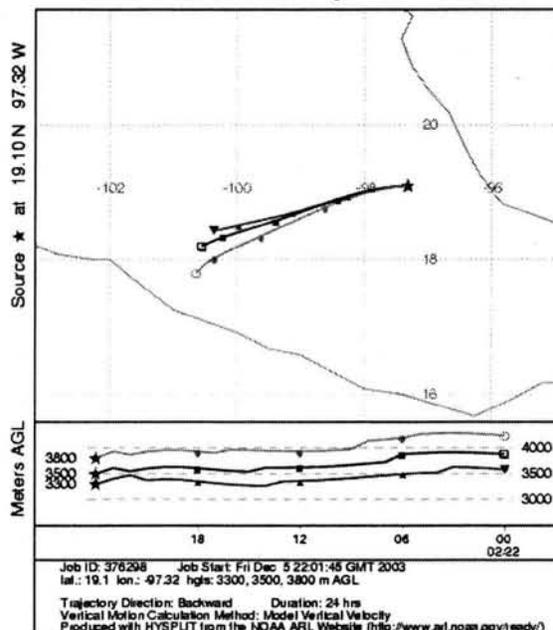
22 de febrero 2001 (12:00 horas)

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 18 UTC 22 Feb 01
FNL Meteorological Data

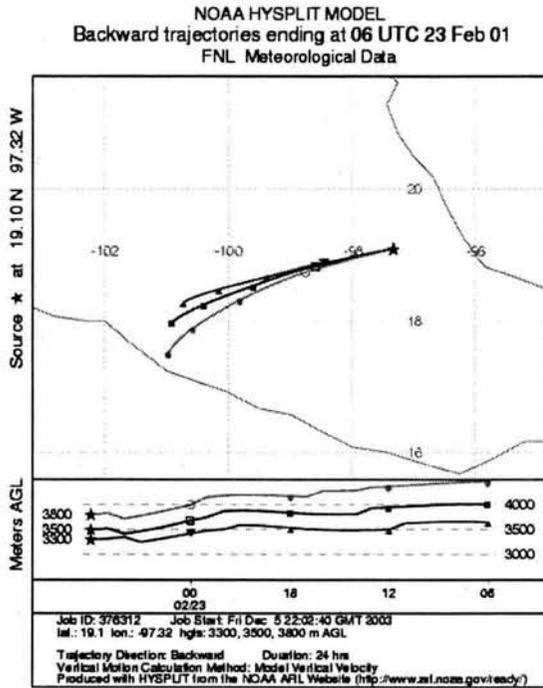


22 de febrero 2001 (18:00 horas)

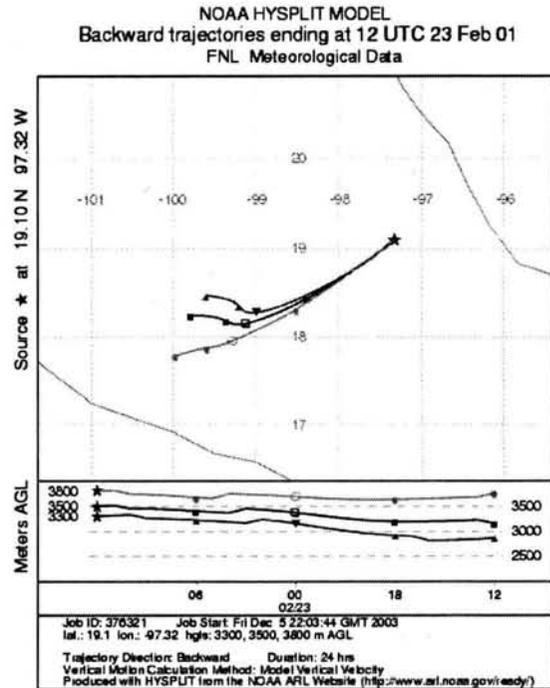
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 00 UTC 23 Feb 01
FNL Meteorological Data



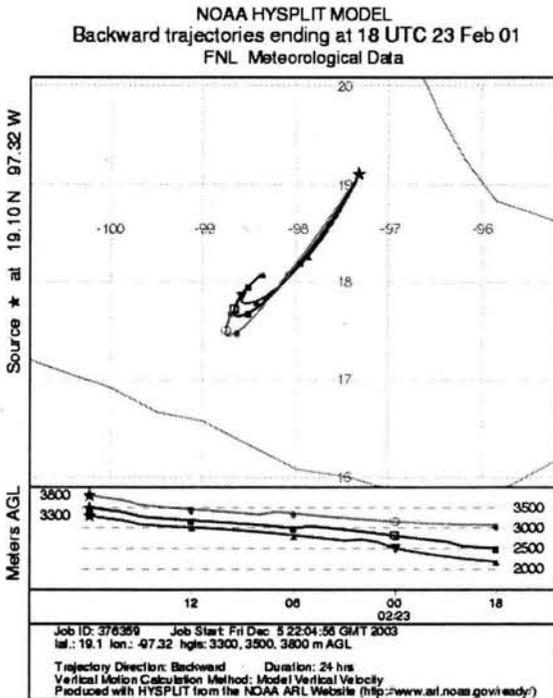
23 de febrero 2001 (00:00 horas)



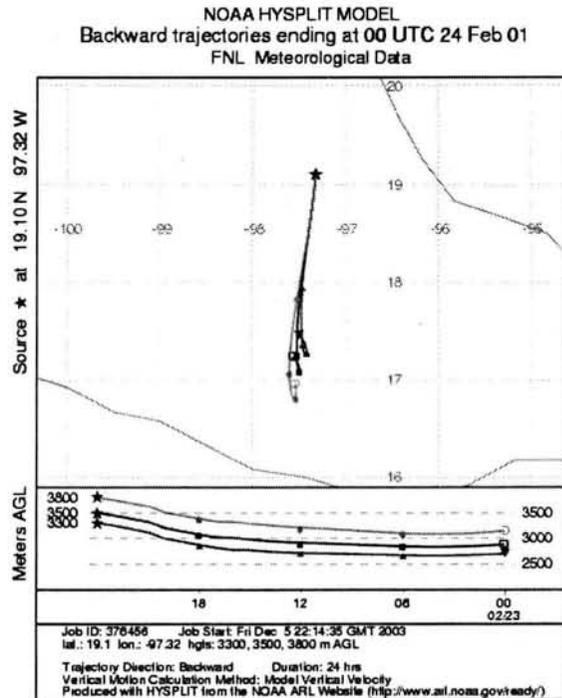
23 de febrero 2001 (06:00 horas)



23 de febrero 2001 (12:00 horas)

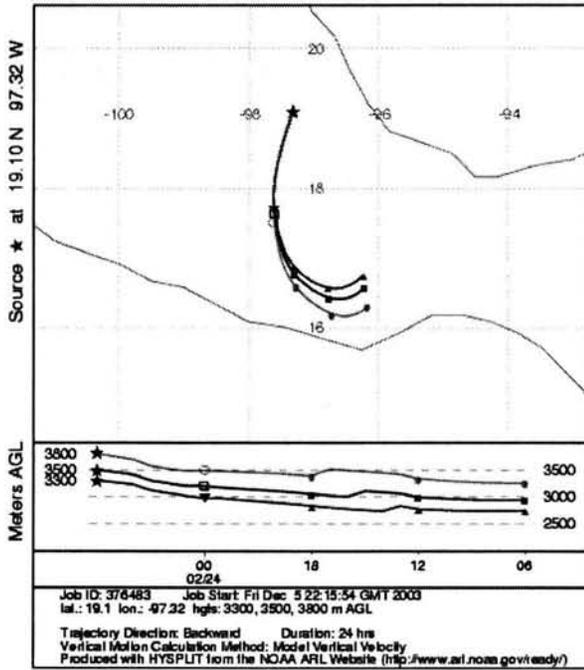


23 de febrero 2001 (18:00 horas)



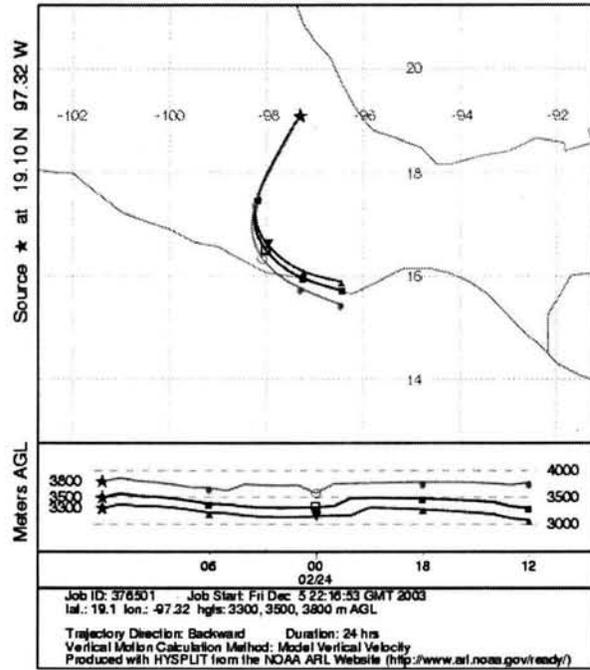
24 de febrero 2001 (00:00 horas)

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 06 UTC 24 Feb 01
FNL Meteorological Data



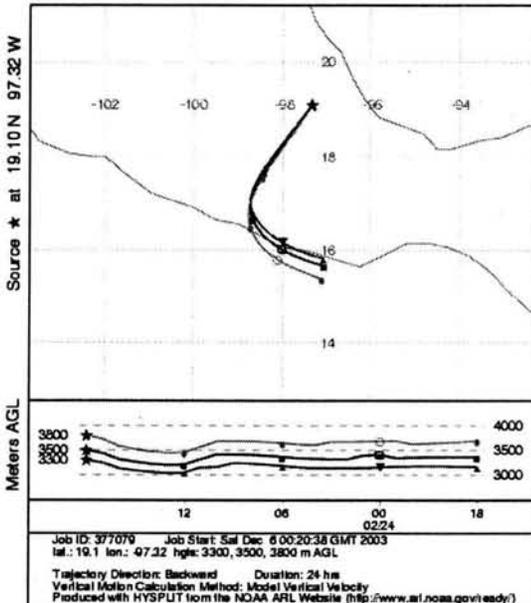
24 de febrero 2001 (06:00 horas)

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 12 UTC 24 Feb 01
FNL Meteorological Data



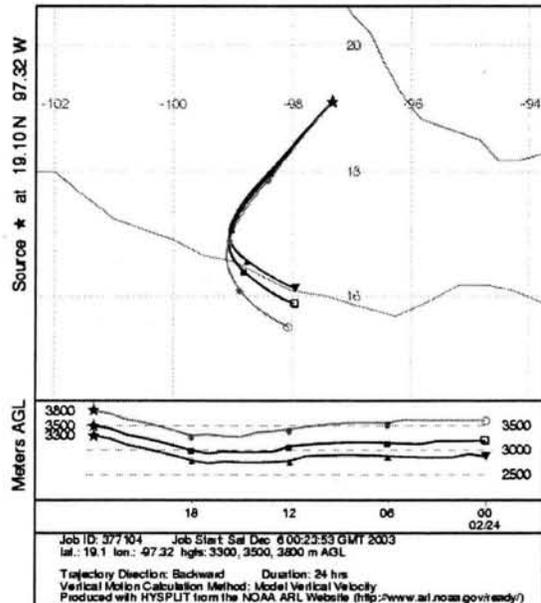
24 de febrero 2001 (12:00 horas)

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 18 UTC 24 Feb 01
FNL Meteorological Data

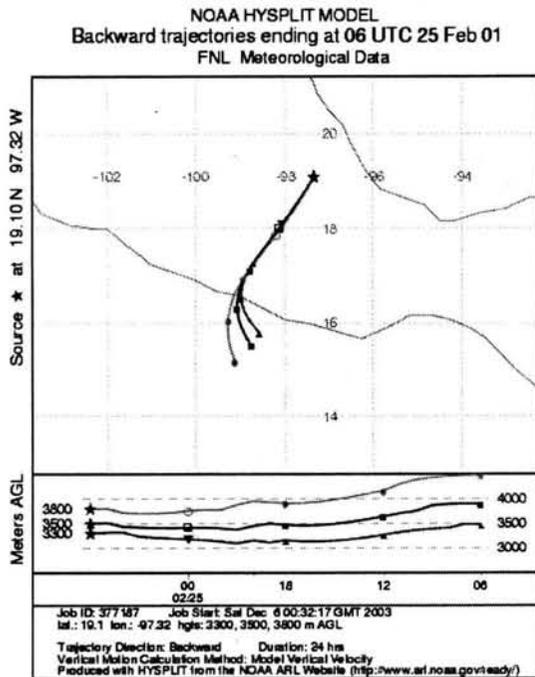


24 de febrero 2001 (18:00 horas)

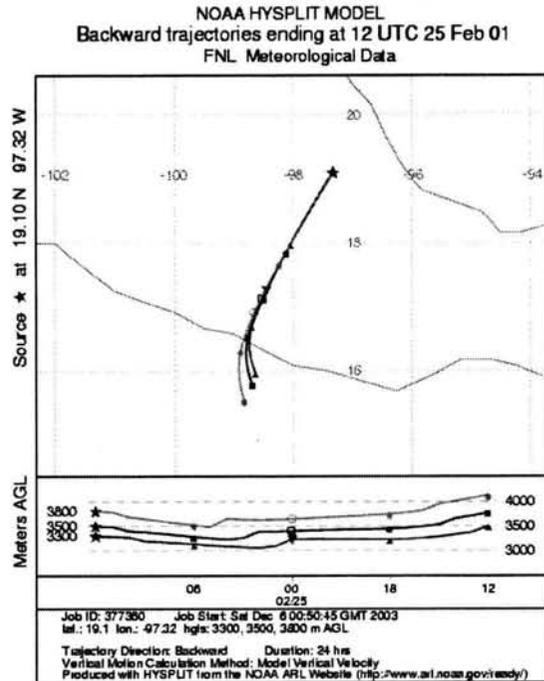
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 00 UTC 25 Feb 01
FNL Meteorological Data



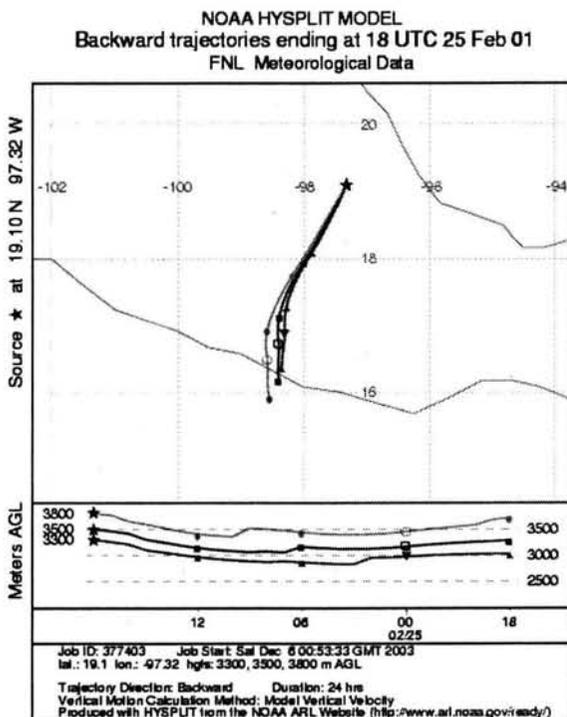
25 de febrero 2001 (00:00 horas)



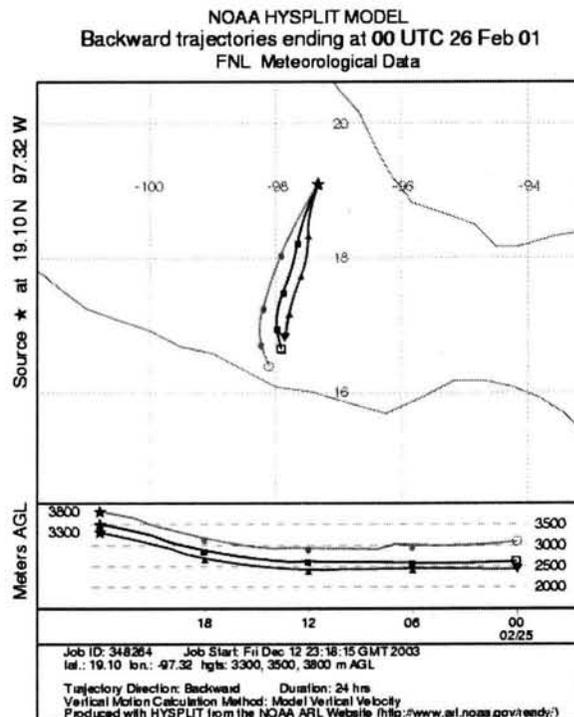
25 de febrero 2001 (06:00 horas)



25 de febrero 2001 (12:00 horas)

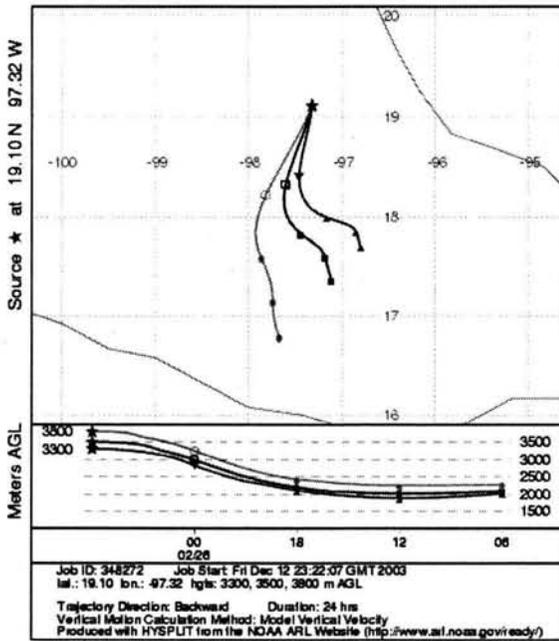


25 de febrero 2001 (18:00 horas)



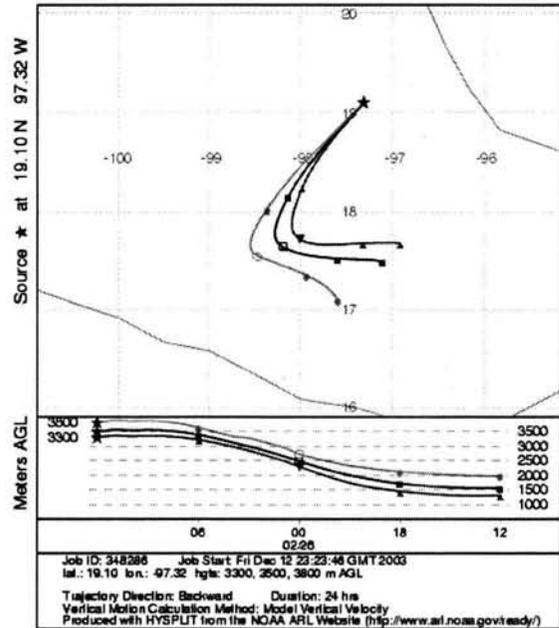
26 de febrero 2001 (00:00 horas)

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 06 UTC 26 Feb 01
FNL Meteorological Data



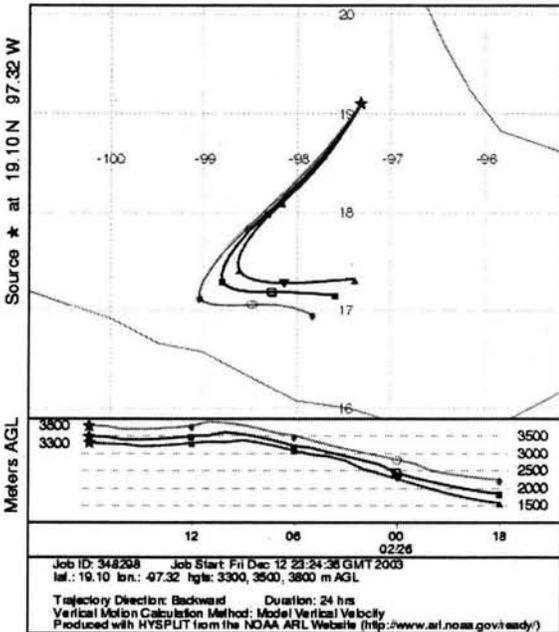
26 de febrero 2001 (06:00 horas)

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 12 UTC 26 Feb 01
FNL Meteorological Data



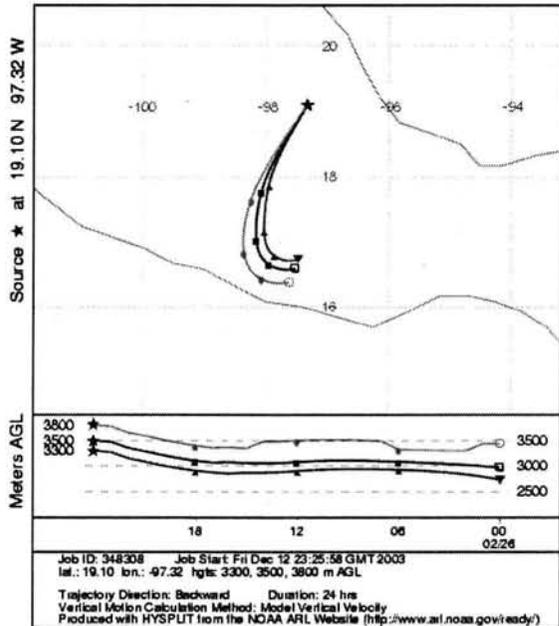
26 de febrero 2001 (12:00 horas)

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 18 UTC 26 Feb 01
FNL Meteorological Data



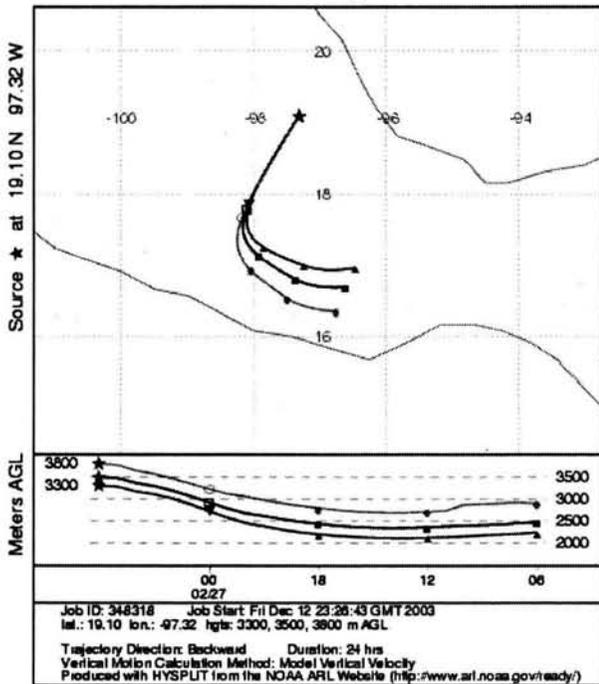
26 de febrero 2001 (18:00 horas)

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 00 UTC 27 Feb 01
FNL Meteorological Data



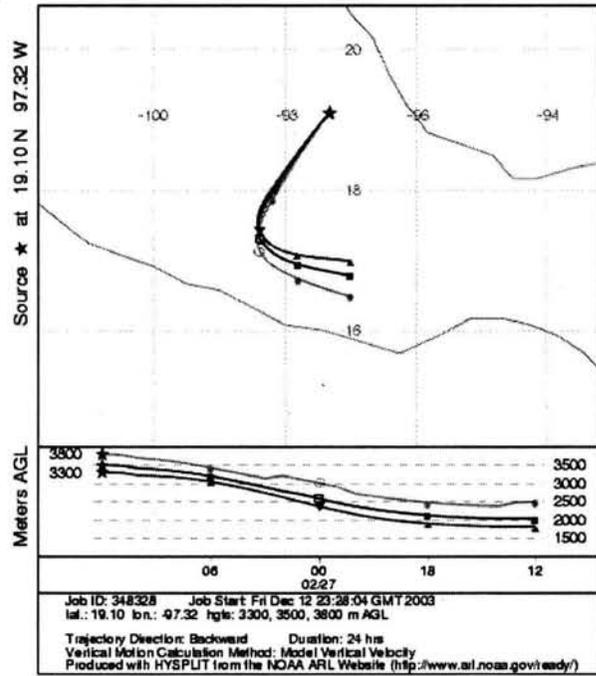
27 de febrero 2001 (00:00 horas)

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 06 UTC 27 Feb 01
FNL Meteorological Data



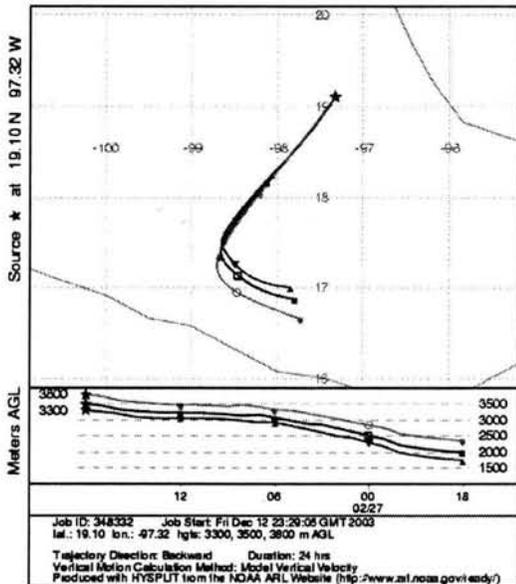
27 de febrero 2001 (06:00 horas)

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 12 UTC 27 Feb 01
FNL Meteorological Data



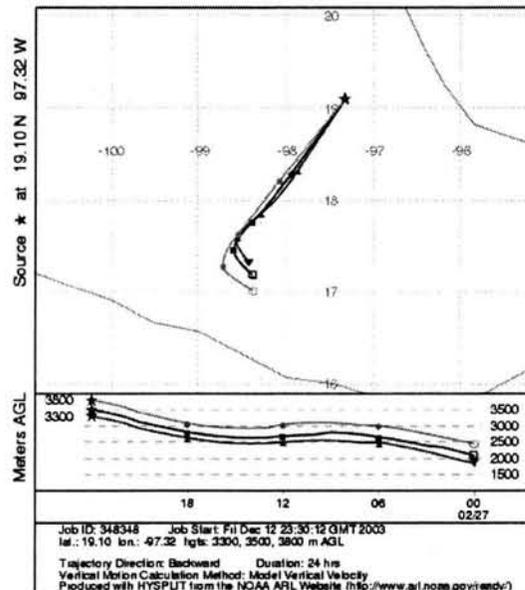
27 de febrero 2001 (12:00 horas)

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 18 UTC 27 Feb 01
FNL Meteorological Data

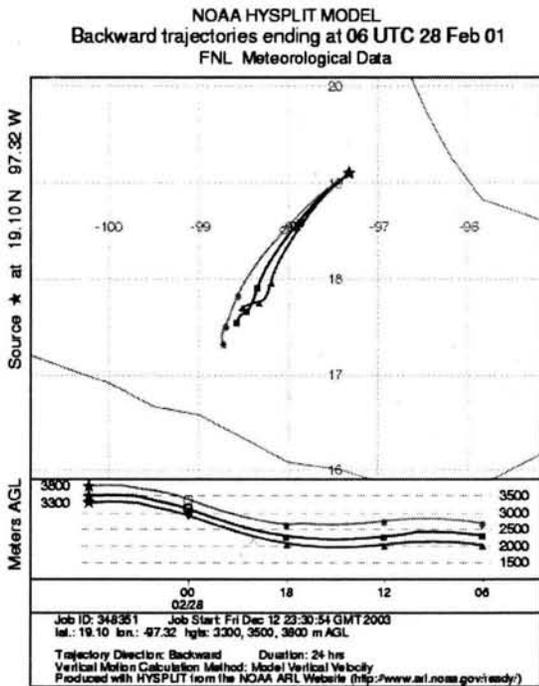


27 de febrero 2001 (18:00 horas)

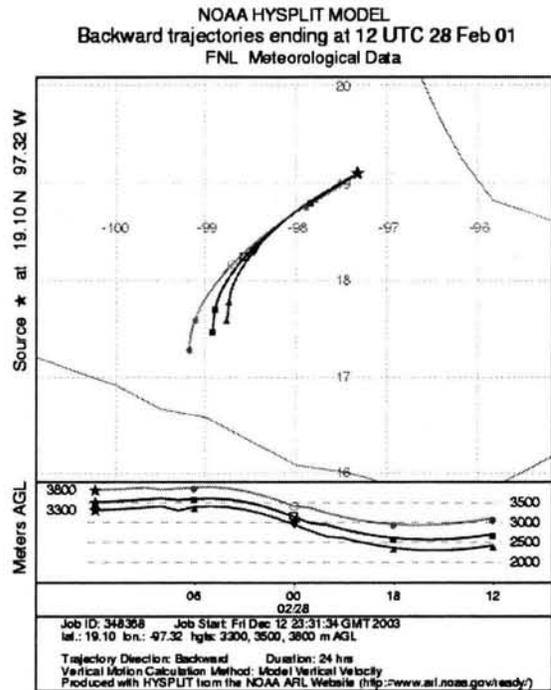
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 00 UTC 28 Feb 01
FNL Meteorological Data



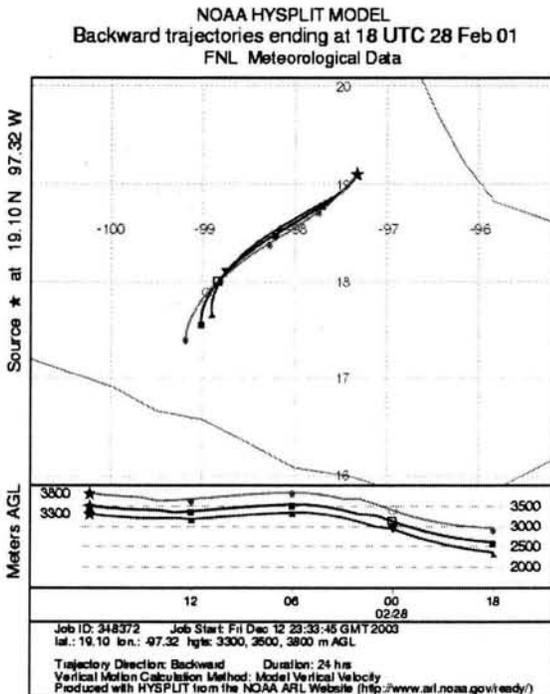
28 de febrero 2001 (00:00 horas)



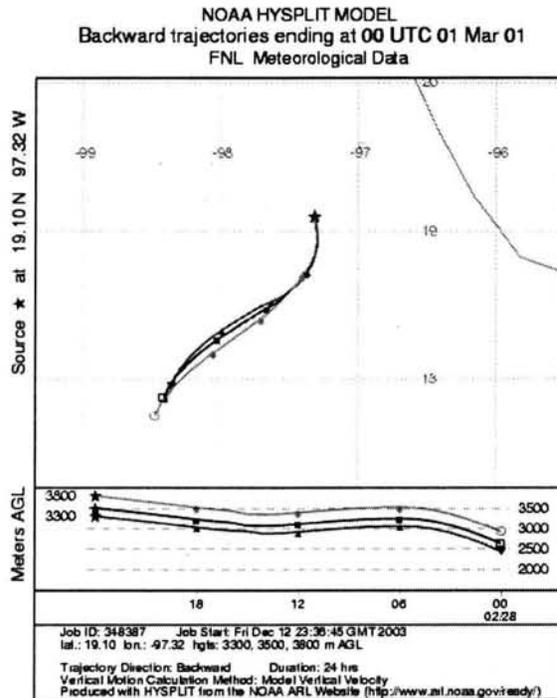
28 de febrero 2001 (06:00 horas)



28 de febrero 2001 (12:00 horas)

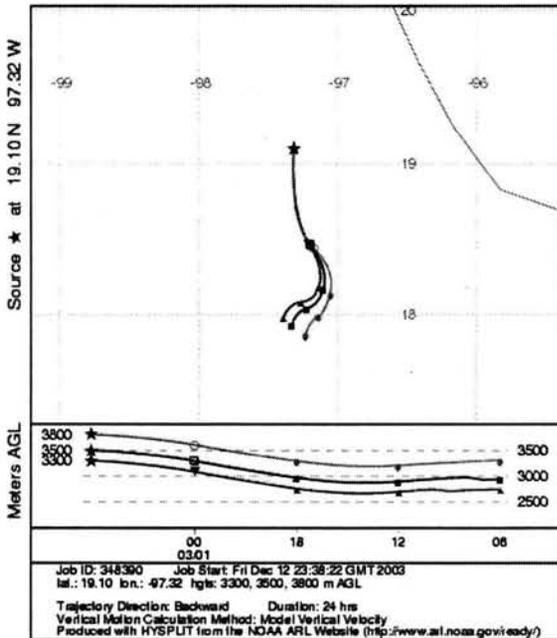


28 de febrero 2001 (18:00 horas)



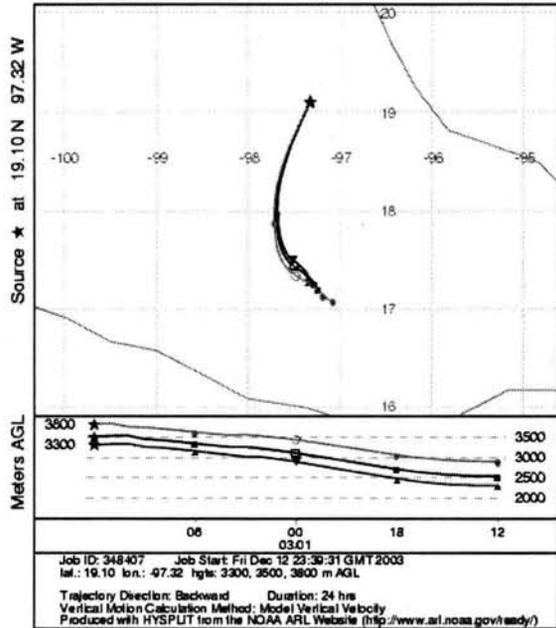
01 de marzo 2001 (00:00 horas)

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 06 UTC 01 Mar 01
FNL Meteorological Data



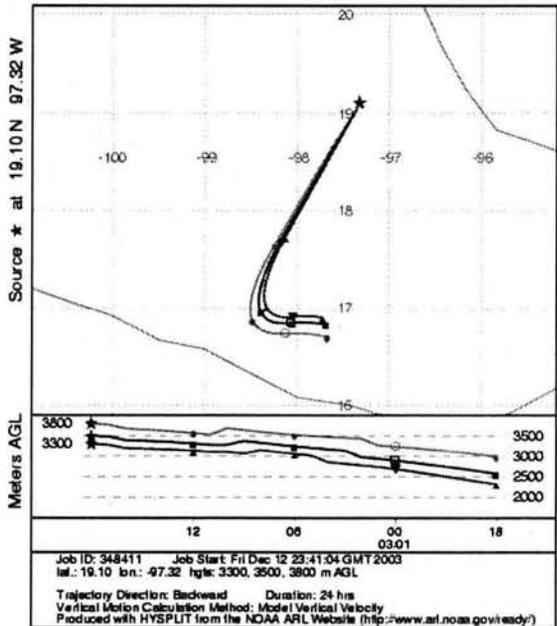
01 de marzo 2001 (06:00 horas)

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 12 UTC 01 Mar 01
FNL Meteorological Data



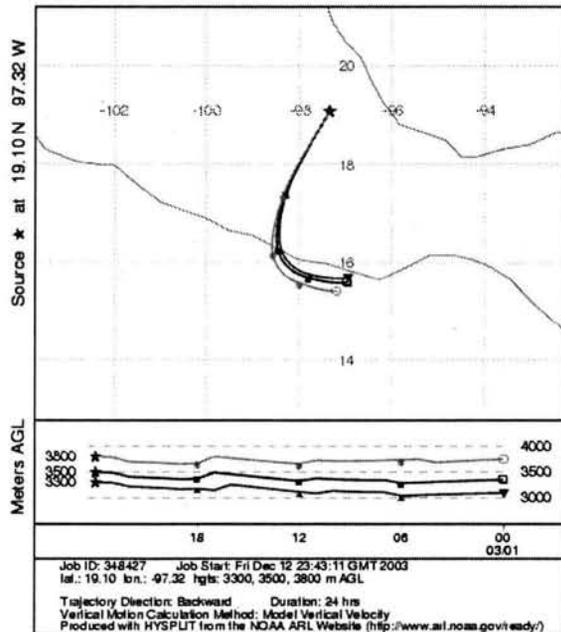
01 de marzo 2001 (12:00 horas)

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 18 UTC 01 Mar 01
FNL Meteorological Data

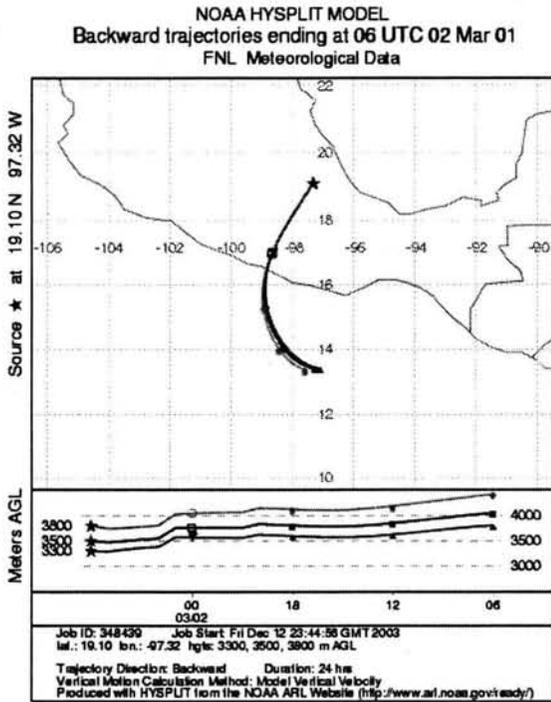


01 de marzo 2001 (18:00 horas)

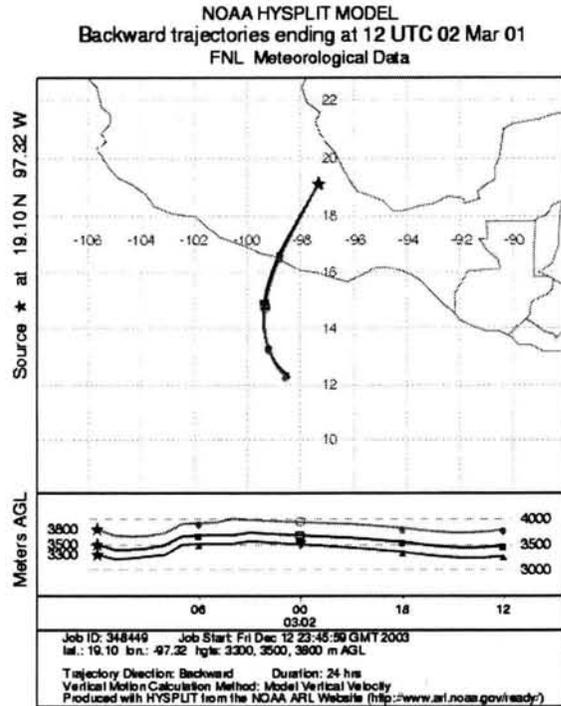
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 00 UTC 02 Mar 01
FNL Meteorological Data



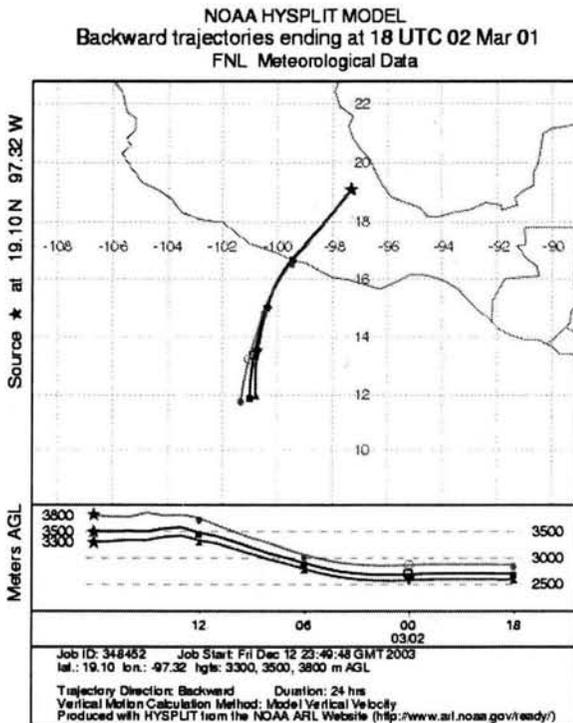
02 de marzo 2001 (00:00 horas)



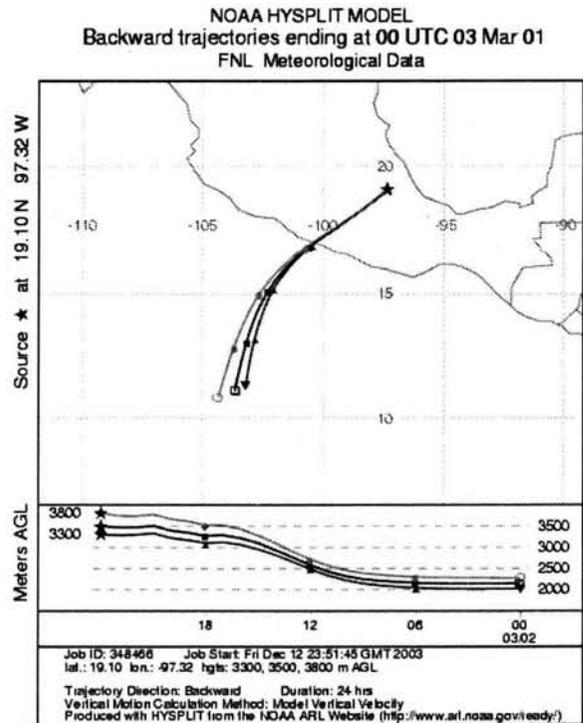
02 de marzo 2001 (06:00 horas)



02 de marzo 2001 (12:00 horas)

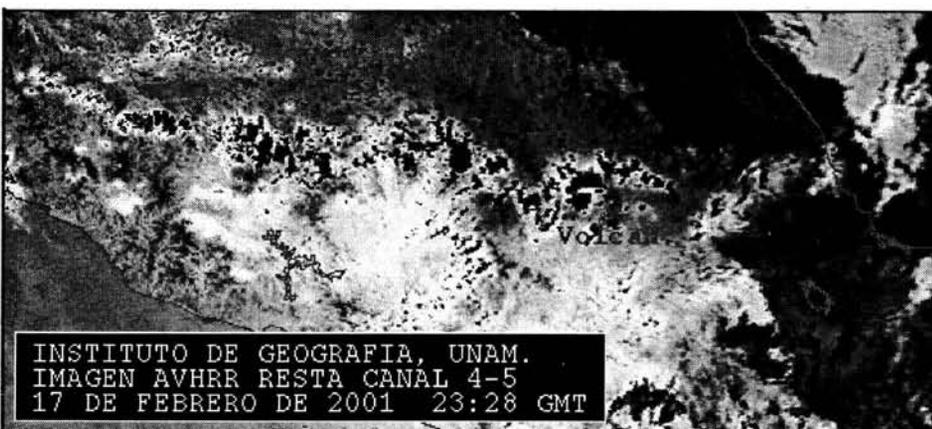


02 de marzo 2001 (18:00 horas)



ANEXO 2

17 de Febrero de 2001 (23:28 GMT)



GMT= Greenwich Mean Time.

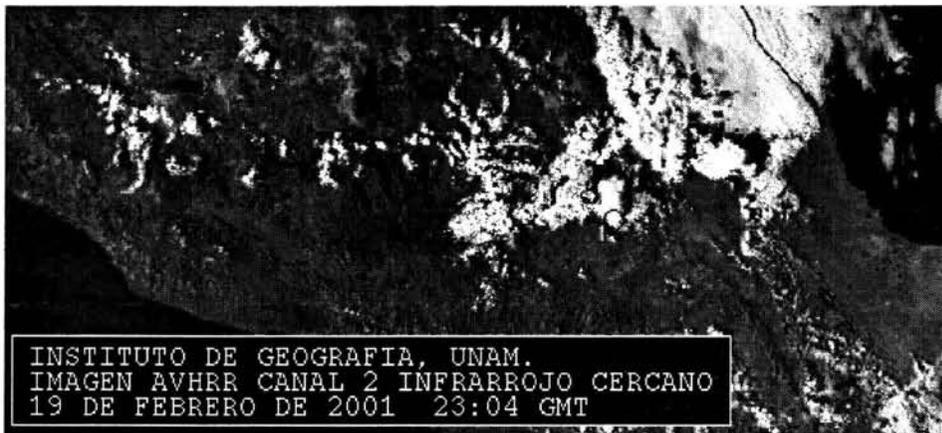
18 de Febrero de 2001 (12:02 GMT)



19 de Febrero de 2001 (12:50 GMT)



19 de Febrero de 2001 (23:04 GMT)



20 de Febrero de 2001 (11:38 GMT)



20 de Febrero de 2001 (22:53 GMT)



22 de Febrero de 2001 (11:14 GMT)



24 de Febrero de 2001 (10:51 GMT)



24 de Febrero de 2001 (22:06 GMT)



26 de Febrero de 2001 (10:28 GMT)

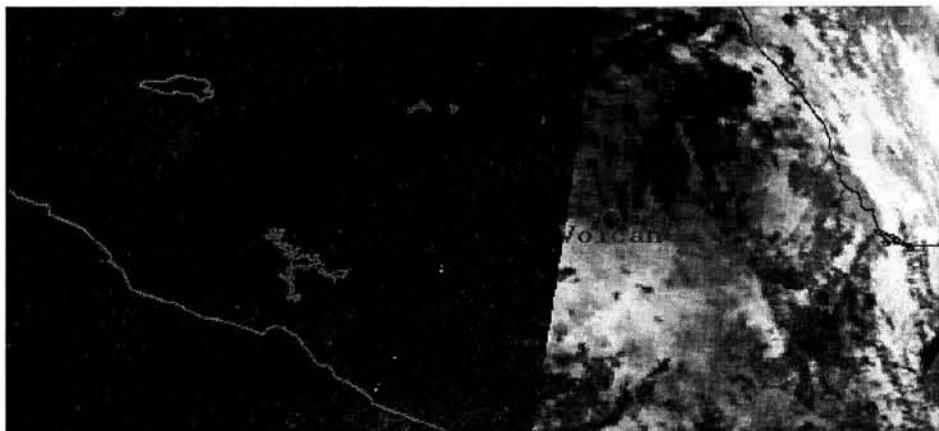


Imagen AVHRR Canal 3 Térmico

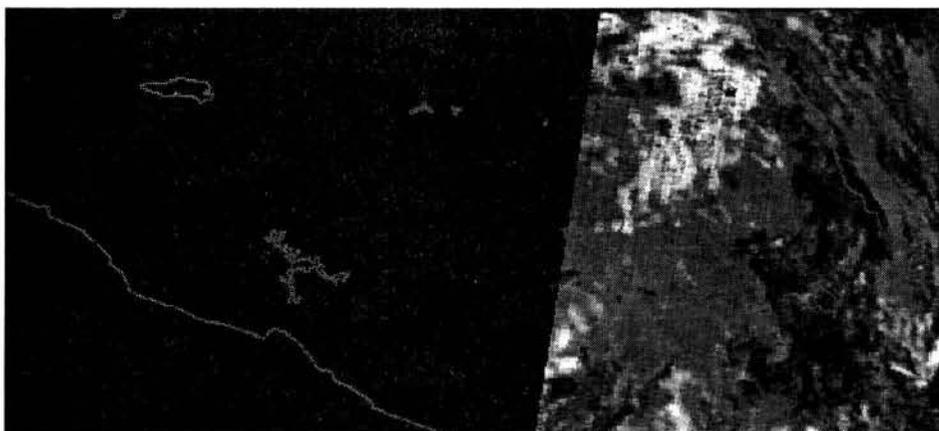


Imagen AVHRR Resta Canal 3-4 Térmico

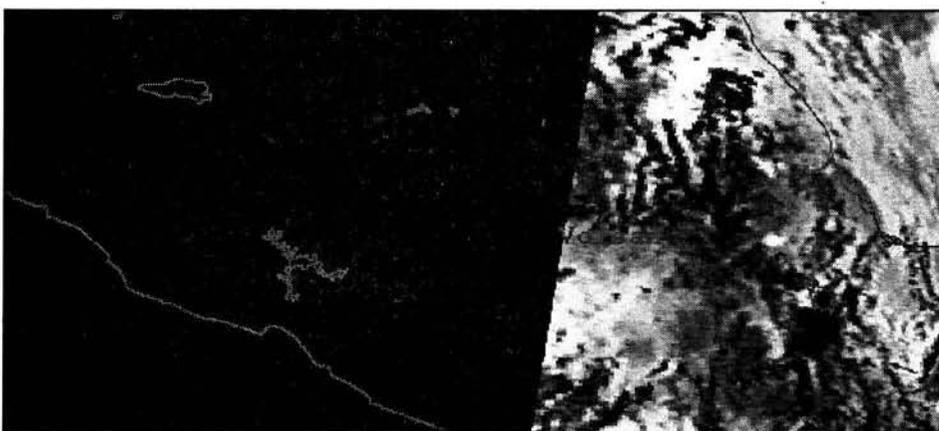
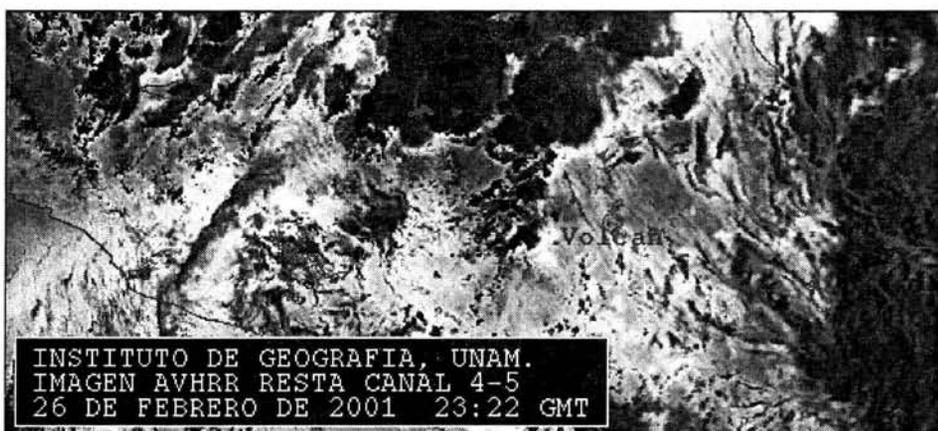
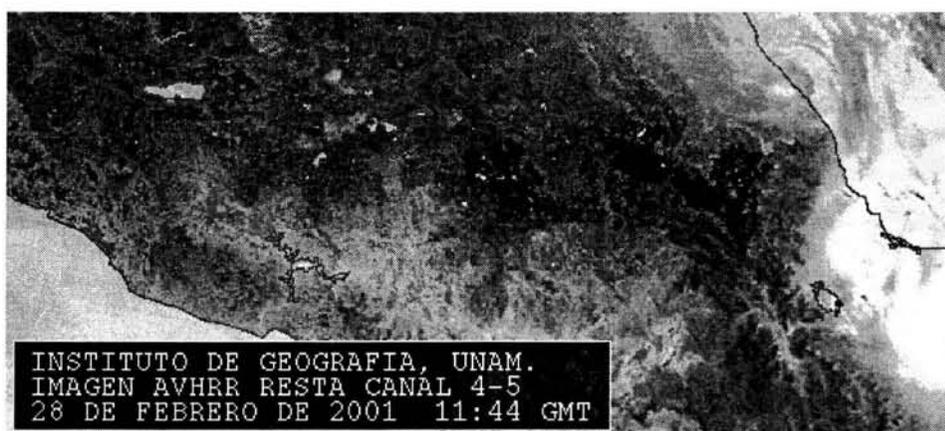
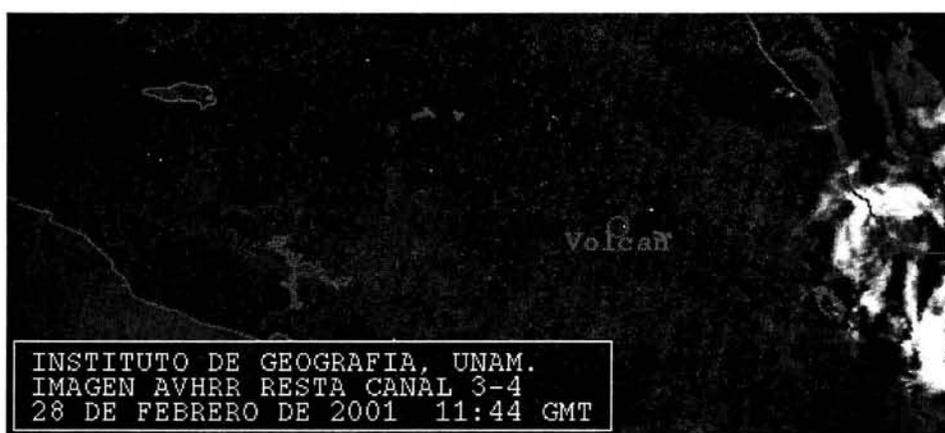
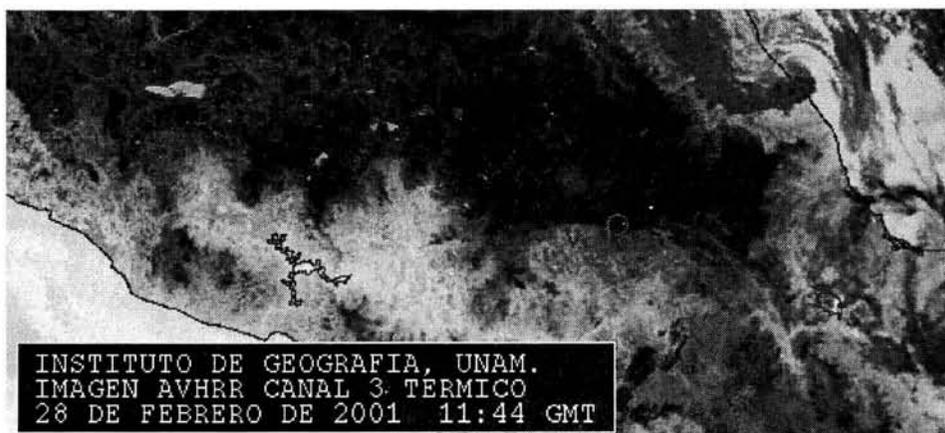


Imagen AVHRR Resta Canal 4-5 Térmico

26 de Febrero de 2001 (23:22 GMT)



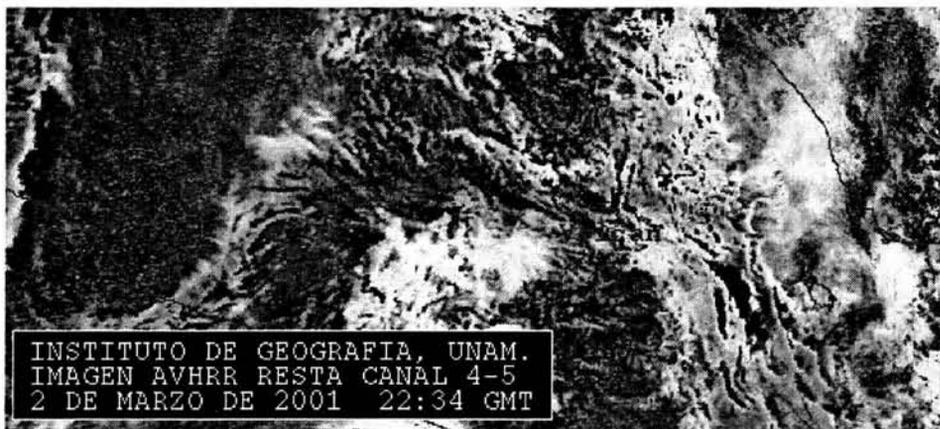
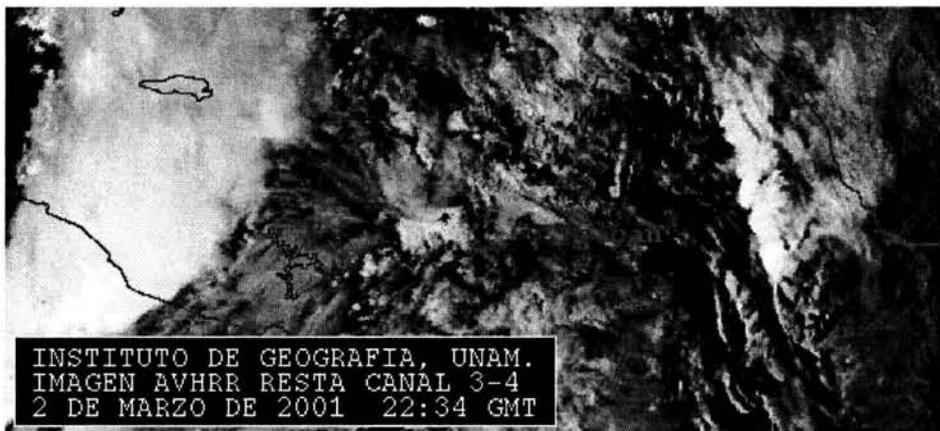
28 de Febrero de 2001 (11:44 GMT)



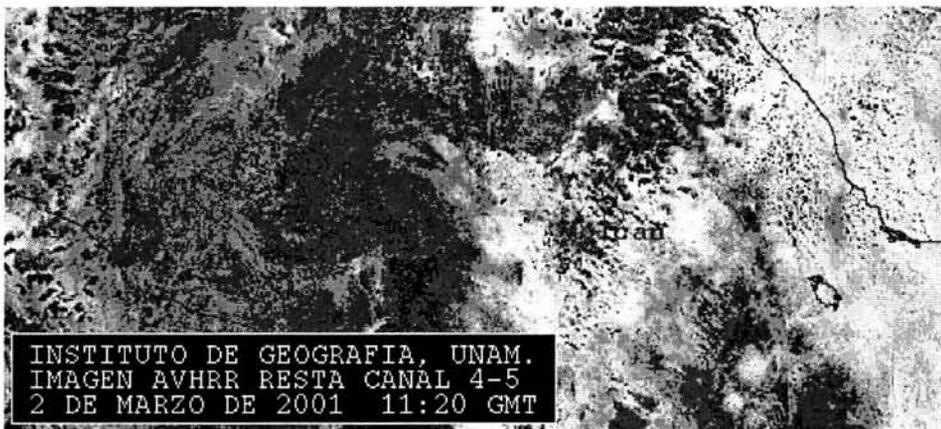
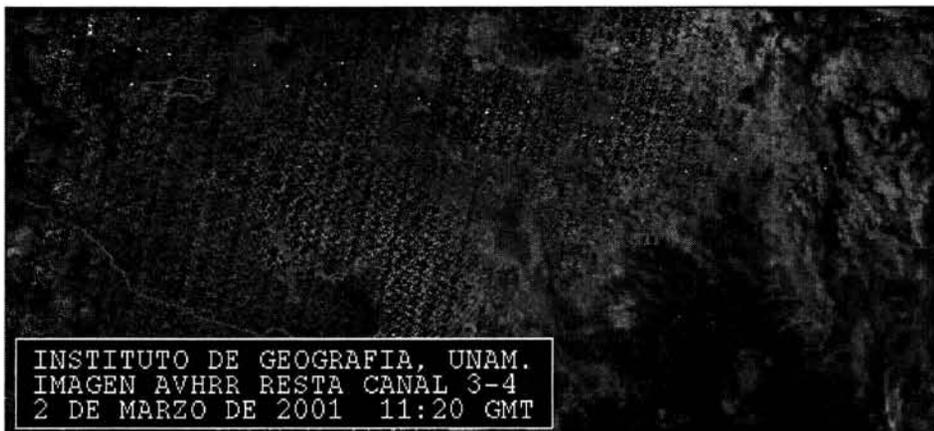
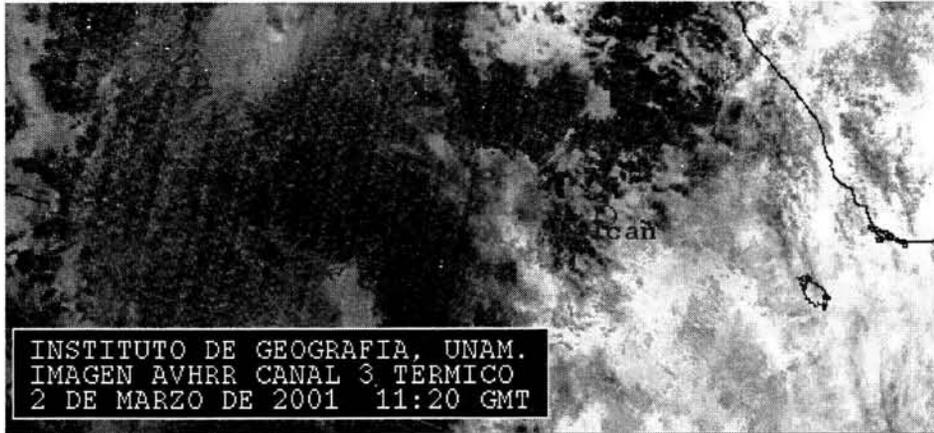
28 de Febrero de 2001 (22:58 GMT)



02 de Marzo de 2001 (22:34 GMT)



02 de Marzo de 2001 (11:20 GMT)



03 de Marzo de 2001 (11:08 GMT)

