

03095

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO



POSTGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA

CONCENTRACIONES DE CARBONILOS EN
REGIONES BOSCOSAS DE MEXICO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIAS (FISICA DE LA ATMOSFERA)

P R E S E N T A :

JULIA GRISELDA CERON BRETON

TUTOR: DR. ARMANDO BAEZ PEDRAJO

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

NOMBRE: Julia Griselda Cerón Breton

2005.

FECHA: 22 de Agosto de 2005

FIRMA: JCB

m347067



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.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México, al Postgrado en Ciencias de la Tierra, y en especial al Centro de Ciencias de la Atmósfera por haberme brindado la oportunidad de obtener una excelente formación profesional.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, al Centro de Ciencias de la Atmósfera, así como a la Dirección General de Estudios de Postgrado de la UNAM por el apoyo económico otorgado a través de su programa de becas de postgrado.

Al Dr. Armando Báez Pedrajo por ser la parte medular en la realización de este trabajo, por su excelente asesoría, motivación y apoyo en todo momento. Por su valioso tiempo dedicado y por sus acertados comentarios durante el desarrollo de esta investigación.

Al Dr. Hugo Padilla Gordón por ser uno de los pilares en los cuales me apoyé para llevar a cabo este trabajo de investigación, por su excelente asesoría y sugerencias durante el desarrollo teórico y experimental de este trabajo, y en especial, por el apoyo brindado y su valioso tiempo dedicado durante las salidas a trabajo de campo.

A la Dra. Mireya Moya por haber aceptado formar parte de mi jurado doctoral, por sus valiosas contribuciones y sugerencias al presente trabajo, por sus excelentes aportaciones al artículo de investigación así como por su motivación en todo momento para alcanzar mi meta final.

A los Doctores Luis Gerardo Ruiz Suárez y José Luis Arriaga Colina, por aceptar ser parte de mi comité tutorial, por sus acertados comentarios durante el desarrollo de los exámenes intermedios anuales y durante la realización de mis exámenes predoctorales, y por el tiempo dedicado a la revisión de este trabajo.

A los Doctores Darrel Baumgardner y Manuel Muriel por haber aceptado formar parte de mi jurado doctoral y por el tiempo dedicado a la revisión y elaboración de correcciones y sugerencias sobre este trabajo.

Al Ing. Raúl Belmont por compartir su experiencia conmigo, brindarme su apoyo durante mi estancia en el Laboratorio de Química Atmosférica del Centro de Ciencias de la Atmósfera. Por su apoyo en el análisis estadístico, en la elaboración de la publicación, y por sus sugerencias, las cuáles contribuyeron a mejorar la calidad de este trabajo de investigación.

A la química Ma. del Carmen Torres, por compartir su experiencia conmigo y brindarme su apoyo incondicional, por su colaboración en el trabajo analítico de este trabajo.

A Juan por su apoyo y motivación en momentos difíciles, por ser la chispa que me motiva a seguir adelante siempre sin dejar de lado mis sueños y aspiraciones.

A mis padres por todas sus enseñanzas que han determinado lo que soy hoy, por su apoyo, amor, confianza y paciencia para seguir adelante con cada una de mis metas.

A Rosy por ser siempre quien ha caminado al lado mío, tanto en mi vida personal como en mi vida profesional, por su ayuda en todo momento, y por constituir motivación y apoyo en todo lo que me propongo.

RESUMEN

El objetivo de este proyecto de investigación consistió en determinar las concentraciones de compuestos carbonilo: formaldehído, acetaldehído, y acetona en la atmósfera de cinco zonas boscosas de México y determinar si las concentraciones medidas pudiesen ser producto de fuentes biogénicas locales ó de contribuciones antropogénicas. Se hicieron dos muestreos simultáneos en dos sitios localizados en el estado de México, el primero en Temascaltepec, un área semirural, y el otro en Rancho Viejo, un área rural boscosa. Se tomaron muestras en un sitio semirural ubicado en la Sierra de Puebla (Cuetzalan) y también se hizo otro muestreo simultáneo en el sur del estado de Veracruz en un área rural (Montepío) a la orilla del mar y en el interior de un bosque tropical en la Estación de Biología de la Universidad Nacional Autónoma de México. Los muestreos se realizaron entre el 12 de mayo del 2002 y el 8 de marzo del 2003.

Aunque también se realizaron mediciones de propionaldehído y butiraldehído, no se reportaron dichas concentraciones por que sus valores siempre estuvieron abajo o cerca del límite de detección. Las concentraciones más altas de las especies se encontraron en los intervalos de muestreo de las 7:00-11:00 y de las 11:00-19:00 h en todos los sitios de muestreo. La media aritmética de las concentraciones de acetona fue la más alta en casi todos los sitios variando de 0.5 a 8.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. La media aritmética de las concentraciones de formaldehído y acetaldehído varió de 0.4 a 6 y de 0.5 a 4.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente. La correlación de Spearman entre formaldehído y acetona, y entre acetaldehído y acetona, fue estadísticamente significativa en casi todos los sitios ($p \leq 0.05$). Se observó una correlación significativa ($p \leq 0.05$) entre formaldehído y acetaldehído en Rancho Viejo y Temascaltepec.

La razón HCHO/CH₃CHO de las concentraciones promedio fue de 1.86 y 1.38 en Rancho Viejo, primer y segundo muestreo, respectivamente; 1.75 y 1.69 en Temascaltepec, primer y segundo muestreo, respectivamente; en Cuetzalan fue de 1.68, en Monte Pío de 2.78, y en La Estación de

Biología fue de 1.24, indicando que la contribución antropogénica fue más importante que la biogénica.

Durante el inicio de vientos fuertes del sur (conocidos localmente como “surada”) se observó un incremento significativo en la concentración de carbonilos, con respecto a los días previos a la “surada”, como resultado de un posible transporte de contaminantes emitidos por fuentes antropogénicas distantes tales como la carretera cercana al poblado de Catemaco y los complejos industriales cercanos a la Ciudad de Coatzacoalcos. Se calcularon las trayectorias 24 horas hacia atrás de las masas de aire para Rancho Viejo, Temascaltepec y Cuetzalan, y las concentraciones de carbonilos en el aire se discutieron de acuerdo al origen de las masas de aire. Los resultados obtenidos en todos los sitios muestreados sugieren el transporte de contaminantes antropogénicos a las zonas boscosas.

ABSTRACT

The main objective of this research was to study the levels of carbonyl compounds: formaldehyde, acetaldehyde, acetone, propionaldehyde and butyraldehyde at five different forested regions in Mexico. Two simultaneous samplings were performed at two sites located in the Mexico State, one semi-rural area (Temascaltepec), and the other, a forested area (Rancho Viejo). A second simultaneous sampling was made in southern Veracruz State, in one rural area (Monte Pío) and inside a tropical woodland (at the Biology Station of the University of Mexico). Samplings were made between May 12, 2002 and March 8, 2003.

Propionaldehyde and butyraldehyde concentrations were also measured, however, were not reported because their concentrations were always below or near the detection limit. The highest concentrations were found in the sampling intervals from 7:00-11:00 and from 11:00-19:00 h in all the sampling sites. The arithmetic mean concentrations of acetone were the highest in almost all sites, ranging from 0.5 to 8.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. The arithmetic mean concentrations of formaldehyde and acetaldehyde ranged from 0.4 to 6 and 0.5 to 4.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectively. The Spearman's correlations between formaldehyde and acetone, and between acetaldehyde and acetone were statistically significant at $p \leq 0.05$ in almost all sites. A significant correlation ($p \leq 0.05$) between formaldehyde and acetaldehyde was observed in Rancho Viejo and Temascaltepec.

The ratio $\text{HCHO}/\text{CH}_3\text{CHO}$ of mean concentrations was 1.86 and 1.38 in Rancho Viejo, first and second sampling periods, respectively; 1.75 and 1.69 in Temascaltepec, first and second sampling periods, respectively; 1.68 in Cuetzalan; 2.78 in Monte Pío; and 1.24 in the Biology Station, indicating that anthropogenic contribution was more important than biogenic contribution.

During the onset of strong winds from the south (locally known as "surada") a significant increase in carbonyl concentration was observed, in relation to the days before the "surada", as a result of a

possible transport of pollutants emitted by distant anthropogenic sources as the highway near Catemaco town and industrial complexes near Coatzacoalcos City.

The air mass back trajectories were calculated for Rancho Viejo, Temascaltepec and Cuetzalan, and average carbonyl concentrations in air were discussed according to their mass origin. The results of this study suggest a transport of anthropogenic pollutants from urban areas to forested areas.

INDICE DE CONTENIDO

CONTENIDO	Página
Agradecimientos	<i>i</i>
Resumen	<i>ii-iii</i>
Abstract	<i>iv-v</i>
Índice General	<i>vi-vii</i>
Índice de Tablas	<i>viii-ix</i>
Índice de figuras	<i>x-xi</i>
CAPITULO I. INTRODUCCION	I.1-I.15
I.1. Introducción	I.1-I.6
I.2. Planteamiento del problema	I.6-I.7
I.3. Hipótesis del problema	I.7
I.4. Objetivos.	I.7
I.5. Estructura del presente trabajo de tesis.	I.7-I.8
I.6. Referencias Bibliográficas.	I.8-I.15
CAPITULO II. GENERALIDADES	II.1-II.34
II.1. Antecedentes.	II.1-II.9
II.1.1. Fuentes naturales de compuestos carbonilo.	II.1-II.5
II.1.2. Reacciones de formación de carbonilos.	II.5-II.6
II.1.3. Reactividad de los compuestos carbonilo en la atmósfera.	II.6-II.9
II.2. Formaldehído.	II.9-II.15
II.2.1. Producción y formación de formaldehído en la troposfera limpia.	II.9-II.14
II.2.2. Mediciones de formaldehído en aire limpio.	II.14-II.15
II.3. Acetaldehído.	II.15-II.19
II.3.1. Producción y formación de acetaldehído en la troposfera limpia.	II.16-II.18
II.3.2. Mediciones de acetaldehído en aire limpio.	II.18-II.19
II.4. Acetona.	II.19-II.24
II.4.1. Producción y formación de acetona en la troposfera limpia.	II.20-II.23
II.4.2. Mediciones de acetona en aire limpio.	II.23-II.24
II.5. Propionaldehído y Butiraldehído.	II.25
II.6. Referencias Bibliográficas.	II.25-II.34
CAPITULO III: METODOLOGIA	III.1-III.20
III.1. Diseño del muestreo	III.1
III.2. Selección del sitio.	III.1
III.3. Descripción de los sitios de muestreo.	III.1-III.3
III.4. Antecedentes de muestreo y Análisis de compuestos carbonilo	III.5-III.7
III.5. Sistema de Colección.	III.7-III.9
III.6. Muestreo.	III.9-III.10

CONTENIDO	Página
III.7. Método Analítico.	III.10-III.12
III.8. Validación del Método Analítico.	III.12-III.13
III.9. Meteorología.	III.13-III.18
III.9.1. Datos Meteorológicos de Observatorio.	III.13-III.14
III.9.2. Uso de trayectorias para la interpretación de mediciones de química atmosférica.	III.14
III.9.3. Descripción del modelo de trayectoria utilizado.	III.14-III.17
III.9.3.1. Datos meteorológicos utilizados por el modelo.	III.15-III.16
III.9.3.2. Algunas consideraciones al modelo.	III.16-III.17
III.9.3.3. Restricciones del modelo e incertidumbres asociadas al mismo	III.17
III.9.3.4. Resultados del modelo.	III.17
III.10. Referencias Bibliográficas.	III.18-III.20
CAPITULO IV: RESULTADOS OBTENIDOS.	IV.1-IV.40
IV.1. Resultados Obtenidos	IV.1-IV.15
IV.1.1. Primera y Segunda campañas de muestreo en Rancho Viejo: RV-1 del 12 al 18 de Mayo de 2002 y RV-2 del 21 al 28 de Julio de 2002.	IV.1-IV.5
IV.1.2. Primera y Segunda campañas de muestreo en Temascaltepec: TEM-1 del 12 al 18 de Mayo de 2002 y TEM-2 del 21 al 28 de Julio de 2002..	IV.5-IV.9
IV.1.3. Tercera campaña de muestreo: Cuetzalan, Puebla del 23 al 27 de Septiembre de 2002.	IV.9-IV.11
IV.1.4. Cuarta campaña de muestreo: Monte Pío Veracruz y Estación de Biología, del 3 al 8 de Marzo de 2003.	IV.12-IV.15
IV.2. Análisis y Discusión de Resultados.	IV.15-IV.40
IV.2.1. Coeficientes de correlación lineal.	IV.16
IV.2.2. Razón de concentraciones formaldehído-acetaldehído	IV.26
IV.2.3. Análisis Estadístico.	IV.26-IV.27
IV.2.4. Comparación de resultados obtenidos en el presente estudio con resultados obtenidos en otros sitios.	IV.27
IV.2.5. Análisis de los mapas de trayectoria de las masas de aire 24 horas hacia atrás.	IV.32-IV.41
CAPITULO V: CONCLUSIONES	V.1-V.2
V.1. Conclusiones	V.1.
V.2. Recomendaciones para trabajos futuros.	V.2
Apéndice A: Tablas de resultados para cada uno de los sitios muestreados.	A.1-A.21
Apéndice B: Ecuaciones consideradas en el Modelo de Trayectoria.	B.1-B.12
Apéndice C: Mapas de trayectoria de las masas de aire.	C.1-C.10

INDICE DE TABLAS

	Página
Tabla I.1. Contenido de compuestos carbonilo en aire ambiente de sitios contaminados.	I.3-I.4
Tabla I.2. Contenido de compuestos carbonilo en aire ambiente en áreas no contaminadas.	I.5
Tabla II.1. Concentraciones atmosféricas de carbonilos en Áreas remotas y sus fuentes naturales.	II.1
Tabla II.2. Concentraciones atmosféricas de aldehídos C ₁ -C ₂ (ppbv)	II.4-II.5
Tabla II.3. Constantes de velocidad de fotólisis para algunos carbonilos en la atmósfera.	II.7
Tabla II.4 Reactividad de los compuestos carbonilo.	II.8
Tabla III.1. Protocolo de muestreo.	III.10
Tabla III.2. Límites de detección para formaldehído, acetaldehído y acetona.	III.12
Tabla III.3. Límites de cuantificación para formaldehído, acetaldehído y acetona.	III.12
Tabla IV.1. Coeficientes de correlación entre cada uno de los compuestos carbonilo muestreados en Rancho Viejo, Estado de México durante la primera y segunda campañas de muestreo, RV-1 y RV-2, respectivamente.	IV.2
Tabla IV.2. Concentración máxima, mínima y promedio para cada uno de los compuestos carbonilo medidos en Rancho Viejo durante la primera campaña de muestreo (12 al 18 de Mayo de 2002) y su distribución a lo largo del día.	IV.4
Tabla IV.3. Concentración máxima, mínima y promedio para cada uno de los compuestos carbonilo medidos en Rancho Viejo durante la primera campaña de muestreo (12 al 18 de Mayo de 2002) y su distribución a lo largo del día.	IV.4
Tabla IV.4. Concentración máxima, mínima y promedio para cada uno de los compuestos carbonilo medidos en Rancho Viejo durante la segunda campaña de muestreo (21 al 28 de Julio de 2002) y su distribución a lo largo del día.	IV.5
Tabla IV.5. Concentración máxima, mínima y promedio para cada uno de los compuestos carbonilo medidos en Temascaltepec durante la primera campaña de muestreo (12 al 18 de Mayo de 2002) y su distribución a lo largo del día.	IV.8
Tabla IV.6. Concentración máxima, mínima y promedio para cada uno de los compuestos carbonilo medidos en Temascaltepec durante la segunda campaña de muestreo (21 al 28 de Julio de 2002) y su distribución a lo largo del día.	IV.9
Tabla IV.7. Coeficientes de correlación entre cada uno de los compuestos carbonilo muestreados en Cuetzalan, Puebla durante la tercera campaña de muestreo (del 23 al 27 de Septiembre de 2002).	IV.10

Tabla IV.8. Concentración máxima, mínima y promedio para cada uno de los compuestos carbonilo medidos en Cuetzalan durante la tercera campaña de muestreo (del 23 al 27 de Septiembre de 2002) y su distribución a lo largo del día.	Página IV.11
Tabla IV.9. Coeficientes de correlación entre cada uno de los compuestos carbonilo muestreados en Monte Pío, Veracruz y en la Estación de Biología durante la cuarta campaña de muestreo (del 3 al 8 de Marzo de 2003).	IV.12
Tabla IV.10. Concentración máxima, mínima y promedio para cada uno de los compuestos carbonilo medidos en Monte Pío durante la cuarta campaña de muestreo (del 3 al 8 de Marzo de 2003) y su distribución a lo largo del día	IV.14
Tabla IV.11. Concentración máxima, mínima y promedio para cada uno de los compuestos carbonilo medidos en la Estación de Biología “Los Tuxtlas” durante la cuarta campaña de muestreo (del 3 al 8 de Marzo de 2003) y su distribución a lo largo del día.	IV.15
Tabla IV.12. Concentraciones promedio, desviaciones estándar, valores máximo y mínimo para formaldehído, acetaldehído y acetona (Pb.) para cada sitio de muestreo durante 2002 y 2003.	IV.17
Tabla IV.13. Correlación de Rho Spearman entre concentraciones de carbonilos.	IV.18
Tabla IV.14. Comparación de las concentraciones de carbonilos entre los tres intervalos de tiempo de muestreo usando la prueba no paramétrica de Kruskal-Wallis.	IV.19
Tabla IV.15. Comparación de las concentraciones de carbonilos entre pares de intervalos de tiempo de muestreo usando la prueba no paramétrica de Mann-Whitney.	IV.20
Tabla IV.16. Concentraciones de formaldehído, acetaldehído y acetona medidas en otros sitios rurales.	IV.21
Tabla IV.17. Incertidumbres asociadas a los errores de integración para las trayectorias calculadas en los sitios de muestreo.	IV.22
Tabla IV.18. Variación horaria de las concentraciones de formaldehído, acetaldehído y acetona ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) y la dirección del viento en Monte Pío y la Estación de Biología.	IV.23

INDICE DE FIGURAS

	Página
Figura II.1. Esquema simplificado de las trayectorias de producción para ácido fórmico y ácido acético, considerando también la producción de metanol y acetona..	II.2
Figura II.2. Esquema simplificado de la biosíntesis de los compuestos orgánicos volátiles, acetaldehído y etanol.	II.3
Figura III.1. Ubicación geográfica de los sitios de muestreo.	III.4
Figura III.2. Cartuchos de sílica-gel Sep-Pak impregnados con DNPH utilizados en el muestreo de carbonilos.	III.8
Figura III.3. Sistema de colección de carbonilos en aire.	III.9
Figura III.4. Ejemplificación de mapa de trayectoria obtenido mediante el modelo HYSPLIT.	III.18
Figura IV.1. Media aritmética, desviación estándar, valores máximo y mínimo ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) para formaldehído, acetaldehído y acetona en la primera campaña de muestreo en Rancho Viejo (RV-1) del 12 al 18 de Mayo de 2002.	IV.18
Figura IV.2 Media aritmética, desviación estándar, valores máximo y mínimo ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) para formaldehído, acetaldehído y acetona en la primera campaña de muestreo en Temascaltepec (TEM-1) del 12 al 18 de Mayo de 2002.	IV.20
Figura IV.3 Media aritmética, desviación estándar, valores máximo y mínimo ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) para formaldehído, acetaldehído y acetona en la segunda campaña de muestreo en Rancho Viejo (RV-2) del 21 al 28 de Julio de 2002.	IV.21
Figura IV.4. Media aritmética, desviación estándar, valores máximo y mínimo ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) para formaldehído, acetaldehído y acetona en la segunda campaña de muestreo en Temascaltepec (TEM-2) del 21 al 28 de Julio de 2002.	IV.22
Figura IV.5. Media aritmética, desviación estándar, valores máximo y mínimo ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) para formaldehído, acetaldehído y acetona en la tercera campaña de muestreo en Cuetzalan (CUE) del 23 al 27 de Septiembre de 2002.	IV.23
Figura IV.6. Media aritmética, desviación estándar, valores máximo y mínimo ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) para formaldehído, acetaldehído y acetona en la cuarta campaña de muestreo en Monte Pío (MP) del 3 al 8 de Marzo de 2003.	IV.24
Figura IV.7. Media aritmética, desviación estándar, valores máximo y mínimo ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) para formaldehído, acetaldehído y acetona en la cuarta campaña de muestreo en la Estación de Biología (BS) del 3 al 8 de Marzo de 2003.	IV.25
Figura IV.8. Variaciones diurnas para Formaldehído (A), Acetaldehído (B) y Acetona (C) como una función del tiempo de día (intervalo de muestreo para cada sitio).	IV.26

Figura IV.9. Concentraciones promedio de carbonilos medidos en Rancho Viejo (RV-1) durante la primera campaña de muestreo de acuerdo al origen de las masas de aire a 0 h UTC y 700 mbar.	Página IV.36
Figura IV.10. Concentraciones promedio de carbonilos medidos en Rancho Viejo (RV-2) durante la segunda campaña de muestreo de acuerdo al origen de las masas de aire a 0 h UTC y 700 mbar.	IV.37
Figura IV.11. Concentraciones promedio de carbonilos medidos en Temascaltepec (TEM-1) durante la primera campaña de muestreo de acuerdo al origen de las masas de aire a 0 h UTC y 700 mbar.	IV.38
Figura IV.12. Concentraciones promedio de carbonilos medidos en Temascaltepec (TEM-2) durante la segunda campaña de muestreo de acuerdo al origen de las masas de aire a 0 h UTC y 700 mbar.	IV.39
Figura IV.13. Concentraciones promedio de carbonilos medidos en Cuetzalan (CUE) durante la primera campaña de muestreo de acuerdo al origen de las masas de aire a 0 h UTC y 700 mbar.	IV.40

I.1. INTRODUCCIÓN

La atmósfera de la Tierra además de sus componentes permanentes contiene un gran número de componentes menores en proporciones que varían en función del tiempo y del espacio. Estos componentes son el resultado de un conjunto complejo de fenómenos físicos y químicos que se llevan a cabo en la atmósfera entre los cuáles se encuentran los siguientes (Carlier *et al.*, 1986):

1. Emisión de compuestos primarios, ya sea por procesos naturales (volcanes, aerosol oceánico, erosión del viento, actividad biogénica, entre otros) o bien, por procesos antropogénicos (industria, comercio, actividades agrícolas, entre otros).
2. Transformaciones químicas que conducen a la formación de compuestos secundarios en la atmósfera.
3. Transporte y dispersión de los compuestos presentes debido al movimiento de masas de aire, fenómenos de turbulencia y convección.
4. Trasferencia de fase, es decir, fenómenos involucrados en el intercambio entre la fase gaseosa y las fases sólida o líquida en suspensión (nucleación, adsorción, condensación, etc).
5. Eliminación mediante deposición seca o húmeda, impactación, absorción por vegetación o corrosión de materiales varios.

Entre los derivados químicos más importantes que intervienen y son afectados por estos fenómenos se encuentran los compuestos carbonilo mejor conocidos como “los carbonilos”, los cuales representan un papel importante desde el punto de vista de la química atmosférica por las siguientes razones:

1. Constituyen los compuestos primarios más comunes (principalmente como residuos de combustiones incompletas).
2. Constituyen los compuestos secundarios más frecuentes ya que son intermediarios obligatorios en la foto-oxidación de compuestos orgánicos en la atmósfera.
3. Constituyen los compuestos fotolizados más abundantes en la atmósfera (excepto para el NO_2), son una fuente esencial de radicales libres para la química troposférica, y constituyen la fuente más importante en atmósferas moderadas y fuertemente contaminadas. La fotólisis del formaldehído produce radicales que en la presencia de cantidades suficientes de óxidos de nitrógeno resultan en la formación de ozono troposférico. Un producto de la fotólisis del formaldehído es el monóxido de carbono (CO), el cual junto con el metano, constituyen los principales agotadores de radicales $\text{OH}\cdot$ en la troposfera. De este modo, el formaldehído se convierte en un componente clave para el entendimiento de la capacidad de oxidación de la atmósfera y de la formación de ozono troposférico (Warneck, 1988; Graedel y Crutzen, 1993).
4. Los radicales acilo resultantes de la fotólisis de los carbonilos o de la reacción de aldehídos con un radical libre ($\text{OH}\cdot$, por ejemplo) son promotores muy eficientes de la nucleación Aitken.
5. Debido a su naturaleza polar, los compuestos carbonilo pueden actuar fácilmente con partículas de material condensado, adsorción sobre tizne (hollín), solución en lluvia y niebla.

Una de las razones de estudio de los compuestos carbonilo son los efectos que éstos tienen sobre la salud, sobre todo en habitantes de las grandes ciudades con atmósferas contaminadas, en donde contribuyen a la formación del “smog” fotoquímico (Finlayson-Pitts, 1986). Los compuestos carbonilo, particularmente los aldehídos y la acetona son tóxicos (ATDSR, 1994; ATDSR, 1999; Stupfel, 1976; Roussel, 1983; Speit y Merck, 2002). Entre las alteraciones más frecuentes se

encuentran: irritación de ojos, nariz, garganta y vías respiratorias (Carlier *et al*, 1986; Luce *et al*, 1983; Zhang *et al*, 1994; Williams *et al*, 1996). El formaldehído y la acroleína son agentes cancerígenos, sin embargo, algunos de los compuestos secundarios formados a partir de aldehídos, principalmente los peroxi-acil nitratos son mucho más dañinos (Carlier *et al*, 1986).

Existen dos razones básicas para la medición de carbonilos en el aire: la determinación de emisiones, y el estudio de la composición del aire ambiente (control de la calidad del aire o investigación físico química). La medición de compuestos carbonilos en el aire es fundamental para entender las trayectorias de oxidación de compuestos orgánicos volátiles (COVs) en la atmósfera, así como para evaluar su papel en la formación de ozono troposférico (Carlier *et al*, 1986; Atkinson, 1990; Grosjean, 1996; Grosjean, 1997; Possanzini *et al*, 2000).

Compuestos carbonilo en áreas contaminadas.

En áreas urbanas con atmósferas contaminadas, los carbonilos deben su presencia predominantemente a fuentes antropogénicas derivadas de las actividades del ser humano. Existen muchas industrias que emiten una gran variedad de compuestos carbonilo: petroquímica y de refinación (Shigetá, 1974; Nagai *et al*, 1975; EPA, 1975), plásticos (Hoefig, 1969; Winkler y Wetzel, 1972; Antonyuk, 1974), pinturas y recubrimientos (Merz, 1971; Guenther, 1971; Mathews y Howell, 1981), y por supuesto las plantas en donde se sintetizan estos compuestos (Levaggi y Feldstein, 1969). La quema de madera, así como los incendios forestales, también es una fuente de aldehídos (Hartstein y Forshey, 1974; Levaggi y Feldstein, 1969; Lipari *et al*, 1984). Sin embargo, las fuentes principales son la incineración de basura (Levaggi y Feldstein, 1970; Rubel, 1974) y la utilización de combustibles fósiles (Fuji *et al*, 1976; Yanagisawa, 1971; Hafstad, 1969; Murayama, 1975; O'Donell y Dravnieks, 1970; Vogh, 1969; Aaronson y Matula, 1971; Seizinger y Dimitriades, 1972; Barber y Lodge, 1963; Mathews y Howell, 1981; Conkle *et al*, 1976), para la producción de energía, calentamiento industrial y doméstico; así como para la operación de vehículos automotores.

La gran mayoría de los datos disponibles en la literatura científica se refiere a regiones con serios problemas de contaminación fotoquímica (Ver Tabla 1.1). Las concentraciones medidas alcanzan algunas veces niveles alarmantes. Por ejemplo, para la ciudad de Los Angeles no son poco comunes concentraciones máximas diarias para formaldehído y acetaldehído de 30 a 50 ppbv, y de 20 a 35 ppbv, respectivamente. La máxima histórica registrada para esta ciudad para el formaldehído es de 150 ppbv (Altshuller y Mc Person, 1963). En adición a estos dos compuestos se han detectado otros carbonilos tales como el propanal, butanal,, 2-butanona, benzaldehído, acroleína, entre otros. Existe una clara correlación entre la presencia de aldehídos y los eventos de contaminación atmosférica.

En aire urbano los carbonilos dominantes son el formaldehído y el acetaldehído, los cuales se originan tanto de fuentes secundarias como primarias (Satsumabayashi *et al*, 1995; Possanzini *et al*, 1996; Granby *et al*, 1997; Muller, 1997; Viskari *et al*, 2000). Su emisión directa a partir de motores de combustión se incrementa de manera directa con el uso de combustibles reformulados mezclados con Metil-terbutil-éter (MTBE) (Stump *et al*, 1992; Stump *et al*, 1994; Anderson *et al*, 1996). Aún cuando las emisiones totales de compuestos orgánicos volátiles (COVs) se reducen mediante el uso de combustibles reformulados, el uso de MTBE incrementa la emisión de formaldehído y acetaldehído (Hoeckman, 1992).

Por otro lado, la producción fotoquímica de formaldehído y acetaldehído aumenta mediante la degradación oxidativa de la mayoría de los COVs reactivos (alquenos y dienos, entre otros) promovida por el ataque del radical OH· o el ozono (Carter, 1990; Carter, 1994; Altshuller, 1991;

Atkinson, 1997). Se ha calculado que la formación secundaria de aldehídos puede ser mayor que la emisión primaria (Altshuller, 1993). Debido a las principales trayectorias de remoción físicas y químicas, los tiempos de vida del formaldehído y del acetaldehído en la troposfera se estiman en un orden de magnitud de pocas horas durante el verano (De More et al, 1992), por lo tanto, ambos contaminantes pueden ser transportados a distancias de algunas decenas de kilómetros conduciendo a implicaciones importantes sobre los efectos de la contaminación fotoquímica en áreas metropolitanas.

Analizando la variación de las razones entre las concentraciones de aldehídos y CO (Grosjean, 1982; Grosjean, 1983 b), se observa que la proporción de aldehídos secundarios en la atmósfera es muy grande (45-95 % del total de los aldehídos). Lo anterior muestra que el problema de aldehídos en la atmósfera está fundamentalmente ligado a la química de sus precursores, y no puede restringirse a un estudio de las fuentes primarias de los aldehídos.

Tabla I.1. Contenido de compuestos carbonilo en aire ambiente de sitios contaminados (A: Acetaldehído, P: Propionaldehído, B: benzaldehído, A': Acroleína.

Autores	Fecha de muestreo	Sitio de muestreo	Tipo de medición	Formaldehído (ppbv)	Aldehídos totales (ppbv)	Otros carbonilos (ppbv)
Renzetti y Bryan (1961)	1960	Los Angeles, CA	1	130	360	A': 11
Altshuller y Mc Person (1963)	1961	Los Angeles, CA	1	150	150	A': 14
Stahl (1969)	1968	Huntington Park, CA	1	136	173	A': 8
		El Monte, CA	1	90	148	A': 8
Cleveland et al (1977)	1972	New York, NY	2	Máx. 2.3		
	1974	Bayonne, NY	3	Máx. 20		
Fushimi y Miyake (1980)	1974	Tokio, Japón	4	1-24	3 - 58	
Hoshika (1977)	1971	Nagoya, Japón	1			A: 10
Tuazon et al (1980)	Verano, 1977	Riverside, CA	1	38		
Tuazon et al (1981)	1978	Houston, TX	1	13	51	
		Claremont, CA	1	71		
Kuwata et al (1979)	1978	Osaka, Japón	1	34		A: 8, P:0.4
Yokouchi et al (1979)	1979	Tskuba, Japón	1	10.2		
Platt et al (1979)	1978	Julich, Alemania	4	0.1 - 6.5		
Funk et al (1981)	1980	Cal. St. U. (Los Angeles)	4	2 - 40		A: 0 - 24

Tabla I.1. Continuación.-Contenido de compuestos carbonilo en aire ambiente de sitios contaminados (A: Acetaldehído, P: Propionaldehído, B: benzaldehído, A': Acroleína.

Autores	Fecha de muestreo	Sitio de muestreo	Tipo de valor	Formaldehído (ppbv)	Aldehídos totales (ppbv)	Otros carbonilos (ppbv)
Grosjean (1982)	1980	Claremont, CA	4	3 – 48		A: 3 – 35, P: 0 – 14, B: 0 – 1
Grosjean et al (1983)		Los Angeles, CA	1	70		A: 37, P: 14, B: 2
Hanst (1982)	1980	Cal. St. U. (Los Angeles)	1	71		
Kuwata et al (1983)	1982	Osaka, Japón	4	1.6 – 8.5		A: 1.7 – 9, P: 0.5 – 9
Grosjean et al (1983)	1980	Azusa y Lennox, CA	4	0.7 – 39.6		A: 0.1 – 9.9, P: 0.6 – 13.18, B: 0 – 0.5
Tuazon et al (1981)	1980	Claremont, CA	2	16 – 49		
Lipari et al (1984)	1983	Warren, MI	4	1.3 – 6.5		
Favart et al (1982)	1980	París, Francia	2		5 – 116	
Favart et al (1983)	1982	París, Francia	2		10 – 295	
Schubert et al (1984)	1983	Julich, Alemania	4	0.9 – 5		A: 0.2 – 3.1
Kern et al (1996) Cleveland et al (1977) Tuazon et al (1978) Grosjean (1982, 1991)		Grandes ciudades	1	10 – 100		
Possanzini et al (2000)	1998	Montelibretti, Italia	2	5.3 – 7.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$		A: 6.8 – 9.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Possanzini et al (2002)	1994-1997	Roma, Italia	2	8 – 28 Verano 7 – 17 Invierno		A: 3 – 18 Verano A: 2 – 7 Invierno

1 = Máximo; 2 = Valor medio diario; 3 = Valor máximo diario; 4 = Valor puntual \leq 2 hrs.

Compuestos Carbonilos en el medio natural.

En el presente trabajo, el interés se encuentra dirigido hacia la determinación de carbonilos en aire de bosques (medio natural). Existen pocos estudios sobre el contenido de carbonilos en áreas rurales y remotas poco contaminadas, tal como se muestra en la Tabla I.2, y sólo se han detectado concentraciones muy bajas de formaldehído y acetaldehído, así como de acetona.

Se han detectado trazas en gases volcánicos (Stoiber et al, 1971). Son mucho más importantes las emisiones debidas a excreciones de animales (Betea y Narayan, 1972; Burnett, 1960; Coedseels, 1973) y a incendios forestales (Hartstein y Forshey, 1974; O'Mara, 1974; Bellar y Sigsby, 1970; Levaggi y Feldstein, 1969). Sin embargo, cabe señalar la influencia marcada del hombre sobre el impacto de estas fuentes (deforestación, agricultura, entre otros). Se ha estudiado la variación diaria

CONCENTRACIÓN DE CARBONILOS EN REGIONES BOSCOSAS DE MÉXICO

y estacional a nivel de fondo natural de estos compuestos (Gschwend et al, 1982; Mantoura et al, 1982).

Tabla I.2. Contenido de compuestos carbonilos en aire ambiente en áreas no contaminadas. A: Acetaldehído, A': Acetona, F: Formaldehído, P: Propionaldehído.

Autores	Sitio de muestreo	Fecha de muestreo	Concentración (ppbv)
Platt y Perner (1980)	Loop Head (Irlanda)	Abril 1979	F: <0.3
	Dagebull (Alemania)	Octubre 1979	F: <0.2-0.5
	Deurelbach (Alemania)	Abril 1979	F: <0.1-0.9
Fushimi y Miyake (1980)	Océano Pacífico	Mayo 1975	F: 0.2-0.8
	Océano Pacífico e Indico	Febrero-Abril 1975	F: <0.8-11
Zafirou et al (1980)	Enewetall Atoll	Junio 1979	F: 0.3-0.6
Lowe et al (1981 b)	Costa oeste de Irlanda	Abril-Mayo 1980	F: 0.4-20
Schmidt y Lowe (1981 a)	Eifel (Alemania)	1979-1981	F:<0.3-5
Neitzer y Séller (1981)	Mayance-Finthen (Alemania)	Julio-Octubre 1970	F: 0.7-5.1
	Deurelbach (Alemania)	Noviembre 1979	F: 0.4-3.8
	Cape Point (Sudáfrica)	Diciembre 1979	F: 0.2-1.0 F: 2.3-3.9
Schubert et al (1984)	Deurelbach (Alemania)	Octubre 1983	F: 0.3-1.4
Lower y Schmidt (1993)	Aire marino		F: 0.2-0.4
Zhou y Mopper (1993)	Aire marino		F: 0.19-0.3
Deserves (1994)	Aire ártico		F: 0.1-0.7
Shepson et al (1991)	Areas rurales (E-Canadá)		F: 1.6-1.8
Dawson y Farmer (1988)	Suroeste de Estados Unidos		F: 1.4
Trapp y Deserves (1995)	Sabana Tropical (Venezuela)		F:<2
Schuber et al (1988)	Bosque negro (Alemania)		F: < 4.5
Shepson et al (1991)	Areas rurales (E-Canada)		A: 0.5-0.6
Schuber et al (1988)			A: 0-2.5
Trapp (1995)	Bosque mediterráneo		A: 0-7
Slemr et al (1996)	Bosque negro (Alemania)		A: 0.1-1.8
Riemer et al (1998)	Un sitio rural en Nashville Tennessee	Verano 1995	A: 4.3
Kesselmeier et al (2000)	Amazonia Central		F: 0.5-3
Goldstein et al (2000)	Montañas de Sierra Nevada California	Julio 1997–Octubre 1998	A': 1-8
Shepson et al (2001)	Dos sitios rurales en Ontario	Julio-Agosto 1988	F: 0.71-4.25 A: 0.16-1.92 A': 0.39-3.69 P: 0.004-0.067
Villanueva-Fierro et al. (2004)	Socorro, NM un sitio rural y Langmuir, ubicado en las montañas Magdalena (sitio boscoso)	Junio-Agosto de 1997	Socorro: F: 3.4 – 4.8 A: 1.4-2.3 A': 2.4-4.8 P: 2.8-5 Langmuir: F: 2.3-4.7 A: 1.0-1.7 A': 1.2 –2.4 P: 1.2–2.6

Nondeck et al (1992) reportaron la emisión de formaldehído y acetaldehído a partir de vegetación de bosques, sin embargo, concluyeron que dicha emisión pudo ser causada por interferencias debido a los procesos de adsorción y desorción dentro del confinamiento. Martín et al (1991) reportaron fluctuaciones diurnas de concentraciones de formaldehído en la cúpula (cima) de un bosque de hojas caducifolias con valores máximos de alrededor de 10 ppb al medio día, y concluyeron que el agotamiento fotoquímico del isopreno fue el principal responsable de estos valores tan elevados. Schafer et al (1995) y Kesselmeier et al (1997 a) mostraron evidencia de una emisión directa importante de formaldehído y acetaldehído a partir de dos especies mediterráneas de árboles, *Quercus Ilex* y *Pinus Pinea*.

La acetona por su parte, tiene fuentes secundarias biogénicas y antropogénicas, y un tiempo de vida del orden de semanas, mientras que otros compuestos como los terpenos, tienen únicamente fuentes biogénicas, y un tiempo de vida del orden de horas o menores. En un estudio en un sitio con bosque de coníferas en las montañas de Sierra Nevada (USA), Goldstein y Schade (2000) atribuyeron el 45% de las razones de mezcla de la acetona a fuentes biogénicas, de las cuales, 35% fueron atribuidas a emisiones directas de bosques, y el 65% restante, a la producción secundaria a partir de precursores biogénicos.

Por otro lado, los trabajos de investigación que se han realizado sobre los niveles de carbonilos mayores tales como propionaldehído y butiraldehído en el medio natural, son muy escasas.

Con base a estos antecedentes es evidente que no se cuenta con un conocimiento certero en la identificación de las fuentes de carbonilos en atmósferas naturales rurales y remotas. Esto debido a que el formaldehído, acetaldehído y acetona, los compuestos carbonilo más ampliamente medidos en aire (tanto de sitios remotos como urbanos), tienen una gran diversidad de fuentes tanto biogénicas como antropogénicas, sin embargo, existe evidencia de que la mayor contribución en atmósferas naturales es debido a la producción secundaria a partir de precursores biogénicos, y principalmente, debido a los procesos de transporte de contaminantes desde áreas urbanas hacia sitios rurales y remotos.

Por esta razón, es necesario contar con más datos de concentraciones de estos compuestos en sitios rurales con poca influencia antropogénica, y en donde las fuentes biogénicas predominen por la existencia de vegetación abundante, como es el caso de los bosques. El presente proyecto pretende determinar concentraciones de compuestos carbonilos C₁-C₄ en aire de bosques mexicanos, así como la influencia de la contaminación atmosférica sobre la composición de carbonilos en aire de bosques.

1.2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

En atmósferas limpias, las fuentes naturales de carbonilos (principalmente el formaldehído) son los hidrocarburos, los cuales reaccionan con los radicales OH· y el ozono para formar formaldehído y/o otros carbonilos como intermediarios en una serie de reacciones que darán lugar finalmente a CO, H₂, y H₂O (Zimmermann et al 1978; Calvert, 1980; Logan et al, 1981; Hanst et al, 1980).

En la atmósfera bajo la radiación solar, el formaldehído por ejemplo, tiene un tiempo de vida relativamente corto, del orden de 4 horas, y su concentración es determinada por la intensidad de la luz, y la concentración de NO_x. De este modo, el realizar mediciones de la distribución del formaldehído y otros carbonilos (acetaldehído, acetona, propionaldehído y butiraldehído) en aire limpio, proporcionará información importante referente a los procesos de remoción de hidrocarburos ligeros, así como también, información referente a la reactividad química general de la atmósfera.

En los últimos 40 años se ha reportado una gran cantidad de mediciones de concentraciones de carbonilos (principalmente formaldehído) en aire contaminado. Estas mediciones han reportado concentraciones de formaldehído de hasta 150 ppbv en la Ciudad de Los Angeles (Altschuller y Mc Person, 1963).

Sin embargo, se han publicado relativamente pocas mediciones de formaldehído y otros carbonilos en aire limpio. En la Tabla I.2 mostrada anteriormente, se resumen mediciones reportadas de estos compuestos en aire limpio (atmósferas no contaminadas o rurales). Los resultados mostrados en dicha tabla reflejan una gran incertidumbre en cuanto a la naturaleza de las fuentes de dichos compuestos, y además, es difícil interpretarlos en términos de los modelos fotoquímicos actuales. Los carbonilos son generados también por procesos antropogénicos que causan grandes variaciones locales y enmascaran muchas veces las variaciones causadas por los procesos naturales de producción y destrucción. Por lo anterior, es necesario contar con un mayor número de mediciones simultáneas de estos compuestos en diferentes regiones naturales con diversos tipos de vegetación.

I.3. HIPÓTESIS DEL PROBLEMA.

“La composición de carbonilos en zonas boscosas se encuentra influenciada por la contaminación atmosférica en zonas urbanas y las condiciones meteorológicas”.

I.4. OBJETIVOS.

Objetivo General.

El objetivo principal de este estudio es obtener los niveles de carbonilos C₁-C₄ (fase gas) en la atmósfera de bosques mexicanos.

Objetivos Específicos.

Determinar concentraciones de carbonilos C₁-C₄ (fase gas) en aire de sitios rurales de México con vegetación diversa de bosque a diferentes altitudes sobre el nivel del mar.

Determinar la influencia que la contaminación atmosférica y las condiciones meteorológicas tienen sobre la composición de carbonilos C₁-C₄ (fase gas) en los sitios de muestreo seleccionados.

I.5. ESTRUCTURA DEL PRESENTE TRABAJO DE TESIS.

El presente trabajo incluye en el capítulo I, a modo de antecedentes, una breve introducción sobre la importancia de monitorear a los compuestos carbonilos en el aire, así como un breve estado del arte de las mediciones de compuestos carbonilo tanto en áreas contaminadas como en el medio natural. El capítulo II, presenta las generalidades, las cuales consisten en una revisión bibliográfica de estudios precedentes de mediciones de compuestos carbonilos en sitios rurales, así como de las principales fuentes, sumideros y mecanismos de reacción de estos compuestos en la atmósfera. En el capítulo III, se incluye la descripción de los sitios de muestreo seleccionados y las metodologías de muestreo y análisis de carbonilos utilizadas en este trabajo. En el capítulo IV, se muestran los resultados obtenidos en cada uno de los sitios de muestreo y su respectiva discusión. Por último, se presentan las conclusiones de la investigación en el capítulo V. De manera adicional, en el Apéndice A se muestran las tablas de resultados de las concentraciones de carbonilos en cada sitio de muestreo, el Apéndice B muestra las principales ecuaciones manejadas por el modelo

meteorológico utilizado y el Apéndice C muestra los mapas de trayectoria de las masas de aire para cada uno de los sitios bajo estudio.

I.6 REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.

Aaronson A.E. and Matula R.A. (1971). Diesel odor and the formation of aromatic hydrocarbons during the heterogeneous combustion of pure acetone in a single-cylinder diesel engine. *Proc. 13th Int. Comb. Symp.*, Combustions Inst. Pittsburgh, PA, pp. 471-481.

Altshuller A.P. and Mc Pherson S.P. (1963). Spectrophotometric analysis of aldehydes in the Los Angeles atmosphere. *J. Air Pollut. Control Ass.* **13**, 109-111.

Altshuller A.P. (1991). Chemical reactions and transport of alkanes and their products in the troposphere. *J. Atmos. Chem.* **12**, 19-61.

Altshuller A.P. (1963). Production of aldehydes as primary emissions and from secondary atmospheric reactions of alkenes and alkanes during the night and early morning hours. *Atmos. Envir.* **27 A**, 21-32.

Anderson L.G., Lanning J., Barrel R., Miyagishima J., Jones R.H., and Wolfe P. (1996). Sources and sinks of formaldehyde and acetaldehyde: an analysis of Denver's ambient concentration data. *Atmos. Envir.* **30**, 2113-2123.

Antonyuk O.K. (1974). Hygienic assessment of glycols present in polymer type building materials. *Gigena I Sanit.* **9**, 106-107.

Atkinson R. (1990). Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: A review. *Atmos. Envir.* **24 A**, 1-41.

Atkinson R. (1997). Gas-phase tropospheric chemistry of volatile organic compounds: alkanes and alkenes. *Journal of Geophysical and Chemical reference Data.* **26**, 215-290.

Barber E.D. and Lodge J.P. (1963). Paper chromatographic analysis of low molecular weight as their 2,4-dinitrophenylhydrazones in automobile exhaust. *Analyt. Chem.* **35**, 348-350.

Bellar T.A. and Sigsby J.E. (1970). Direct gas chromatographic analysis of low molecular weight substituted organic compounds in emissions. *Envir. Sci. Technol.* **4**, 150-156.

Bethea R.M. and Narayan R.S. (1972). Identification of beef cattle feedlot odors. *Trans. Am. Agric. Engrs.* **15**, 1135-1137.

Burnett W.E. (1960). Air pollution from animal waste determination of malodors by gas chromatographic and organoleptic techniques. *Envir. Sci. Technol.* **3**, 744-749.

Carlier P., Hanoachi H., and Manvier G. (1986). The chemistry of carbonyl compounds in the atmosphere: A review. *Atmos. Envir.* **20**, 2079-2099.

Calvert J.G. (1980). The homogeneous chemistry of formaldehyde generation and destruction within the atmosphere. *Rep. FAA-EE-80-20*, Fed. Aviation Agency, Washington, D.C.

- Carter W.P.L. (1994). Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds. *Journal of the air and waste management association*. **44**, 881-899.
- Cleveland W.S., Graedel T.E., and Kleiner B. (1977). Urban formaldehyde: observed correlation with source emissions and photochemistry. *Atmos. Envir.* **11**, 357-360.
- De More W.B. (1992). Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling. *JPL Publ.* 92-200.
- Deserves C. (1994). Gas-phase formaldehyde and peroxide measurements in the arctic atmosphere. *J. Geophys. Res.* **90** (D12), 25392-25398.
- Favart M., Pouget M., Thibault G., Vareille J., and Le Gual Y. (1983). Etude de pollution atmospherique a Pris et dans les departments pheripheriques en 1981. Laboratoire Central, Prefecture de Police, Ref. 83/10-01/728/D.P.A.
- Favart M., Mauron B., Vareille J., and Le Gual Y. (1982). Etude de pollution atmospherique a Pris et dans les departments pheripheriques en 1981. Laboratoire Central, Prefecture de Police, Ref. 82/10-01/576/D.P.A.
- Finlayson-Pitts B.J., and Pitts J.N. (1986). *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Technique*, Wiley, New York.
- Fujii M., Matsuoka M., Nakamura K., Oikawa K., Honma K., and Hashimoto Y. (1976). Air pollutants in exhaust gas of jet-aircraft engine. *Japan. J. Public. Hlth.* **23**, 299-300.
- Funk K., and Grosjean G. (1981). Determination of nanogram amounts of carbonyls as 2,4-dinitrophenylhydrazones by high performance liquid chromatography. *Analyt. Chem.* **53**, 168-171.
- Fushimi K. and Miyake Y. (1980). Contents of formaldehyde in the air above the surface of the ocean. *J. Geophys. Res.* **85**, 7533-7536.
- Goldstein A.H., Hultman N.E., Fracheboud J.M., Bauer M.R., Panek J.A., Xu M., Qui Y., Guenther A., and Baugh W. (2000). Effects of climate variability on the carbon dioxide, water, and sensible heat fluxes above a ponderosa pine plantation in the Sierra Nevada, CA. *Agricultural and Forest Meteorology*. **101**, 113-129.
- Goldstein A.H., and Schade G.W. (2000). Quantifying biogenic and anthropogenic contributions to acetone mixing ratios in a rural environment. *Atmos. Environ.* **34**, 4997-5006.
- Graedel T.E., and Crutzen P.J. (1993). *Atmospheric Change: An Earth System Perspective*, pp. 149-154, 168. Freeman, New York.
- Granby K., Christensen C.S., and Lohse C. (1997). Urban and semirural observations of carboxylic acids and carbonyls. *Atmos. Environ.* **31**, 1403-1415.
- Grosjean D., Swanson R., and Ellis C. (1983). Carbonyls in Los Angeles air: Contribution of direct emission and photochemistry. *Sci. Total. Envir.* **29**, 65-85.
- Grosjean D., and Funk K. (1982). Collection efficiencies of cartridges and microimpingers for sampling of aldehydes in air as 2,4 DNPH. *Analyt. Chem.* **54**, 1221-1224.

Grosjean D. (1991). Ambient levels of formaldehyde, acetaldehyde and formic acid in Southern California: Results of a one-year base-line study. *Envir. Sci. Technol.* **25**, 710-715.

Grosjean E., and Grosjean D. (1996). Carbonyl products of the gas-phase reactions of ozone with 1-alkenes. *Atmos. Environ.* **30**, 4107-4113.

Grosjean E., and Grosjean D. (1997). Gas-phase reactions of alkenes with ozone: formation yields of primary carbonyls and biradicals. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 2421-2427.

Gschwend P.M., Zafiriou O.C., Mantoura R.F.C., Schwarzenbach R.P., and Gagosian R.B. (1982). Volatile organic compounds at a coastal site-I. Seasonal variations. *Envir. Sci. Technol.* **16**, 31-38.

Guenther R. (1971). A study of the substances liberated from binding agents at the drying of laquers with respect to air pollution. Ph. D. Dissertation, Karlsruhe Univ., West Germany.

Hafstad L.R. (1969). Automobiles and air pollution. In *Universities, National Laboratories and Man's Environment* (edited by Jared D.), p. 122. U.S. Atomic Energy Commission, Oak Ridge, Tenn.

Hanst P.L., Spence J.W., and Edney E.O. (1980). Carbon monoxide production in photooxidation of organic molecules in the air. *Atmos. Environ.* **14**, 1077-1088.

Hartstein A.M., and Forshey D.R. (1974). Coal mine combustion products: Neoprenes polyvinyl chloride compositions, methane foam and wood. Bureau of Mines Report of Investigations, 7977, U.S. Dept. of the interior, Washington, D.C.

Hoeckman S.K. (1992). Speciated measurements and calculated reactivities of vehicle exhaust emissions from conventional and reformulated gasoline. *Envir. Sci. Technol.* **26** (6), 1206-1216.

Hoefig R. (1969). Air pollution problems caused by the use of plastic binders. *Giesserrechnik.* **15**, 250-254.

Hoshika Y.J. (1977). Simple and rapid gas-liquid chromatographic analysis of trace concentrations of acetaldehyde in urban air. *Chromatography.* **137**, 455-460.

Kern T., Klemp D., Kley D., and Schimitz T. (1996). Measurements of atmospheric formaldehyde concentrations under conditions of the polluted troposphere by tunable diode laser absorption spectroscopy (TDLAS), Poster presentation on the EUROTRAC Symposium 96, Garmisch-Paterkirchen, Germany.

Kesselmeier J., Kuhn U., Wolf A., Andreae M.O., Ciccioli P., Brancaleoni E., Frattoni M., Guenther A., Greenberg J., De Castro P., Telles de Oliva., Tavaresz T., and Artaxo P. (2000). Atmospheric volatile organic compounds (VOC) at a remote tropical forest site in Central Amazonia. *Atmos. Environ.* **34**, 4063-4072.

Kesselmeier J., Bode K., Hoffmann U., Muller H., Scahfer L., Wolf A., Ciccioli P., Brancaleoni E., Cecinato A., Frattoni M., Foster P., Ferrari C., Jacob V., Fugit J.L., Dutaur L., Simon V., and Torres L. (1997). Emission of short chained organic acids, aldehydes and monoterpenes from *Quercus Ilex L.*, *Pinus pinea L.* in relation to physiological activities, carbon budget and emission algorithms. *Atmos. Environ.* **31**, 119-134.

- Kuwata K., Uebori M., and Yamasaki Y. (1979). Determination of aliphatic and aromatic aldehydes in polluted air as their 2,4-dinitrophenylhydrazones by high performance liquid chromatography. *J. Chromatogr. Sci.* **17**, 264-269.
- Kuwata K., Uebori M., Yamash H., and Kuge Y. (1983). Determination of aliphatic aldehydes in air by liquid chromatography. *Analyt. Chem.* **55**, 2013-2016.
- Levaggi D.A., and Feldstein M. (1969). The collection and analysis of low molecular weight carbonyl compounds from source effluents. *J. Air Pollut. Control. Ass.* **19**, 43-45.
- Levaggi D.A., and Feldstein M. (1970). The determination of formaldehyde, acrolein and low molecular weight aldehydes in industrial emissions on a single collection sample. *J. Air. Pollut. Control. Ass.* **20**, 312-314.
- Lipari F., Dash J.M., and Scruggs W.F. (1984). Aldehyde emissions from wood burning fireplaces. *Envir. Sci. Technol.* **18**, 326-330.
- Logan J.A., Prather M.F., Wofsy S.C., and McElroy M.B. (1981). Tropospheric Chemistry: A global perspective. *J. Geophys. Res.* **86**, 7210-7254.
- Lowe D.C., Schmidt U., and Ehhalt D.H. (1981). The tropospheric destruction of formaldehyde. *Berichte der Kernforschungsanlage, No. 1756, Julich R.F.A.*
- Lowe D.C., and Schmidt U. (1983). Formaldehyde (HCHO) measurements in the non-urban atmosphere. *J. Geophys. Res.* **88 C**, 10844-10858.
- Luce D., Gerin M., Leclerc A., Morcet J., Brugere J., and Goldberg M. (1983). Sinonasal cancer and occupational exposure to formaldehyde and other substances. *Int. J. Cancer.* **53**, 225-231.
- Mantoura R.F.C., Gshwend P.M., Zafiriou O.C., and Clarke K.R. (1982). Volatile organic compounds at a coastal site-2. Short term variations. *Envir. Sci. Technol.* **16**, 38-45.
- Martin R.S., Westberg H., Allwine E., Aschmann L., Farmer J.C., and Lamb B. (1991). Measurement of isoprene and its atmospheric oxidation products in a Central Pennsylvania deciduous forest. *J. Atmos. Chem.* **13**, 1-32.
- Mathews T.G., and Howell T.C. (1981). Visual colorimetric formaldehyde screening analysis for indoor air. *J. Air. Pollut. Control. Ass.* **31**, 1181-1184.
- Merz O. (1971). Lacquers and surface coating and their susceptible emissions. *Staub, Reinhaltung Luft.* **31**, 395-396.
- Muller K. (1997). Determination of aldehydes and ketones in the atmosphere. A comparative long-time study at an urban and at a rural site in Eastern Germany. *Chemosphere.* **35**, 2096-2100.
- Marayama T. (1975). Blue flame, white flame and odor in compressed and ignite engine. *Internal Combust. Engine.* **14**, 50-59.

- Nagai K., Naka K., Matsuoyashi B., Takatsuka M., and Murata M. (1975). Methods of measurements and examples of measurement on odorous substances (lower aldehydes and styrene) in the photochemical complex area. *Odor. Res. J.* **4**, 23-32.
- Neitzer V., and Séller W. (1981). Measurement of formaldehyde clean air. *Geophys. Res. Lett.* **8**, 79-82.
- Nondeck L., Rodler D.R., and Birks J.W. (1992). Measurement of sub-ppbv concentrations of aldehydes in a forest atmosphere using a new HPLC technique. *Environ. Sci. Technol.* **26**, 1174-1178.
- O'Donnell A., and Dravnieks A. (1970). Chemical species in engine exhaust and their contributions to exhaust odors. Report No. IITRI.C.6183-5, IIT Research Institute (Chicago IL).
- O'Mara M.M. (1974). The combustion products from synthetic and natural products-I. Wood. *J. Fire Flammability.* **5**, 34-53.
- Platt U., and Perner D. (1980). Direct measurements of atmospheric formaldehyde, nitrous acid, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide by differential optical absorption on the near UV. *J. Geophys. Res.* **85 C**, 7453-7458.
- Platt U., Perner D., and Patz H.W. (1979). Simultaneous measurement of atmospheric CH₂O, O₃, and NO₂ by differential optical absorption. *J. Geophys. Res. Lett.* **7**, 89-92.
- Possanzini M., Di Palo V., Brancaleoni E., Frattoni M., and Ciccioli P. (2000). A train of carbon and DNPH-coated cartridges for the determination of carbonyls from C1-C12 in air and emission samples. *Atmos. Environ.* **34**, 5311-5318.
- Possanzini M., Di Palo V., Petricca M., Fratarcangeli R., and Brocco D. (1996). Measurements of low carbonyls in Rome ambient air. *Atmos. Environ.* **30**, 3757-3764.
- Possanzini M., Di Palo V., and Cecinato, A. (2002). Sources and photodecomposition of formaldehyde and acetaldehyde in Roma ambient air. *Atmos. Environ.* **36**, 3195-3201.
- Rains B.A., Deprimo M.J., and Grosec I.L. (1973). Odors emitted from raw and digested sewage sludge. EPA-670/2-73-098. Environmental Protection Agency. Washington, D.C.
- Renzetti N.A., and Bryan, R.J. (1961). Atmospheric sampling for aldehydes and eye irritations in Los Angeles smog. *J. Air. Pollut. Control. Ass.* **11**, 421-424.
- Riemer D., Willer P., Milner P., Farmer C., Zika R., and Apel E. (1998). Observations of non-methane hydrocarbons and oxygenated volatile organic compounds at a rural site in Southeastern United States. *J. Geophys. Res.* **103**, 28111-28128.
- Roussel A (1983). Impact medical des pollutions d'origine automobile (rapport). Revue Pollution atmospherique No. 99, july-september.
- Rubel F.N. (1974). Incinerator emissions. In *Incineration of solid wastes*, Noyes Data Corps. Park Ridge, NJ, pp. 49-67.

Sanhueza E., Santana M., Trapp D., Deserves C., Figueroa L., Romero L., Rondon A., and Donodso L. (1996). Field measurements evidence for atmospheric chemical source of formic and acetic acids in the Tropic. *Geophys. Res. Lett.* **23** (9), 1045-1048.

Satsumabayashi I., Kurita I., Chang Y.S., Carmichael G.R., and Ueda H. (1995). Photochemical formation of lower aldehydes and lower fatty acids under long range transport in Central Japan. *Atmos. Envir.* **29** A, 255-266.

Schafer B., Henning P., and Engewald W. (1995). Analysis of monoterpenes from conifer needles using solid phase microextraction. *Journal of High Resolution Chromatography.* **18**, 587-592.

Schmidt U., and Lowe D.C. (1981). Vertical profiles of formaldehyde in the troposphere. *Proceedings of the second European symposium on Physicochemical behaviour of atmospheric pollutants*, Varese, Italy, 29 september-october, EUR 7624, pp. 377-386.

Schubert B., Schmidt U., and Ehhalt D.H. (1984). Sampling and analysis of acetaldehyde in tropospheric air. *Proceedings of the third European symposium on Physicochemical behaviour of atmospheric pollutants*, Varese, Italy, 10-12 April, EUR 9336, pp. 44-52.

Schubert B., Schmidt U., and Ehhalt D.H. (1988). *Untersuchungen zum Nachweis und zur Chemie von Formaldehyd und Acetaldehyd in der unteren Troposphäre*, Berichte der Forschungsanlage Julich., Nr. 2257, Forschungsanlage Julich GmbH, Zentralbibliothek, D-52425 Julich.

Seizinger D.E., and Dimitriadis B. (1972). Oxigenates in automotive exhaust gas. Bureau of Mines Report of Instigation. 7675, U.S. Dept. of the interior, Washington, D.C.

Shepson P.B., Hastie D.R., Schiff H.I., Polizzi M., Bottenheim J.W., Anlauf K., McKay K.I., and Karecki D.R. (1991). Atmospheric concentrations and temporal variations of C1-C3 carbonyl compounds at two rural sites in Central Ontario. *Atmos. Environ.* **25** A, 2001-2015.

Slemr J., Junkermann W., and Voltz-Thomas A. (1996). Temporal variations in formaldehyde, acetaldehyde and acetone budget of formaldehyde at a rural site in Southern Germany. *Atmos. Environ.* 3667-3676.

Speit G., and Merk O. (2002). Evaluation of mutagenic effects of formaldehyde in vitro: detection of crosslinks and mutations in mouse limphoma cells. *Mutagenesis.* **17**, 183-187.

Stahl Q.R. (1969). Air pollution aspects of aldehydes. National Technical Information Service (No. P.B.188081), Springfield, VA.

Stoiber R.E., Legget D.C., Jenkins T.F., Murrmann R.P., and Rose W.I. (1971). Organic compounds in volcanic gas from Santiaguigo Volcano, Guatemala. *Geol. Soc. Amm. Bull.* **82**, 299-2302.

Stump F.D., Kanapp K.T., Ray W.D., Snow R., and Burton C. (1992 a). The composition of motor vehicle organic emissions under elevated temperature summer driving conditions (75-105 °F)-II. *J. Air. Waste. Man. Ass.* **42**, 152-158.

Stump F.D., Kanapp K.T., Ray W.D., Snow R., and Eudy L. (1992 b). The composition of motor vehicle organic emissions under elevated temperature summer driving conditions (75-105 °F)-II. *J. Air. Waste. Man. Ass.* **42**, 1328-1335.

Stump F.D., Kanapp K.T., Ray W.D., Siudak P.D., and Snow R. (1994). Influence of oxygenated fuels on the emission from three pre-1985 light duty passenger vehicles. *J. Air. Waste. Man. Ass.* **44**, 781-786.

Stupfel M. (1976). Recent advances in investigations of toxicity of automotive exhaust. *Envir. Hlth. Perspectives.* **17**, 258-279.

Trapp D., and Deserves C. (1995). Intercomparison of formaldehyde measurements in the tropical atmosphere. *Atmos. Envir.* **29**, 3239-3243.

Trapp D. (1995). Aldehyd und ketone in der bodennahen nitch urbanen. Troposphere Dissertation, Universitat Heidelberg.

Tuazon E.C., Winer A.M., Graham R.A., and Pitts J.N. (1980). Atmospheric measurements of trace pollutants by kilometer pathlength FTIR Spectroscopy. In *advances. Envir. Sci. Technol.* (Edited by Pitts J.N. and Metcalf R.L.). **10**, 259-294.

Tuazon E.C., Winer A.M., Graham R.A., and Pitts J.N. (1981 a). Trace pollutant concentrations in a multiday smog episode in the California south coast air basin by long path length Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Env. Sci. Technol.* **15**, 1232-1237.

Tuazon E.C., Winer A.M., Graham R.A., Schmidt J.P., and Pitts J.N. (1978 a). Fourier transform infrared detection of nitramines in irradiated amine-Nox systems. *Envir. Sci. Technol.* **12**, 954-958.

Viscary E.I., Vartiainen M., and Pasanen P. (2000). Seasonal and diurnal variation in formaldehyde and acetaldehyde concentrations along highway in Eastern Finland. *Atmos. Envir.* **34**, 917-923.

Vogh J.W. (1969). Nature of odor components in diesel exhaust. *J. Air. Pollut. Control. Ass.* **19**, 773-777.

Warneck P (1988). Chemistry of the natural atmosphere. Academic Press. San Diego.

Williams D.M., Revitt R.S., and Hamilton. (1996). A comparison of carbonyl compound concentrations at urban roadside and indoor sites. *The Sci. of the Tot. Envir.* 475-483.

Winkler H.D., and Wetzel K. (1972). Studies of the formaldehyde emission from the production of wooden boards. *Asser luft Betried.* **16**, 213-215.

Yanagisawa S. (1971). A report of investigation on actual conditions of air pollution in and around Osaka, Kokusaikuko Shuken ni Okeru taiki osen jiitaichosa hokokusho.

Yokouchi Y., Fuji T., Ambe Y., and Fuwe K. (1979). Gas chromatographic-mass spectrometric analysis of formaldehyde in ambient air using a sample tube. *J. chromatogr.* **180**, 133.

Zafiriou O.C., Alford J., Herrera M., Peltzer E.T., and Gagosian, R.B. (1980). Formaldehyde in remote marine air and rain: flux measurements and estimates. *Geophys. Res. Lett.* **7**, 341-344.

Zhang J., He Q., and Liou P. (1994). Characteristics of aldehydes: Concentrations, sources, and exposures for indoor and outdoor residential microenvironments. *Envir. Sci. Technol.* **28**, 146-152.

Zhou X., and Mopper K. (1993). Carbonyl compounds in the lower marine troposphere over the Caribbean Sea and Bahamas. *J. Geophys. Res.* **92**, 2385-2392.

Zimmermann P.R., Chatfield R.B., Fishman J., Crutzen P.J., and Hanst P.L. (1978). Estimates on the production of CO and H₂ from oxidation of hydrocarbon emission from vegetation. *Geophys. Res. Lett.* **5**, 679.

II.1 ANTECEDENTES.

II.1.1. Fuentes naturales de compuestos carbonilos.

Los compuestos carbonilo juegan un papel importante en la química atmosférica por su contribución a la formación de ozono troposférico. Participan en las reacciones fotoquímicas en donde la descomposición de aldehídos representa una fuente importante de radicales libres en la atmósfera. El formaldehído, por ejemplo, se considera como el principal contribuyente en la producción de radicales HO₂· y OH· (Calvert y Stockwell, 1983). En la Tabla II.1 se muestran las fuentes naturales de aldehídos y cetonas atmosféricas, y sus concentraciones atmosféricas en sitios remotos.

Tabla II.1. Concentraciones atmosféricas de carbonilos en áreas remotas y sus fuentes naturales.

Compuesto	Concentraciones (µg/m ³)	Fuentes
Formaldehído	1-25	1,2,3
Acetaldehído	1-20	1,2,3,4,5
Propanal	0.1-5.2	1,2,3,4,5
Butanal	<1	1,2,3
Pentanal	<1	1,3
Hexanal	<1	1,3
Heptanal	<1	1,3
Octanal	3	1,3
Nonanal	8	1,3
Decanal	7	1
Acetona	1-25	1,2,3,4,5
Metil-etil-cetona	<1	1,2,3,5

Fuentes: 1: Vegetación (directa o indirectamente), 2: incendios en bosques, 3: procesos microbianos, 4: insectos, 5: volcanes.

Las contribuciones biogénicas a las concentraciones atmosféricas de aldehídos pueden derivarse del conocimiento de la emisión directa o indirecta de la vegetación. La principal contribución al balance atmosférico deriva de las reacciones secundarias de hidrocarburos biogénicos (o antropogénicos) con los radicales (OH· y NO₃·), el ozono y la fotólisis. Recientemente se reconoció a la ozonólisis en la superficie de la vegetación como una fuente de acetona, 4-oxo-pentanal, 6-metil-5-hepten-2-ona y geranil acetona (Fruekilde et al, 1998). Los precursores biogénicos más importantes son por tanto, algunos terpenos reactivos y el isopreno, los cuáles pueden producir concentraciones altas de aldehídos en zonas de vegetación (Lloyd et al, 1983., Hov et al, 1983., Altshuller, 1993., Grosjean et al, 1993). En adición, el (Z)-3-hexeno-1-ol y (Z)-3-hexenilacetato, emitidos por un gran número de plantas pueden ser transformados a aldehídos, tales como propanal, en presencia de radicales OH y NO_x, también para formar acetaldehído y formaldehído (Atkinson, 1990). Las emisiones de metanol a partir de plantas (McDonald y Fall, 1993., Nemecek-Marshall et al, 1995) también contribuyen a la formación de formaldehído. La ozonólisis de alquenos, en adición a la reacción con OH desempeña un papel importante en la producción

de aldehídos, produciendo algunas moléculas de aldehído por molécula de hidrocarburo en el caso de hidrocarburos no metánicos (Carrier et al, 1986., Atkinson et al, 1995., Atkinson, 1990., Neeb et al, 1997). Sin embargo, es difícil dar una estimación exacta debido a las numerosas trayectorias de reacción disponibles.

Existen fuentes biogénicas directas principales tales como los insectos (Morgan y Tyler, 1977) y las heces fecales de animales (Bethea y Narayan, 1972). Las hormigas por ejemplo, emiten carbonilos mayores producidos por transferencia de señales (Holldobler y Wilson, 1960). Hasta hace unos años se creía que la vegetación desempeñaba un papel menor en las emisiones directas (Nicholas, 1973). Sin embargo, existe evidencia creciente de que las plantas emiten directamente aldehídos. Arey et al (1991) identificaron mediante el uso de técnicas de confinamiento de plantas (enclosure techniques) aldehídos mayores a C₆. Las plantas producen un gran número de aldehídos, especialmente compuestos de cadena larga (C₂₄-C₃₂) presentes en la capa cuticular de la hoja y en las frutas. Su contribución a los lípidos superficiales depende de la especie, por ejemplo, 5% en el caso de la planta de guisantes (*Pistum Sativum*, Schauenstein et al, 1977). Con respecto a los compuestos de bajo peso molecular, aldehídos C₆, tales como hexanal, cis-3-hexanal y trans-2-hexenal, frecuentemente representan los principales componentes derivados de la descomposición del lípido oxidativo lipoxigenasa-inducido que contribuye a las características de fragancia en hojas secas (Hatanak y Harada, 1973., Hatanak et al, 1987., Hatanaka, 1996). Stotzky y Schenk (1976) reportaron la emisión de formaldehído y acetaldehído de plántulas (seedlings) durante los primeros días de germinación. Una emisión inducida por stress de acetaldehído en árboles es reportada por Kimmerer y Kozlowski (1982) y por Kimmerer y McDonald (1987). Las trayectorias potenciales que contribuyen a la emisión de formaldehído y acetaldehído se resumen en las Figuras II.1 y II.2.

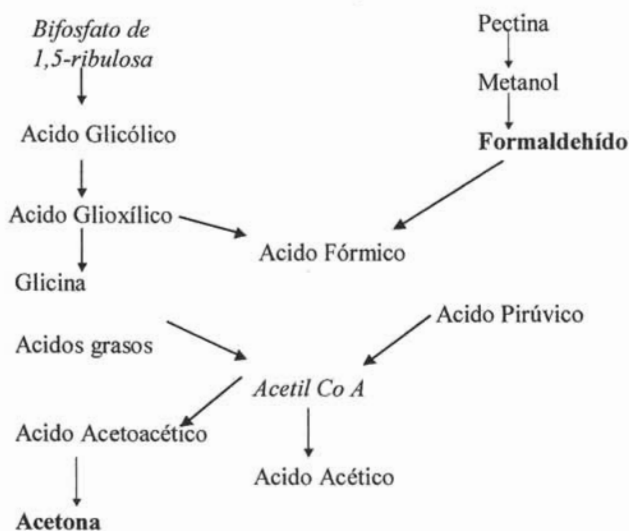


Figura II.1. Esquema simplificado de las trayectorias de producción para ácido fórmico y ácido acético, considerando también la producción de metanol y acetona.

Nondeck et al (1992) reportaron la emisión de formaldehído y acetaldehído a partir de vegetación de bosques, sin embargo, concluyeron que dicha emisión pudo ser causada por interferencias debido a los procesos de absorción y desorción dentro del confinamiento. Martín et al (1991) reportaron fluctuaciones diurnas de concentraciones de formaldehído en la cúpula (cima) de un bosque de hojas caducifolias, con valores máximos alrededor de 10 ppb al mediodía, y concluyeron que el agotamiento fotoquímico del isopreno fue el principal responsable de estos valores tan elevados. Schafer et al (1995) y Kesselmeier et al (1997) mostraron evidencia de una emisión directa importante de formaldehído y acetaldehído a partir de dos especies mediterráneas de árboles, *Quercus Ilex* y *Pinus Pinea*. Existe muy poca información sobre emisiones a partir de cultivos agrícolas. Arey Et al (1991) reportaron emisiones de n-hexanal y (E)-2-hexanal a partir de algodón y alfalfa. Jork (1996) demostró un intercambio bidireccional para formaldehído y acetaldehído para algunas especies de cultivos. La Tabla II.2 muestra un panorama general de las concentraciones atmosféricas de las especies más frecuentemente medidas (formaldehído y acetaldehído).

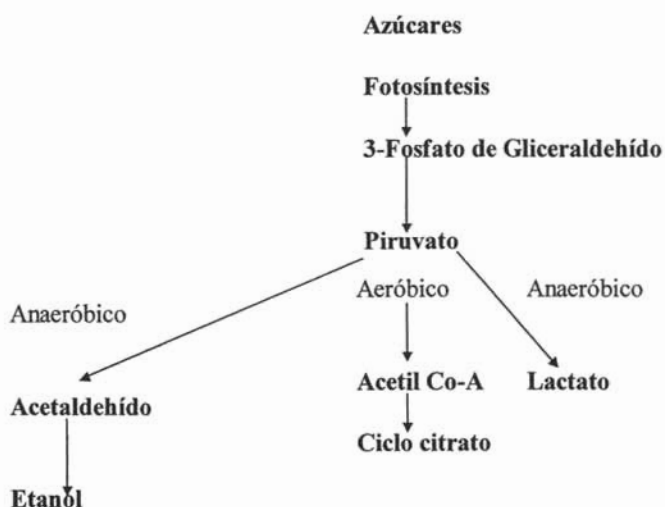


Figura II.2. Esquema simplificado de la biosíntesis de los compuestos orgánicos volátiles, acetaldehído y etanol.

Existen sumideros biogénicos en adición a las fuentes biogénicas. Wolverton (1984) reportó a determinado tipo de plantas como un sumidero general para formaldehído. Giese et al (1994) reportaron el consumo de formaldehído etiquetado como ^{14}C por la planta *Chlorophytum comosum L.* Sin embargo, este resultado se obtuvo debido a la fumigación

con concentraciones en fase gas extremadamente altas, de 7 ppm y demostraron también una capacidad existente para un consumo enzimático de formaldehído. De manera similar, Kondo et al (1995) fumigaron plantas *Nerium indicum*, con altas concentraciones en fase gas no naturales, de 35 y 45 ppb de formaldehído, y encontraron un incremento en la deposición con concentraciones atmosféricas incrementadas. Bode et al (1996) y Kesselmeier et al (1997) encontraron fluctuaciones de concentraciones ambientales de formaldehído y acetaldehído y concluyeron que existía un intercambio bidireccional.

Kesselmeier et al (2000) midieron otros COVs en un sitio remoto de un bosque tropical en la Amazonia Central. Los COVs más prominentes fueron metacroleína y metil vinil cetona, ambos productos de oxidación del isopreno. Ellos reportaron benzaldehído (0.1 – 0.4 ppb) fuera del bosque. El incremento relativo de las razones de mezcla del benzaldehído dentro del bosque comparado con las mediciones fuera del bosque, indica una emisión a partir de fuentes biológicas. La emisión de benzaldehído a partir de plantas ha sido reportada para arbustos (Kristine et al, 1998), pero también puede ocurrir una emisión mediante los procesos de descomposición debido a la actividad bacteriana y de hongos equipados con enzimas tales como la enzima de descomposición de lignina, la lignostilben- α , β -dioxigenasa (Harwood and Parales, 1996; Watillon et al, 1998). Por tanto, una emisión de benzaldehído a partir de desperdicios de madera o de otros productos de descomposición de plantas es plausible y explicaría el incremento de benzaldehído dentro de la cúpula del bosque. Sin embargo, tales emisiones no han sido confirmadas. Se encontró que junto con el isopreno, el formaldehído constituye uno de los compuestos dominantes, ya que el isopreno es reconocido como la principal fuente de formaldehído.

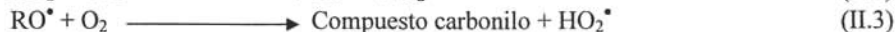
Tabla II.2. Concentraciones atmosféricas de aldehídos C1-C2 (ppbv).

FORMALDEHIDO		
Aire marino	0.2-0.4	Lower and Schmidt (1993)
	0.3-0.19	Zhou and Mopper (1993)
Aire ártico	0.1-0.7	Deserves (1994)
Áreas rurales (E-Canadá)	1.6-1.8	Shepson et al (1991)
Suroeste de Estados Unidos	1.4	Dawson and Farmer (1988)
Sabana Tropical (Venezuela)	<2	Trapp and Deserves (1995) Sanhueza et al (1996)
Por encima de un bosque de hojas caducas (Pennsilvania)	4.4	Martín et al (1991)
Región de cultivo, bosque mezclado, costa italiana cerca de Roma	0-7.5	Shafer et al (1995)
Bosque Negro, Alemania	<4.5	Schuber et al (1988)
Grandes ciudades	10-100	Kern et al (1996) Cleveland et al (1977) Tuazon et al (1978) Grosjean (1982,1991)

ACETALDEHIDO		
Aire marino	0.2-1.4	Zhou and Mopper (1990, 1993)
Áreas rurales (E-Canadá)	0.5-0.6 0-2.5	Shepson et al (1991) Schuber et al (1988)
Sabana Tropical	<0.7	Trapp (1995) Sanhueza et al (1996)
Bosque mediterráneo	0-7	Trapp (1995)
Región de cultivo, bosque mezclado, costa italiana cerca de Roma	0.2-6	Schafer et al (1995)
Bosque Negro, Alemania	0.1-1.8	Slemr et al (1996)

II.1.2. Reacciones de formación de carbonilos.

Cualquier radical orgánico (R•) con el electrón no apareado sobre el átomo de carbono, reacciona en la atmósfera de la siguiente manera (Carlier et al., 1986):

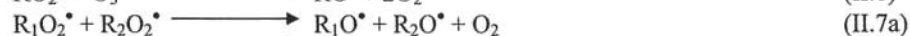


Al mismo tiempo, se pueden formar los radicales alquil nitrato y peroxi alquil nitrato mediante las reacciones:



Estas moléculas térmicamente inestables y que pueden ser fotolizadas, producirán subsecuentemente radicales libres, y por lo tanto, carbonilos.

Durante la noche, las concentraciones de NO son muy bajas, y la reacción (II.2) no es importante. El radical RO_2^{\bullet} , reacciona entonces principalmente vía la reacción (II.5), o bien, mediante:



En donde R_1 y R_2 , son hidrógenos o grupos orgánicos. El rendimiento de estas tres posibles trayectorias de reacción depende de la naturaleza de R_1 y R_2 . Para $R_1=R_2=H$ sólo es posible

vía (II.7b). y para $R_1=H$ e $R_2=H$, sólo existe evidencia directa para la vía (II.7b). La vía (II.7c) produciendo $H_2O + \text{aldehído} + O_2$ es termodinámicamente favorable y puede ocurrir si el grupo orgánico tiene un α -H, pero la vía (II.7a) produciendo el radical OH es endotérmico de manera significativa.

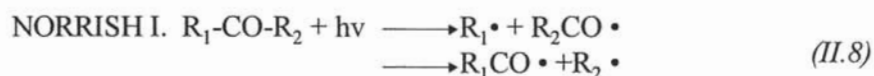
Los peróxidos formados son inestables, y los radicales alcoxi producidos de la descomposición térmica del peróxido darán también compuestos carbonilos, pero estos mecanismos son mucho menos favorables que los mecanismos que ocurren durante el día. La producción de aldehídos y cetonas secundarios será mayor por tanto durante el día, con luz solar fuerte, esto explica las marcadas diferencias entre el día y la noche.

Debido a que las reacciones (II.1, II.2 y II.3) son muy rápidas durante el día, la producción de compuestos carbonilos es virtualmente controlada mediante la formación de radicales libres a partir de compuestos orgánicos en la atmósfera. Esto depende tanto de las concentraciones de las especies reactivas ($OH\cdot$, O_3 , $NO_3\cdot$, etc) y de las constantes de velocidad entre estas especies y los compuestos orgánicos en la troposfera (Carlier et al., 1986).

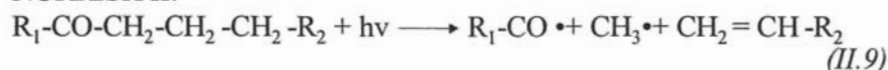
II.1.3. Reactividad de los compuestos carbonilo en la atmósfera.

Fotólisis de compuestos carbonilos.

Los compuestos carbonilo son fácilmente fotolizados. Se han identificado 4 mecanismos (Carlier et al., 1986):



NORRISH II.



NORRISH III.



Pérdida de CO (sólo aldehído):



El proceso NORRISH I es particularmente importante ya que produce radicales libres que son rápidamente convertidos a $HO_2\cdot$ y $OH\cdot$ (Demerjian et al., 1974; Logan et al., 1981; Weinstock et al., 1980; Graedel et al., 1976; Graedel y Schiavone., 1981; Niki, 1982; Carlier et al., 1986).

A continuación, en la tabla II.3 se muestran las constantes de velocidad de fotólisis para algunos carbonilos.

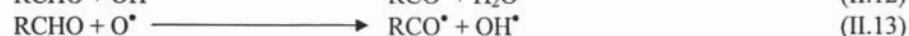
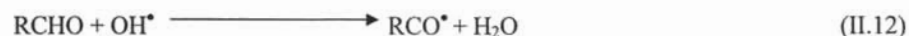
Tabla II.3. Constantes de velocidad de fotólisis para algunos carbonilos en la atmósfera.

Compuestos	Autores	$J(s^{-1}) \times 10^5$
Formaldehído	Graedel, 1978.	8.0
Acetaldehído	Weaver et al., 1976-1977.	2.3
Propionaldehído	Demerjian et al., 1974.	3.2
Butiraldehído	Demerjian et al., 1974.	2.7
Acetona	Demerjian et al., 1974.	1.4
Butanona	Demerjian et al., 1974.	1.4

De Carlier et al., 1986.

Reactividad de los compuestos carbonilo con OH, O₃, NO₃ y HO₂.

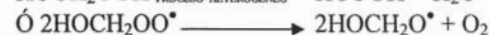
En el caso de los aldehídos, el hidrógeno aldehído es claramente el más reactivo, y la reacción principal con los radicales OH es:



La reacción de HO₂ con compuestos carbonilos es probablemente una adición (Carlier et al., 1986). Esta reacción sólo ha sido estudiada en detalle para el formaldehído, en donde se propone el siguiente mecanismo:



El reordenamiento del radical HO₂CH₂O· ha sido demostrado en una cámara de simulación mediante la formación de HOCH₂NO₂· resultante de la adición de NO₂. Cabe mencionar, que esta reacción puede conducir directamente a ácido fórmico.



Un punto importante es que los compuestos carbonilos son suficientemente reactivos con HO₂· como para que la reacción juegue un papel importante en la desaparición de los compuestos carbonilos en atmósferas contaminadas en donde la relación HO₂·/OH· tiene una tendencia a ser mayor. En la tabla II.4 se muestran datos sobre la reactividad de los carbonilos.

Tabla II.4. Reactividad de compuestos carbonilos.

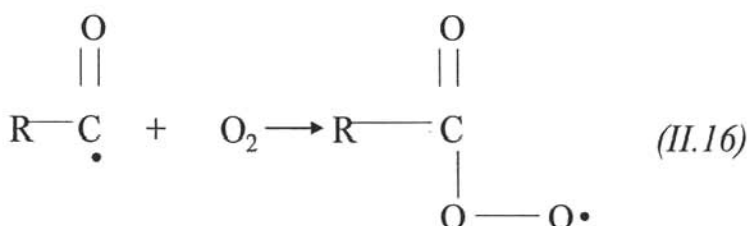
Reacción	Constante de velocidad ($\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$)	Autores	Fecha	Temperatura (K)
Con radicales OH:				
OH + formaldehído	1.1×10^{-11}	Baulch et al.	1984	298
OH + Benzaldehído	1.2×10^{-11}	Atkinson y Lloyd	1984	298
OH + acetaldehído	1.6×10^{-11}	Baulch et al.	1984	298
OH + propanal	1.8×10^{-11}	Atkinson y Lloyd	1984	298
OH + butiraldehído	2.5×10^{-11}	Atkinson y Lloyd	1984	298
Con radicales HO₂:				
HO ₂ + formaldehído	4.5×10^{-14}	Baulch et al.	1984	298
HO ₂ + acetaldehído	0.001×10^{-14}	Barnes et al.	1982	293
Con radicales NO₃:				
NO ₃ + formaldehído	3.2×10^{-16}	Atkinson y Lloyd	1984	298
NO ₃ + acetaldehído	1.4×10^{-15}	Atkinson y Lloyd	1984	298

De Carlier et al., 1986.

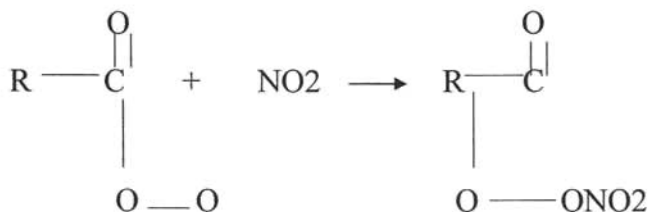
Productos secundarios de compuestos carbonilos.

La fotólisis o ataque mediante un radical antagónico de los compuestos carbonilos en la atmósfera produce radicales H; R; HCO; y RCO. Además de los radicales HO₂ y OH, los principales productos son CO y compuestos carbonilos más simples.

Así, el radical RCO• da un radical peroxiacilo:



El cuál, generalmente reacciona con NO₂ para formar nitratos de peroxiacilo (Demertjian et al., 1974; Graedel et al., 1976; Gay et al., 1976; Stephens, 1962; Neiboer y Van Ham, 1976; Schurah et al., 1984):



El nitrato de peroxiacilo ha sido ampliamente investigado (Nieboer y Van Ham, 1976; Temple y Taylor, 1983; Nelson et al., 1981; Stephens y Price, 1973; Lonneman et al, 1976; Tuazon et al., 1981; Hanst et al., 1982; Peake y Sandhu, 1983; Grosjean, 1983). Estos compuestos son térmicamente inestables y la ecuación (II.17) es equilibrada.

II.2 FORMALDEHIDO.

El formaldehído es emitido a la atmósfera a partir de una gran variedad de fuentes tanto antropogénicas como naturales. Las principales fuentes antropogénicas son los gases provenientes de los escapes de automóviles, diversas fuentes estacionarias de combustión así como emisiones industriales (Lowe y Schmidt, 1983). El formaldehído también es emitido en grandes cantidades tanto directa como indirectamente de la quema de biomasa, especialmente durante combustiones lentas (Kitchens et al, 1976., Morikawa, 1976., U.S. EPA, 1977).

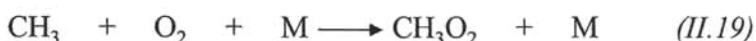
En atmósferas limpias las principales fuentes naturales de formaldehído son los hidrocarburos, los cuales reaccionan con los radicales OH y el ozono para producir formaldehído y otros aldehídos como intermediarios en una serie de reacciones, las cuales finalmente producirán CO, H₂ y H₂O (Zimmerman et al, 1978., Calvert, 1980., Logan et al, 1981., Hanst et al, 1980).

A pesar de la importancia del formaldehído en la química del aire troposférico, el conocimiento de la concentración y distribución del formaldehído en la atmósfera es inadecuado. La mayoría de los datos reportados se refieren a aire continental contaminado (Cleveland et al, 1977., Kuwata et al, 1979). Los datos existentes para formaldehído en aire limpio son muy dispersos (Platt et al, 1979), o bien, las concentraciones medidas se encuentran sólo ligeramente por encima del límite de detección de la técnica usada (Zafiriou et al, 1980). Lowe y Schmidt (1983) reportaron concentraciones en un rango de

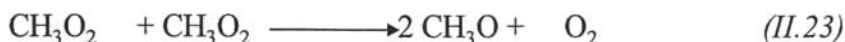
0.1 a 3 ppbv para el Atlántico medio. Estos resultados reflejan el rango de concentraciones de fondo para el formaldehído resultante de la oxidación de metano e hidrocarburos ligeros en aire limpio.

II.2.1. Producción y remoción de formaldehído en la troposfera limpia.

De todos los hidrocarburos presentes en la troposfera limpia, el metano tiene la concentración más alta (1.65 ppmv) en el hemisferio norte. Por tanto, éste constituye la fuente más importante de formaldehído a través de las siguientes reacciones en cadena de oxidación (Levy, 1971).



Para estas reacciones, la producción de formaldehído por átomo de carbono sería la unidad. Sin embargo, además de la reacción (II.20), existen otras reacciones que remueven el CH_3O_2 :



La constante de velocidad para la reacción (II.23) es mucho más pequeña que la constante de velocidad para las reacciones (II.20) y (II.22); por tanto, las últimas dos reacciones son competitivas dependiendo de la concentración de NOx en la troposfera. La reacción (II.20) debería dominar sobre áreas de cultivo, en donde las razones de mezcla para NO se encuentran en el rango de 20 pptv a 1 ppbv (Ehhalt y Drummond, 1982). Sin embargo, sobre los océanos, las razones de mezcla para NO son mucho más bajas; se han reportado razones de mezcla menores a 10 pptv para el Atlántico Norte (Helas y Warneck, 1981) y para el Pacífico Tropical (McFarland et al, 1979), por lo cual, el CH_3OOH podría ser importante como intermediario.

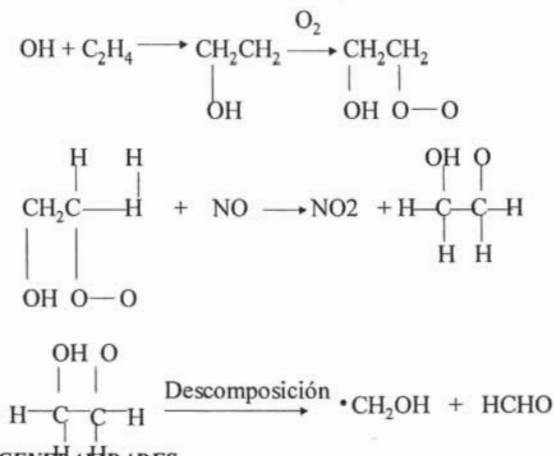
Debido a un tiempo de vida relativamente largo del CH_3OOH con respecto a la fotólisis (Molina y Arguello, 1979), procesos heterogéneos sobre superficies de aerosoles pueden remover al CH_3OOH de la troposfera marina, interrumpiendo así la reacción en cadena y produciendo HCHO. Logan et al (1981) estimaron que la producción de HCHO a partir de

metano puede ser reducida a un 50% si se asume una pérdida eficiente de CH₃OOH en aerosoles. Sin embargo, existen grandes incertidumbres en las mediciones de NO, particularmente en aire marino y por tanto, resulta difícil evaluar la importancia relativa de las diferentes trayectorias de oxidación de hidrocarburos.

Existe un gran número de hidrocarburos no metánicos presentes en la atmósfera, los cuales son mucho menos abundantes que el metano, con concentraciones de unas pocas partes por billón o menos (Rudolph y Ehhalt, 1981., Eichmann et al, 1980). Los hidrocarburos no metánicos reaccionan mucho más rápido que el metano con los radicales hidroxilo y por tanto, la producción combinada de HCHO a partir de estos compuestos es tan importante como la producción de HCHO a partir de metano (Hanst et al, 1980). Sin embargo, debido a incertidumbres en la producción del HCHO y en su distribución troposférica, no pueden hacerse estimados precisos de la producción de HCHO a partir de hidrocarburos no metánicos en la troposfera. Entre estos compuestos se encuentran los terpenos y el isopreno, los cuales son emitidos a partir de plantas y la reacción con el radical OH debería producir HCHO como un producto intermediario (Zimmermann et al, 1978). Sin embargo, debido a que el tiempo de vida del isopreno y de los terpenos con respecto al ataque por el OH es sólo del orden de una hora, y el tiempo de vida del HCHO también es relativamente corto, esta fuente de HCHO probablemente sólo afecta la concentración de HCHO en la vecindad inmediata de la vegetación.

Cálculos de modelos que consideran a la oxidación fotoquímica del metano como la única fuente de HCHO predicen razones de mezcla de entre 0.1 y 0.3 ppbv en la troposfera de fondo. Por otra parte, mediciones de hidrocarburos no metánicos C₂-C₃ en el Atlántico Norte (Rudolph y Ehhalt, 1981) sugieren que otras 0.3 ppbv de HCHO pueden producirse a partir de la fotooxidación de estos compuestos en regiones de fondo. Por tanto, existen probablemente cerca de 0.6 ppbv de HCHO en la atmósfera no contaminada del hemisferio norte.

Altshuller (1991 a, b) mostró que tanto el formaldehído como el acetaldehído se producen en cantidades substanciales a partir de la fotooxidación atmosférica de alquenos y alcanos. Niki et al (1978 a) usando FTIR observaron que la reacción de OH en 700 Torr de aire con eteno, producía dos moléculas de formaldehído, el 80% de las veces.



Por otro lado, la remoción de HCHO del aire troposférico es debido a la fotólisis vía dos canales:



Y la reacción con el radical OH:



Esta serie de reacciones también resulta en una producción neta de radicales HO₂, resultando en un incremento global en la reactividad química de la atmósfera.

A partir de las reacciones (II.25), (II.26) y (II.27), la destrucción química del HCHO, "D" está dada por:

$$D = \text{HCHO} (k_{\text{OH}} + J_1 + J_2) = \text{HCHO}/\tau \quad (\text{II.28})$$

Sustituyendo $k = 1.05 \times 10^{-11}$ (Stief et al., 1980) y "los mejores estimados" para $J_1 + J_2$ dado por Calvert (1980), $J_1 + J_2 = 4.5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, junto con una concentración promedio de OH de aproximadamente $5 \times 10^6 \text{ moléculas cm}^{-3}$ (Logan et al., 1981), se obtiene finalmente un tiempo de vida químico promedio de aproximadamente 3 horas para la troposfera iluminada por el sol a 30 °N. Sin embargo, el tiempo de vida real depende de las condiciones del clima, resultando mucho mayor si la intensidad de la luz en la superficie es reducida por la presencia de nubes.

El formaldehído es también removido de la troposfera por procesos de rain-out (remoción en nubes, lluvia), wash-out (remoción por debajo de las nubes o lavado) y deposición seca en la superficie. Estos procesos, sin embargo, se consideran de menor importancia en la troposfera libre. Así, mediciones de formaldehído en agua de lluvia colectada en un sitio ecuatorial en el Pacífico (Zafiriou et al., 1980) muestran que el proceso de lluvia (rain-out) es responsable únicamente de la remoción del 1% del HCHO producido en la atmósfera por la oxidación del metano. Warneck et al (1978) proponen que el proceso de lavado (wash-out) como un proceso de remoción para el HCHO gaseoso en la troposfera sólo es importante en regiones contaminadas y es despreciable para regiones con aire limpio.

La deposición de formaldehído depende de la naturaleza de la superficie. A partir de mediciones realizadas en un atolón del Pacífico Ecuatorial, Zafiriou et al (1980) dedujeron una velocidad de deposición de 0.4 cm s^{-1} en la superficie del océano, correspondiente a un sumidero equivalente al 5% del HCHO producido a partir de la oxidación de metano, considerando una razón de mezcla del CH₂O en la troposfera baja de 0.3 ppbv.

Los dos procesos principales: la producción fotoquímica y la destrucción del formaldehído (HCHO) dependen de la concentración del radical OH y del flujo de fotones. Estos parámetros varían diariamente, estacionalmente, y con respecto a la latitud y altitud. Por tanto, es de esperarse que debido a su tiempo de vida químico relativamente corto, la razón de mezcla del HCHO muestre variaciones en cuanto a espacio y tiempo.

El obtener mediciones de estas variaciones en la troposfera limpia reducirá incertidumbres en los modelos de oxidación de hidrocarburos. Sin embargo, el HCHO también es generado por procesos antropogénicos conduciendo a grandes variaciones locales, lo cual muchas veces enmascara las variaciones del HCHO causadas por la producción natural y los procesos de destrucción. Por tanto, es necesario realizar mediciones en regiones de fondo en donde los hidrocarburos precursores de formaldehído se encuentren homogéneamente distribuidos y en donde los efectos del transporte del HCHO a partir de áreas contaminadas sea despreciable.

II.2.2. Mediciones de formaldehído en aire limpio.

Neitzert y Seiler (1981) midieron formaldehído en aire limpio en Finthen, Alemania (50°N) en un área rural de las montañas Hunsrueck de julio a diciembre de 1979, encontrando razones de mezcla para el HCHO con un valor mínimo de 0.7 ppbv y un valor máximo de 5 ppbv. Los valores más altos encontrados corresponden al inicio de la tarde (12-16 hrs). En aire continental, las razones de mezcla del HCHO correlacionaron positivamente con CO y SO₂, indicando fuentes antropogénicas de HCHO.

Lowe et al (1981) determinaron concentraciones de formaldehído en sitios remotos de la costa oeste de Irlanda (Abril a Mayo de 1980), y en Julich, Alemania (agosto-junio de 1980) en el rango de 0.1 a 2.5 ppbv.

Lowe y Schmidt (1983) determinaron la distribución del HCHO en un sitio continental moderadamente contaminado en Julich, Alemania, y en sitios costeros de Irlanda y Nueva Zelanda, durante el periodo de julio de 1979 a agosto de 1980. Encontraron que durante periodos de luz con viento moderado del este, la razón de mezcla para el HCHO puede ser relativamente alta (de 1 a 10 ppbv), y durante periodos con vientos moderados del oeste, estas razones son generalmente más bajas (de 0.2 a 0.9 ppbv). Hallaron también que la razón de mezcla para formaldehído en aire tropical limpio es del orden de 0.2 ppbv, aproximadamente 50% más bajo que la razón de mezcla para HCHO pronosticada por los modelos fotoquímicos, los cuales consideraban al metano como la única fuente de formaldehído. En el Atlántico medio, la variación diaria de la razón de mezcla del HCHO mostró un valor máximo a inicios de la tarde.

Del 25 de julio al 30 de Agosto de 1988, Shepson et al (1991) determinaron concentraciones y variaciones temporales de compuestos carbonilo C₁-C₃ en dos sitios rurales en Ontario Central. La concentración promedio determinada para el HCHO fue de 1.6 ppbv. Se mostró una concentración máxima para los carbonilos medidos entre el medio día y las 3:00 P.M. Este perfil diario se debe posiblemente a que estos compuestos carbonilo son producto de la foto-oxidación de hidrocarburos atmosféricos.

Trapp y Serves (1995) colectaron formaldehído en una atmósfera tropical en una sabana de Venezuela durante la estación húmeda de septiembre de 1993. Los datos reportados muestran una variación diaria pronunciada con concentraciones máximas de 2 ppbv alrededor del medio día en días soleados, y concentraciones cercanas al límite de detección durante la noche.

Durante marzo-abril de 1998, Kesselmeier et al (2000) realizaron mediciones de compuestos orgánicos volátiles (COVs) en un sitio remoto de bosque tropical en el centro de la Selva del Amazonas. Para el formaldehído durante esta campaña se mostró un ciclo diario con concentraciones en el rango de 0.5 a 3 ppbv. Este comportamiento diario de formaldehído correlacionó ligeramente con la luz, pero mostró una correlación más fuerte con respecto a la temperatura, lo cual es probablemente causado por los procesos fotoquímicos (oxidación de terpenos e isopreno) y/o por procesos de intercambio con la vegetación. Sin embargo, es necesario la detección simultánea de las emisiones biogénicas directas de orgánicos y sus productos secundarios. Larsen et al (2001) muestrearon compuestos carbonilo en tres sitios europeos semi-remotos a semi-urbanos y realizaron el análisis mediante la cuantificación de radio-carbono (^{14}C). En todos los sitios se encontró que los carbonilo tienen un origen mezclado biogénico-antropogénico. El factor determinante para la proporción del carbón fósil (antropogénico) en las muestras, fue la proximidad a las fuentes urbanas para carbonilos y sus precursores fotoquímicos.

II.3 ACETALDEHIDO.

El acetaldehído al igual que el formaldehído son componentes clave en la contaminación del aire generada fotoquímicamente (Carlier et al, 1986., Dodge, 1990). El formaldehído y acetaldehído han sido asociados con efectos biológicos adversos, en particular con efectos asociados a la salud. De las alteraciones que más se han detectado por la exposición a formaldehído y acetaldehído son: irritación de ojos, nariz, garganta y vías respiratorias (Carlier et al, 1986., Luce et al, 1993., Zhang et al, 1994., Williams et al, 1996).

Las fuentes de estos compuestos son tanto primarias (emitidos directamente), como secundarias (formados en la atmósfera). Las fuentes primarias de emisión de estos carbonilos incluyen a los vehículos a motor, otras fuentes de combustión, así como la producción fotoquímica atmosférica (Anderson et al, 1996). Se ha encontrado que las emisiones a partir de vehículos a motor se incrementan con el uso de combustibles oxigenados y de combustibles mezclados con metanol, etanol y metilterbutiléter (MTBE) (Gabele, 1990., Gabele et al, 1985., Gabele y Knap, 1993., Hoeckman, 1992., Snow et al, 1989., Sump et al, 1990., Sump et al, 1994., Williams et al, 1990).

Altshuller (1993) mostró que tanto el formaldehído como el acetaldehído se producen en cantidades substanciales a partir de la foto-oxidación atmosférica de alquenos y alcanos. La producción de formaldehído y acetaldehído a partir de la foto-oxidación de una mezcla urbana de alquenos es de 0.23 y 0.15, respectivamente durante el invierno., 0.32 y 0.17 durante la primavera., 0.39 y 0.18 durante el verano. Estas cantidades se basan en una oxidación completa de los alquenos atmosféricos.

Altshuller (1993) encontró que las emisiones de acetaldehído y otros aldehídos de mayor peso molecular a partir de escapes vehiculares son mucho menores que las emisiones de formaldehído a partir de esta fuente. Además, demostró que la producción atmosférica secundaria de acetaldehído y aldehídos de mayor peso molecular exceden de manera substancial las emisiones primarias de estos aldehídos, principalmente durante los periodos de 21 a 6 horas, y de 6 a 9 horas. Considerando las fuentes tanto primarias como secundarias, la razón formaldehído/acetaldehído a inicio de la mañana es de aproximadamente 1.5 (Anderson et al, 1996). Las fuentes secundarias tanto de formaldehído como acetaldehído deberían ser menores durante el invierno, puesto que la producción durante la mañana a partir de la reacción con radicales OH debería ser más lenta debido a concentraciones menores de los radicales OH.

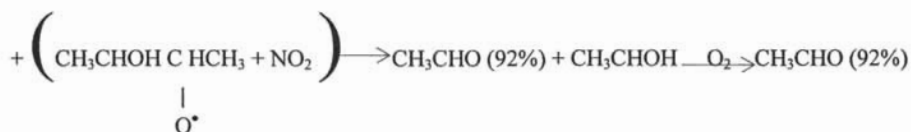
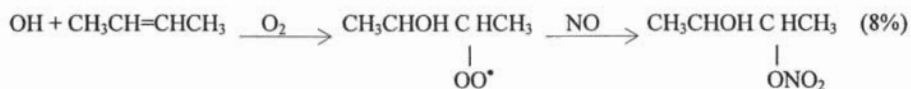
II.3.1. Producción y remoción de acetaldehído en la troposfera limpia.

En las horas precedentes a la formación de la capa de inversión nocturna, ocurren emisiones sustanciales de compuestos orgánicos volátiles (COVs) tanto antropogénicos como biogénicos, con la subsecuente producción secundaria de aldehídos.

Sigsby et al (1987) midieron emisiones directas tanto de hidrocarburos como de aldehídos para 46 vehículos (modelos de los años de 1975-1982). Las emisiones de hidrocarburos incluyendo a los alquenos son: (1) evaporación a partir de vehículos estacionados, (2) pérdidas durante la marcha del vehículo y (3) pérdidas durante el reabastecimiento de combustible; sin embargo, los aldehídos únicamente son emitidos a la salida del escape como resultado de procesos de combustión. La producción de aldehídos en los escapes vehiculares con respecto a la emisión de alquenos, decrece rápidamente conforme se incrementa el peso molecular de los aldehídos.

La producción de acetaldehído y aldehídos saturados de mayor peso molecular con respecto a la de sus precursores alquenos, es sustancialmente mayor que para el formaldehído. Las reacciones de los alquenos 2-trans y 2-cis con ozono y NO₃ contribuyen a la mayoría de la producción de acetaldehído, propionaldehído y 2-metil-propanal. La producción de estos carbonilos decrece lentamente conforme se incrementan las concentraciones de NO₃.

Altshuller (1991 a, b) mostró que tanto el formaldehído como el acetaldehído se producen en cantidades sustanciales a partir de la foto-oxidación atmosférica de alquenos y alcanos. A continuación se muestra el mecanismo de foto-oxidación para OH-trans-2-buteno-NO_x recomendado por Atkinson y Lloyd (1984).

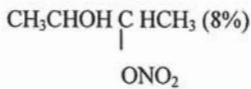


+ HO₂

(II.29)

PRODUCTOS FINALES:

CH₃CHO (184%)



Otra fuente para la producción de aldehídos es la reacción de alcanos. Durante la noche, las velocidades de reacción de alcanos tanto con ozono (Atkinson, 1990) como con NO₃ (Wayne et al, 1991) son despreciables comparadas con las velocidades de reacción de ozono y NO₃ con los alquenos. La producción de formaldehído a partir de alcanos es despreciable (Altshuller, 1991 a), sin embargo, la producción de acetaldehído y de aldehídos saturados de mayor peso molecular a partir de alcanos es significativa. No obstante, la producción de estos aldehídos a partir de alcanos es relativamente pequeña comparada con la producción a partir de alquenos.

Los sumideros en el tiempo de día más importantes para el acetaldehído son la fotólisis y la reacción con el radical hidroxilo. La velocidad de fotólisis para el acetaldehído usando los datos de flujo actínico presentados por Finlayson-Pitts y Pitts (1986), asumiendo condiciones libres de nubes son 0.0064 h⁻¹ para la estación de invierno, 0.017 h⁻¹ para la estación de primavera, y 0.018 h⁻¹ para la estación de verano (Anderson et al, 1996). La velocidad de fotólisis promedio para el medio día para el formaldehído es más de un orden de magnitud más rápida que la fotólisis de acetaldehído.

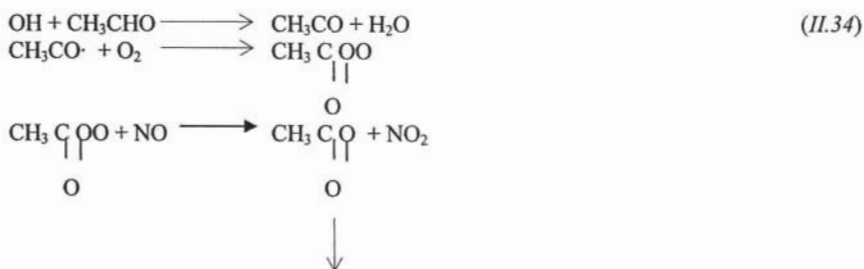
El acetaldehído tiene 4 productos teóricos de fotodescomposición:

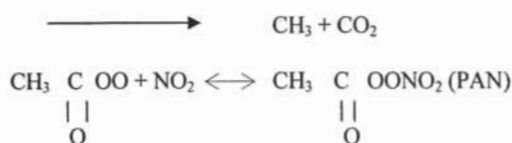


En un estudio acerca de la fotoquímica del acetaldehído llevado a cabo en 1 atm de aire (Meyrhad et al, 1981) no encontraron cantidades importantes de H₂ (reacción d). Las principales trayectorias son las reacciones a y b.

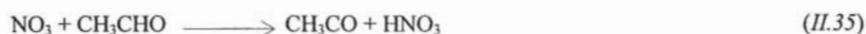
La constante de velocidad para la reacción del radical hidroxilo con el acetaldehído es de 1.4 x 10⁻¹¹ cm³ molécula⁻¹ s⁻¹ (De Moore et al, 1992). Puesto que la fotólisis de acetaldehído es mucho más lenta que la del formaldehído, y la reacción del acetaldehído con los radicales hidroxilo es ligeramente más rápida, la reacción del acetaldehído con los radicales hidroxilo, constituye el sumidero más importante para este compuesto. Por tanto, considerando ambas reacciones (fotólisis y reacción con el radical hidroxilo) es de esperarse que el formaldehído sea destruido más rápidamente que el acetaldehído durante todas las estaciones del año.

Para aldehídos, la abstracción del hidrógeno aldehydico débil (C-H, cuya fuerza de enlace es de aproximadamente 87 kcal/mol) ocurre de la siguiente manera (Kerr y Sheppard, 1981):





El único sumidero durante la noche que puede ser de importancia es la reacción con los radicales nitrato, sin embargo, no han sido reportados productos a partir de esta reacción (Finlayson-Pitts y Pitts, 1986). Esta reacción probablemente involucre la abstracción del hidrógeno del enlace aldehídico C-H de manera análoga a la reacción aldehído-OH.



Existen pocos datos para evaluar el papel de la deposición seca y de la deposición húmeda como un sumidero para este compuesto.

II.3.2. Mediciones de acetaldehído en aire limpio.

Existe un número más limitado de mediciones de acetaldehído en aire limpio en comparación con las mediciones reportadas para formaldehído y acetona. Cavanagh et al (1969) midieron acetaldehído usando una técnica de cromatografía de gases en Point Barrow, Alaska, reportaron niveles para este compuesto de 0.2 a 0.3 ppbv.

Sculam et al (1985) midieron acetaldehído en agosto de 1985 en Whiteface Mountain, New York, encontrando concentraciones en el rango de 0.3 a 0.7 ppbv.

Shepson et al (1991) obtuvieron muestras ambientales del 25 al 30 de julio de 1998, en dos sitios rurales de Notario, Canadá (Egbert, un sitio rodeado por un bosque de hojas caducas, y Dorset, un sitio localizado en un área forestal rural de Ontario Central). Las concentraciones encontradas para el acetaldehído en este estudio se encuentran en el rango de 0.16 a 1.92 ppbv en Egbert, y de 0.13 a 1.66 en Dorset. En estos sitios se encontró un máximo local en las primeras horas de la mañana (3-6 AM).

Slemr y Junkermann (1996) realizaron mediciones de formaldehído, acetaldehído, y acetona en un sitio rural ubicado en Schauinsland, Alemania, del 7 al 21 de septiembre de 1992. El sitio muestreado se encuentra parcialmente cubierto por un bosque mezclado de coníferas y árboles de hojas caducas. El periodo de muestreo se caracterizó por cielos despejados, y temperaturas templadas (13 a 22 °C) y sin registrarse ningún evento de precipitación. Las concentraciones determinadas para el acetaldehído en este sitio se encuentran en el rango de 0.1 a 1.8 ppbv.

Riemer y colaboradores (1998) realizaron observaciones tanto de hidrocarburos como de compuestos orgánicos volátiles oxigenados en un sitio rural ubicado al sureste de los Estados Unidos (Youth, Inc). Las concentraciones reportadas para acetaldehído en este sitio se encuentran en el rango de 0.66 a 3.6 ppbv. Se encontró también que el acetaldehído correlacionaba débilmente con hidrocarburos no metánicos antropogénicos medidos en ese mismo sitio. Los datos de Lee et al (1995) muestran un carácter débil diurno similar para la razón de mezcla de acetaldehído. Goldan et al (1995) observaron una diferencia importante en las razones de mezcla de acetaldehído en la tarde y durante la aurora, con niveles elevados ocurriendo por la tarde, y niveles reducidos durante la

aurora. Lo anterior es consistente con las fuentes y sumideros esperados para acetaldehído. Los niveles observados de acetaldehído en Youth, Inc implican una fuerte influencia sobre la reactividad del OH. La razón de mezcla media para el tiempo de día de 1.56 ppbv es responsable del 7.3% de la reactividad medida para el OH en el sitio.

Se han reportado mediciones realizadas en un sitio de bosque tropical en Amazonia Central (Kesselmeier et al, 2000). Las concentraciones encontradas para acetaldehído en este sitio se encuentran en el rango de 0.1 a 1.2 ppbv, sin mostrar un ciclo diurno importante.

Larsen et al (2001), cuantificaron el carbón carbonilo procedente de biomasa y de combustibles fósiles mediante una técnica combinada de radiocarbono y HPLC-MS. Los compuestos carbonilo fueron muestreados en tres sitios rurales de Europa (Dos sitios semi-remotos marinos: Castelporziano, Italia y Giesta, Portugal; y un sitio rural con vegetación mezclada de pastos y bosque: Julich, Alemania) durante el verano-otoño de 1997, cuando la vegetación está todavía activa, y las emisiones biogénicas de VOC's son notables. Para el sitio de Castelporziano, la contribución biogénica a los carbonilos medidos cae en un rango de 30 a 84%, dependiendo de la dirección del viento. En los sitios de Giesta y Julich, la proporción de carbón fósil calculada a partir de la cantidad total de carbono menos la cantidad de carbono derivada de carbonilos biogénicos muestra que un 60-68% y un 59-89% de los carbonilos, son de origen biogénico, respectivamente.

II. 4 ACETONA.

La acetona, es la acetona más simple, y por tanto tiene una longevidad considerable lo cuál le da una naturaleza omnipresente en la troposfera. Las fuentes de acetona pueden ser tanto primarias como secundarias, naturales y antropogénicas (Singh et al, 1994). Los estimados de la producción secundaria por medio de la oxidación antropogénica, principalmente por propano, aunque también por hidrocarburos naturales, constituyen una fuente mayor sobre una base global. Emisiones directas a partir de la vegetación, notablemente "árboles siempre verdes" contribuyen 9Tg a la fuente global de 40 Tg/año.

Existen grandes incertidumbres para la mayoría de las fuentes, en particular para fuentes biogénicas, para las cuales, los estimados van desde 4 a 18 Tg/año (Singh et al, 1994). Se han realizado muy pocas mediciones directas de emisiones foliares (Simpson et al, 1999; Kesselmeier and Staud, 1999; Fall, 1999). Isidorov et al (1985) identificaron acetona en las emisiones de árboles de diferentes especies, mientras que McDonald y Fall (1993) reportaron emisiones pequeñas a partir de retoños de coníferas. Martín et al (1999) investigaron emisiones de tres árboles de hojas caducas y cinco árboles de coníferas en Nuevo México, y reportan una emisión global de acetona (todas las especies) de 8% en masa. Ellos no reportaron tasas de emisión específicas para la acetona. Helmig et al (1999) reportaron tasas de emisión de acetona para 14 especies. Jansons et al (2001) reportaron a la acetona como el compuesto dominante en emisiones de carbonilos ligeros a partir de un pino escocés (*Scots Pine*), el acetaldehído y el formaldehído se encontraron por debajo del límite de detección. También reportaron la presencia de 2-butanona, pero también por debajo del límite de detección. Las razones de mezcla relativamente altas para la acetona, reflejan su tiempo de vida largo, así como también su gran diversidad de fuentes. La acetona tiene fuentes secundarias biogénicas y antropogénicas, y un tiempo de vida del orden de semanas, mientras que otros compuestos como los terpenos, tienen únicamente fuentes biogénicas, y un tiempo de vida del orden de horas o menores. En un estudio en un sitio de un bosque de coníferas en las montañas de la Sierra Nevada, Goldstein y Schade (2000) atribuyeron un 45% de las razones de mezcla de la acetona a fuentes biogénicas, de las cuales, 35% fueron atribuidas a emisiones directas de bosques, y el 65% restante, a la producción secundaria a partir de precursores biogénicos.

Con base a estos antecedentes, es evidente que no se cuenta con un conocimiento certero en la identificación de las fuentes de acetona en aire limpio. Esto debido a que la acetona, uno de los compuestos carbonilos más ampliamente medido en el aire (tanto en sitios urbanos como remotos), tiene una gran diversidad de fuentes tanto biogénicas como antropogénicas, sin embargo, existe evidencia de que la mayor contribución es debido a la producción secundaria a partir de precursores biogénicos y principalmente debido a los procesos de transporte de áreas urbanas hacia zonas rurales limpias. Por esta razón, es necesario contar con más datos de concentraciones de este compuesto en zonas rurales poco contaminadas.

II.4.1. Producción y remoción de acetona en la Troposfera limpia.

Mientras que las etapas básicas que determinan la química atmosférica de la acetona y sus precursores se encuentran bien definidas, por otro lado, no se tiene un entendimiento completo de sus fuentes. Existen dificultades para esto, pues existen muy pocos datos atmosféricos disponibles para construir su balance, sus razones de remoción varían tanto estacionalmente como latitudinalmente. La acetona es removida mediante su reacción con radicales libres, fotólisis, así como por deposición seca y húmeda.

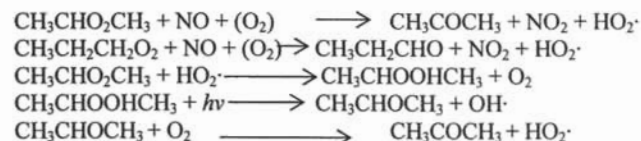
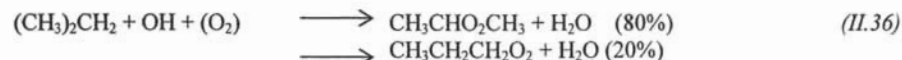
Emisiones primarias antropogénicas.

La acetona es comúnmente usada como solvente, por lo cual su manufactura alcanza escalas industriales. En los Estados Unidos, las emisiones debido a su uso como solvente e intermediario químico son de 0.2 a 0.25 Tg/año (Middleton et al, 1990). La acetona también ha sido identificada como una emisión directa de los tubos de escape de los automóviles (Sigsby et al, 1987). En un estudio, se tomaron los escapes de 46 autos y se encontró que las emisiones de acetona fueron altamente variables y constituían del 10 al 70% de la fracción aldehídica total, la cual fue de 2 a 3% de la emisión total de hidrocarburos (Sigsby, 1991).

A partir de estos estudios, se puede estimar que aproximadamente el 1% de las emisiones de escapes de autos es acetona. Aproximadamente de 0.6 a 0.8 Tg/año y de 0.2 a 0.3 Tg/año de acetona son emitidos a partir de fuentes estacionarias y móviles respectivamente (Singh et al, 1994).

Fuentes secundarias de acetona.

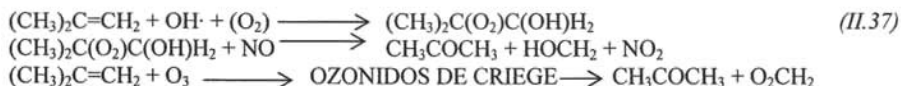
Singh y Hanst (1981) sugirieron que aproximadamente el 80% del propano sobre una base de carbono es oxidado por los radicales OH para producir acetona, el 20% restante, produce propionaldehído. El siguiente mecanismo muestra la formación de acetona a partir de propano:



Por lo anterior, la acetona es un producto de la oxidación del propano en ambientes con altas, así como con bajas concentraciones de NO_x . El mecanismo anterior realmente aplica para cualquier

alcano con una estructura similar ($\text{CH}_3\text{CHRCH}_3$) en donde R es un grupo alquilo. En el mundo real, los candidatos más importantes en esa categoría son el propano, isobutano e isopentano (Singh y Zimmermann, 1992). La fuente global de propano se ha estimado de 15 a 20 Tg/año con base a mediciones atmosféricas directas y su tasa de remoción calculada. Esta fuente de propano tiene el potencial para producir de 16 a 21 Tg/año de acetona. Las emisiones de isobutano e isopentano, son menos estudiadas, pero puede esperarse un rango de 1 a 2 Tg/año. Por tanto, estos hidrocarburos alifáticos en su conjunto producen de 17 a 23 Tg/año de acetona.

Los alcanos no son los únicos hidrocarburos que pueden conducir a una importante formación de acetona. Muchos alquenos, tanto antropogénicos como biogénicos pueden producir acetona. Las siguientes reacciones muestran el mecanismo de oxidación de isobuteno con OH y O_3 , lo cual conduce a la formación de acetona:



En muchos estudios que implican ozonólisis, se ha identificado a la acetona como un producto de oxidación de alquenos $\text{C}_4\text{-C}_6$ (NAS, 1976). Además, cualquier molécula con una estructura similar a $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CR}_2$ es una fuente potencial de acetona. Por supuesto que al volverse más y más complejas estas moléculas, estas reacciones se vuelven competitivas, lo cual causa que el rendimiento en la producción de acetona a partir de estas reacciones disminuya. Aproximadamente de 2 a 3 Tg/año de acetona pueden producirse a partir del isobuteno y otros alquenos similares. Lo anterior también aplica para moléculas naturales con estructura similar. La más importante de éstas es probablemente el Mirceno. El Mirceno se ha identificado como una emisión de una gran variedad de plantas y vegetación, y se encuentra presente frecuentemente en concentraciones atmosféricas medibles (Isidorov et al, 1985; Singh y Zimmermann, 1992).

Basados en estudios de emisiones de árboles de hojas caducas, "árboles siempre verdes" y bosques mezclados, Greenberg y Zimmermann (1992) encontraron que las emisiones de mirceno se encuentran en el rango de 0 a 5 % de las emisiones de α -pineno. Las emisiones más bajas de mirceno provienen de "árboles siempre verdes". Los pinos escoceses producen mayores emisiones de mirceno. Asumiendo una fuente global de α -pineno de 200 Tg/año, las emisiones de mirceno se estiman en aproximadamente 5 Tg/año. Estudios de cámaras de simulación realizados por Arnts y Gay (1979) sugieren que el 4% del mirceno puede ser convertido a acetona, lo cual equivale a emisiones en el rango de 0.2 a 0.3 Tg/año de acetona.

Una fuente mayor, pero aún más incierta de acetona proviene de la oxidación con OH de α -pineno (Gu et al, 1984). En el laboratorio, encontraron que $15 \pm 10\%$ de α -pineno por mol es convertido a acetona. Considerando que cerca de la mitad de α -pineno es removido por su reacción con OH, se puede calcular una fuente considerable de acetona (6 ± 4 Tg/año). Sin embargo, no existe corroboración de este trabajo hasta la fecha, y un trabajo realizado por Atkinson (comunicación personal, 1992) para identificar acetona como producto de oxidación de α -pineno, fue poco fructífero.

Emisiones biogénicas directas.

La acetona ha sido identificada como una emisión biogénica directa de plantas. En un estudio, 22 especies de plantas características de los bosques del hemisferio norte, estuvieron bajo estudio para emisiones orgánicas, en las cuales, la acetona estuvo presente en la mayoría de ellas (Isidorov et al, 1985). Goldan (1995) estudió las emisiones en una variedad de sitios rurales del sureste de los Estados Unidos y encontraron que "árboles siempre verdes" son la fuente más productiva de acetona, mientras que la fuente menos productiva de acetona es el mirreno. También realizaron estudios de emisiones en el laboratorio, particularmente de emisiones en álamos, para los cuales, las emisiones de acetona fueron de 2×10^{-4} a 3×10^{-5} g acetona (C)/g CO₂ (C).

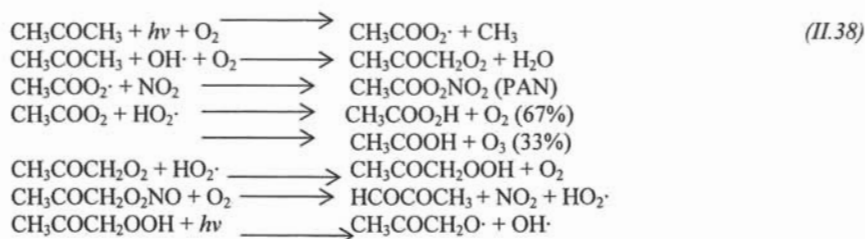
Quema de biomasa como fuente de acetona.

Shipman et al (1994) muestrearon un área impactada por incendios distantes y locales sobre la Bahía de Hudson, así como en Alaska. A pesar de que la acetona no ha sido identificada como una emisión directa de incendios, estos datos de campo, mostraron que la acetona estuvo claramente elevada junto con otras especies como CO y C₂H₂ con una Δ acetona / Δ CO (v/v) = 0.025 (0.02-0.03) particularmente en donde se muestrearon plumas de fuego. Este aumento de acetona pudo ser debido a la formación de acetona a partir de la oxidación de hidrocarburos ocurrida en las plumas muestreadas. Claramente se requiere de más investigación para cuantificar mejor esta fuente, pero resultados preliminares de este estudio, sugieren que la acetona es un producto importante de la combustión de biomasa.

Sumideros y tiempo de vida atmosférico de la acetona.

La fotólisis de acetona y sus reacciones con el radical OH son probablemente sus trayectorias de pérdida principales. La acetona es capaz de producir radicales libres y oxigenados intermedios. Entre los muchos productos de oxidación de la acetona se encuentran el PAN, ácido acético, ácido peroxiacético, metil glioxal, y peróxidos complejos (Singh y Hanst, 1981; Henderson et al, 1989; Kanakidou et al, 1991).

A continuación se presentan algunas de las etapas en la descomposición atmosférica de la acetona:



Chatfield et al (1987) concluyeron que la fotólisis y el ataque del radical OH son procesos competitivos para la remoción de acetona.

Aunque un estudio de laboratorio (Chiorboli et al, 1983) sugirió un valor de $6.6 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1}$, el coeficiente de velocidad para la reacción de la acetona con el radical OH ha sido estimado para ser menor de $5 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1}$ a 20°C (Cox et al, 1980).

Una remoción en menor cantidad puede ocurrir a través de la deposición húmeda y seca. Aunque la acetona es altamente soluble en agua (tiene un momento dipolar muy fuerte), su coeficiente de partición favorece la fase gas ($H=32 \text{ M atm}^{-1}$ a 25°C). Además, el contenido de agua líquida de las nubes comúnmente es de 1g/cm^3 , por lo que la partición de acetona entre agua de nube y aire resulta en muy poca acetona disuelta (0.2%), por lo tanto, no sigue un mecanismo conocido para una pérdida fotolítica importante en medio acuoso (Chatfield et al, 1987; Betterton, 1991). Por lo anterior, los mecanismos de rain-out (remoción en nubes) y wash-out (remoción por debajo de las nubes o lavado) son de menor importancia en la remoción de acetona troposférica.

El océano puede constituir una fuente de acetona (aguas superficiales oceánicas o ambiente marino en general). Sin embargo, Zika et al (1981) listan una concentración de $10 \mu\text{g C L}^{-1}$ para todas las acetonas en agua oceánica. Liss y Slater (1974) sugieren una emisión de 7.6×10^4 moléculas $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$. Esta emisión es insuficiente para incrementar la concentración de acetona en las subnubes marinas, y por lo tanto, se concluye que el océano no es una fuente efectiva de acetona (Chatfield et al, 1987).

Existen algunas especies microbianas que producen acetona, un ejemplo notable es el organismo bacteriano *Clostridium acetobutylicum*, el cual ha sido utilizado de manera exitosa desde la primera guerra mundial para la producción de butanol y acetona, por lo cual, sus análogos marinos pueden ser también una fuente de acetona (Chatfield et al, 1987).

La posibilidad de pérdida de acetona por procesos microbianos después de la disolución en agua de mar no puede ser descartada. Las algas marinas pueden también ser una fuente menor de acetona (Whelan et al, 1982).

El propano puede contribuir a la mitad de la acetona observada en atmósferas remotas. El tiempo de vida atmosférico de la acetona es de aproximadamente dos semanas en condiciones tropicales y en tiempo de verano. Frecuentemente la reacción con OH puede ser más importante que la fotólisis como un mecanismo de pérdida. La deposición seca es un sumidero menor, el cual sólo es importante para mediciones realizadas cerca de la superficie de la tierra. De acuerdo al estudio realizado por Chatfield (1987) tanto en el trópico como en latitudes medias, sugieren que la acetona puede originarse de concentraciones anticipadas de hidrocarburos que son compuestos orgánicos primarios.

II.4.2. Mediciones de acetona en aire limpio.

Penkett (1982) midió concentraciones de acetona en el Atlántico (35°N) de aproximadamente 500 pptv. Por su parte, Hauck y Arnold (1984) encontraron concentraciones para acetona del orden de algunos cientos de pptv cerca del nivel de la tropopausa en aire de latitud media en Alemania.

Schubert et al (1988) midieron en Schauinsland durante el mes de junio, acetona, reportando concentraciones medias de 1.7 ppb. Por su parte, Shepson et al (1991) midieron acetona durante los meses de julio y agosto de 1988, encontrando concentraciones medias de 1.6 ppb. Slemr et al (1993) durante octubre de 1991, midieron concentraciones de acetona en Wank, reportando un valor medio de 1.5 ppb.

Durante el verano (julio-agosto) de 1990, la Expedición Capa Límite Artica (ABLE)3B/NASA GTE realizaron mediciones de acetona entre 35°N y 65°N a una altitud de 6 km (Singh et al, 1994). La acetona durante este experimento se encontró en el rango de 357 a 2310 ppt. Se observó una gran variabilidad en la abundancia de la acetona en la atmósfera, y su estructura vertical varió de día a día. Esta variabilidad estuvo asociada con patrones meteorológicos responsables del transporte de

la acetona y de otras especies traza a partir de una gran variedad de regiones fuente. Ellos concluyen que debido a que la acetona tiene importantes fuentes secundarias y un tiempo de vida relativamente corto, las diferencias en las velocidades de producción química y de destrucción, pueden ser la causa de los gradientes atmosféricos y de la gran variabilidad. En este experimento, el tiempo de vida de la acetona fue de aproximadamente 10 días, lo cual permite un transporte a gran escala.

Slemr et al (1996) midieron concentraciones de acetona del 7 al 21 de septiembre de 1992 en el observatorio Schauinsland (48°N, 6°E) localizado en el Bosque Negro, constituido principalmente por una mezcla de coníferas y árboles de hojas caducas. En este estudio, el carbonilo más abundante fue la acetona (49%), seguido por formaldehído (37%) y acetaldehído (14%). Las concentraciones reportadas para acetona derivadas de este trabajo se encontraron en el rango de 0.2 a 4.6 ppb, con una concentración media de 1.6 ppb, lo cual es consistente con las concentraciones de fondo para acetona. Se encontró una fuerte correlación entre formaldehído y acetona ($R=0.99$) en un sitio alpino localizado a 1200 m de altura (Brand, Voralberg, Austria) durante diciembre de 1984 y enero de 1985 (Séller, comunicación personal).

Riemer et al (1998) midieron aldehídos y cetonas durante varias semanas en un sitio rural experimental (Youth, Inc) situado a 32 km al sureste de Nashville, Tennessee, durante el verano de 1995. Los resultados obtenidos muestran concentraciones medias de 4.3 ppbv de acetona, y un rango de concentraciones de 2 a 8 ppbv. Se encontró que la acetona correlacionó positivamente con la temperatura (incremento exponencial en las razones de mezclado como una función de la temperatura), lo cual implicaría un posible proceso biogénico, además se obtuvieron correlaciones pobres con hidrocarburos no metánicos antropogénicos (benceno y tolueno), lo cual sugiere que las fuentes dominantes de acetona en este trabajo son el resultado de la actividad biogénica.

Goldstein y Schade (2000) encontraron que la acetona fue el compuesto orgánico volátil más abundante en las montañas de Sierra Nevada, California. Realizaron mediciones en una plantación de pinos Ponderosa en julio de 1997, de julio a octubre de 1998, y de julio a septiembre de 1999. Se encontraron razones de mezcla para acetona en el orden de 1.4 a 7.8 ppb en julio de 1997, de 1.1 a 7.8 ppb en julio de 1998, y de 1 a 8 ppb en julio de 1999. Se correlacionó la acetona tanto con un compuesto biogénico (metil-butenol) como con un compuesto antropogénico (acetileno). De estas correlaciones, se obtuvo que la acetona tiene coeficientes de correlación $r^2=0.48$ con el compuesto biogénico y $r^2=0.52$ con el compuesto antropogénico. Obtuvieron una combinación lineal de $1.3 \times$ metil-butenol + $9.64 \times$ acetileno, lo cual correlacionó fuertemente con acetona ($r^2=0.80$), usando esta correlación, determinaron que el 45% de la acetona observada podía ser atribuida a fuentes biogénicas, 14% a fuentes antropogénicas, y el 41% al nivel de fondo regional.

Janson y Serves (2002) investigaron la fuente biogénica de acetona a partir de especies de pinos escoceses (*Pinus Sylvestris*) y de una especie noruega (*Picea abies*) en la zona boreal escandinava. Las emisiones de acetona a partir de estas especies, fueron tan dominantes como las emisiones de monoterpenos e isopreno. Las tasas de emisión para acetona estuvieron en el orden de 20 a 1000 ng/gdw*h, en donde gdw es gramos de hoja seca. Los valores máximos de acetona siguieron un patrón similar al de α -pineno, con valores máximos alrededor del mediodía. Las razones de mezcla de la acetona durante el mediodía siempre fueron mayores que las de los terpenos. Las razones de mezcla relativamente altas reflejan un tiempo de vida mayor para la acetona, así como también una gran diversidad de fuentes. La acetona tiene fuentes biogénicas, antropogénicas y secundarias, y un tiempo de vida del orden de semanas, mientras que los terpenos tienen únicamente fuentes biogénicas y tiempos de vida del orden de horas.

II.5. PROPIONALDEHIDO Y BUTIRALDEHIDO.

Existen muy pocas mediciones de propionaldehído y butiraldehído en aire limpio, los pocos datos con que se cuenta se encuentran muy cerca de los límites de detección y sólo son confiables cuando los niveles de blancos son muy bajos.

Shepson et al (1991) realizaron mediciones de propionaldehído en dos sitios rurales en Ontario Central (Egbert y Dorset) del 25 de julio al 30 de agosto de 1998. La concentración promedio encontrada para el propionaldehído fue de 0.03 ppbv, con un valor máximo de 0.067 ppbv y un valor mínimo de 0.004 ppbv. En estos sitios, la razón acetaldehído/propionaldehído fue de 0.21, lo cual es un reflejo del hecho de que el propionaldehído se asocia con hidrocarburos precursores antropogénicos, mientras que los otros carbonilos (formaldehído, acetaldehído y acetona) tienen hidrocarburos precursores tanto biogénicos como antropogénicos. Altshuller (1993) determinó que el porcentaje en masa de propionaldehído en emisiones de los escapes de automóviles se encuentra entre 4 y 8%.

Riemer et al (1998) realizaron observaciones en un sitio rural del sureste de Estados Unidos (Youth, Inc en las cercanías de Nashville, Tennessee) y encontraron concentraciones de butiraldehído en el rango de 0.024 a 0.12 ppbv. Se encontró que el butiraldehído correlaciona muy pobremente con los hidrocarburos antropogénicos no metánicos medidos en el sitio (benceno y tolueno), pero se observó una correlación moderada con la acetona.

II.6. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.

Altshuller A.P. (1993). Production of aldehydes as primary emissions and from secondary atmospheric reactions of alkenes and alkanes during the night and early morning hours. *Atmos. Environ.* **27 A**, 21-32.

Altshuller A.P. (1991). Chemical reactions and transport of alkanes and their products in the troposphere. *J. Atmos. Chem.* **12**, 19-61.

Anderson L.G., Lanning J., Barrel R., Miyagishima J., Jones R.H., and Wolfe P. (1996). Sources and sinks of formaldehyde and acetaldehyde: an analysis of Denver's ambient concentration data. *Atmos. Envir.* **30**, 2113-2123.

Arey J., Winer A.M., Atkinson R., Aschmann S.M., Long W.D., and Morrison C.L. (1991). The emission of (Z)-3-hexen-1-ol, (Z)-3-hexenilacetate and other oxygenated hydrocarbons from agricultural plant species. *Atmos. Envir.* **25 A**, 1063-1075.

Arnst R.R., and Gay B.W. (1979). Photochemistry of some naturally emitted hydrocarbons. *EPA-600/79-081*. Environmental Protection Agency, Washington, D.C.

Atkinson R., Tuazon E.C., and Schmann S.M. (1995). Products of the gas-phase reactions of O₃ with alkenes. *Envir. Sci. Technol.* **29**, 1860-1866.

Atkinson R. (1990). Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: a review. *Atmos. Envir.* **24 A**, 1-41.

Atkinson R., and Lloyd A.C. (1984). Evaluation of kinetic and mechanistic data for modeling of photochemical smog. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **13**, 315.

Atkinson R., Carter W.P.L., and Winer A.M. (1983). Effects of pressure on product yields in the NO_x photooxidations of selected aromatic hydrocarbons. *J. phys. Chem.* **87**, 1605.

Atkinson R., Darnall K.R., Lloyd A.C., Winer A.M., and Pitts J.N. (1979). Kinetics and mechanisms of the reaction of the hydroxyl radical with organic compounds in the gas-phase. *Adv. Photochem.* **11**, 375.

Atkinson R., Perry A.R., and Pitts J.N. (1977). Absolute rate constants for the reaction of OH radicals with Allene, 1,3-butadiene, and 3-methyl-1-butene over the temperature range 299-424°K. *J. Chem. Phys.* **67**, 3170.

Baulch D.L., Cox R.A., Hampson F., Kerr J.A., Troe J., and Watson R.T. (1984). Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry.-Supplement II-*J. Phys. Chem. Ref. Data.* **13**, 1259.

Betterton E.A. (1991). The partition of cetones between the gas and aqueous phases. *Atmos. Environ.* **25 A**, 1473-1478.

Bethea R.M., and Narayan R.S. (1972). Identification of beef cattle feedlot odors. *Trans. Am. Soc. Agric. Engrs.* **15**, 1135-1137.

Bode K., Schebeske G., Weller D., Wolf A., and Kesselmeier J. (1996). Emissions of short chained (C1/C2) organic acids and aldehydes in relation to physiological activities of Mediterranean tree and shrub species during the BEMA field campaigns in 1995. In Coeur, C. Jacob, V. Foster, P. Torres, L. Kotzias, D. Cieslik, B. Versino. (eds). Biogenic emissions in the Mediterranean Area, BEMA project. Report on the second BEMA measuring campaign Montpellier-France June 1995. EUR 16449 EN, Brussels, pp. 65-75.

Calvert J.G. (1980). The homogeneous chemistry of formaldehyde generation and destruction within the atmosphere. Rep. FAA-EE-80-20, Fed. Aviation Agency, Washington, D.C.

Calvert J.G., and Stockwell W.R. (1983). Acid generation in the troposphere by gas-phase chemistry. *Environ. Sci. Technol.* **17**, 428 A-442 A.

Carlier P., Hannachi H., and Mouvier G. (1986). The chemistry of carbonyl compounds in the atmosphere: a review. *Atmos. Environ.* **20**, 2079-2099.

Cavanagh L., Schadt C., and Robinson E. (1969). Atmospheric hydrocarbon and carbon monoxide measurements at Point Barrow, Alaska. *Environ. Sci. Technol.* **3**, 251-257.

Chatfield R.B., Gradner E.P., and Calvert J.G. (1987). Sources and sinks of acetone in the troposphere: Behaviour of reactive hydrocarbons and stable product. *J. Geophys. Res.* **92**, 4208-4216.

Chiorboli C., Bignozzi C.A., Maldotti A., Giardina P.F., Rossi A., and Camssiti V. (1983). Rate constants for gas-phase reactions of OH radicals with β -dimethylstyrene and acetone: Mechanism of β -dimethylstyrene-NO_x air photooxidation. *Int. J. Chem. Kinet.* **15**, 579-586.

Cleveland W.S., Graedel T.E., and Kleiner B. (1977). Urban formaldehyde: observed correlation with source emissions and photochemistry. *Atmospheric Environment.* **11**, 357-360.

Cox R.A., and Tyndall G.S. (1980). Rate constants for reactions of CH₃O₂ with HO₂, NO, and NO₂ using molecular modulation spectrometry. *J. Chem. Soc. faraday. Trans.* **76**, 153.

Demerjian K.L., Kerr J.A., and Calvert J.G. (1974). The mechanism of photochemical smog formation. *Ad. Envir. Sci. Technol.* **4**, 1.

De More W.B. (1992). Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling. *JBL Publ.* 92-20.

Deserves C. (1994). Gas-phase formaldehyde and peroxide measurements in the arctic atmosphere. *J. Geophys. Res.* **99**, 25392-25398.

Dodge M. (1990). Formaldehyde production in photochemical smog as predicted by three state of the science chemical oxidant mechanisms. *J. Geophys. Res.* **95**, 3635-3648.

Ehhalt D.H., and Drummond J.W. (1982). The tropospheric cycle of NO_x in *Chemistry of the unpolluted and polluted troposphere*, pp. 219-251. D. Reidel. Hingham Mass.

Eichamnn R., Ketseridis G., Shebesje G., Jaenicke R., Hahn J., Warneck P., and Junge C. (1980). N-Alkane studies in the troposphere, II, Gas and particle concentrations in Indian Ocean air. *Atmos. Environ.* **14**, 695-703.

Fall R. (1999). Biogenic emissions of volatile organic compounds from higher plants. In: Hewitt C.N. (Ed). *Reactive hydrocarbons in the atmosphere*. pp. 41-96.

Finlayson-Pitts B.J., Pitts Jr. J.N. (1986). *Atmospheric chemistry: fundamentals and experimental techniques*, Wiley, New York.

Fruekilde P., Hjorth J., Jensen N.R., Kotizas D., and Larsen B. (1998). Ozonolysis at vegetation surfaces: a source of acetone, 4-oxo-pentanal, 6-methyl-5-hepten-2-ona and geranylacetone in the atmosphere. *Atmos. Environ.* **32**, 1893-1902.

Gabele P.A. (1990). Characterization of emissions from a variable gasoline/metanol fueled car. *J. Air. Waste. Man. Ass.* **40**, 296-304.

Gabele P.A., Baugh J.O., Black F., and Snow R. (1985). Characterization of emissions from vehicles using methanol and methanol-gasoline blended fuels. *J. Air. Pollut. Control. Ass.* **35**, 1168-1175.

Gabele P.A., and Knapp K.T. (1993). A characterization of emissions from an early model flexible-fuel vehicle. *J. Air. Waste. Man. Ass.* **43**, 851-858.

Giese M., Bauer D.U., Langebartels C., and Sandermann H. (1994). Detoxification of formaldehyde by de spider plant (*Chlorophytum comosum L*) and the soybean (*Glycine max L*) cell-suspension cultures. *Plan. Physiol.* **104**, 1301-1309.

Goldan P.D., Trainer M., Kuster W.C., Parrish D.D., Carpenter J., Roberts M., Yee J.E., and Fehsenfeld F.C. (1995). Measurements of hydrocarbons, oxygenated hydrocarbons, carbon monoxide and nitrogen oxides in an urban basin in Colorado: Implications for emissions inventories. *J. Geophys. Res.* **100**, 22771-22783.

Goldstein A.H., Hultman N.E., Fracheboud J.M., Bauer M.R., Panek J.A., Xu M., Qui Y., Guenther A., and Baugh W. (2000). Effects of climate variability on the carbon dioxide, water, and sensible heat fluxes above a ponderosa pine plantation in the Sierra Nevada, CA. *Agricultural and Forest Meteorology*. **101**, 113-129.

Graedel T.E., Farrow A., and Weber T.A. (1976). Kinetic studies of the photochemistry of the urban troposphere. *Atmos. Environ.* **10**, 1095-1116.

Graedel T.E. (1978). Carbonyl compounds. In: *Chemical compounds in the atmosphere*, pp. 158-209. Academic Press. New York.

Grosjean E., Williams E.L., and Grosjean D. (1993). Ambient levels of formaldehyde and acetaldehyde in Atlanta, Georgia. *J. Air. Waste. Man. Ass.* **43**, 469-474.

Grosjean D., Swanson R., and Ellis C. (1983). Carbonyls in Los Angeles air: contribution of direct emission and photochemistry. *Sci. Total. Environ.* **29**, 65-85.

Grosjean D., and Funk K. (1982). Collection efficiencies of cartridges and microimpingers for sampling of aldehydes in air as 2,4-DNPH. *Analyt. Chem.* **54**, 1221-1224.

Grosjean D. (1991). Ambient levels of formaldehyde, acetaldehyde and formic acid in Southern California: results of a one-year base-line study. *Environ. Sci. Technol.* **25**, 710-715.

Hanst P.L., Wong L.W., And Bragin J. (1982). A long path infra-red study of Los Angeles. *Atmos. Environ.* **16**, 969-981.

Hanst P.L., Spence J.W., and Edney E.O. (1980). Carbon monoxide production in photooxidation of organic molecules in the air. *Atmos. Environ.* **14**, 1077-1088.

Hatanaka A., and Harada T. (1973). Formation of cis-3-hexenal, trans-2-hexenal and cis-3-hexenol in macerated *Thea sinensis* leaves, *Phytochemistry* **12**, 2341-2346.

Hatanaka A., Kajiwaru T., and Sekiya J. (1987). Biosynthetic pathway for C6-aldehyde formation from linolenic acid in green leaves. *Chem. Phys. Lipids.* **44**, 341-361.

Hatanaka A. (1996). The fresh odor emitted by plants (Review). *Food. Rev. Internat.* **12**, 303-350.

Hauck and Arnold 1984.

Helas G., and Warneck P. (1981). Background NO_x mixing ratios in air masses over the North Atlantic Ocean. *J. Geophys. Res.* **86**, 7283-7290.

Helmig D., and Arey J. (1992). Organic chemicals in the air at Whitaker's Forest Sierra Nevada. *Sci. Total. Environ.* **112**, 233-250.

Hoekman S.K. (1992). Speciated measurements and calculated reactivities of vehicle exhaust emissions from conventional and reformulated gasoline. *Environ. Sci. Technol.* **26**, 1206-1216.

Hov O., Schjoldager J., and Whatne B.M. (1983). Measurement and modeling of the concentrations of terpenes in coniferous forest air. *J. Geophys. Res.* **88**, 10679-10688.

- Ho K.F., Lee S.C., and Chiu G.M. (2002). Characterization of selected volatile organic compounds, polycyclic aromatic hydrocarbons and carbonyl compounds at a roadside monitoring station. *Atmos. Environ.* **36**, 57-65.
- Isidorov V.A., Zenkevich I.G., and Ioffe B.V. (1985). Volatile organic compounds in the atmosphere of forest. *Atmos. Environ.* **19**, 1-8.
- Janson R., and Deserves C. (2001). Acetone and monoterpene emissions from the boreal forest in Northern Europe. *Atmos. Environ.* **35**, 4629-4637.
- Kanakidou M., Singh H.B., Valentin K.M., and Crutzen P.J. (1991). A two dimensional model study of ethane and propane in the troposphere. *J. Geophys. Res.* **96**, 15395-15413.
- Kern T., Klemp D., Kley D., and Schimitz T. (1996). Measurements of atmospheric formaldehyde concentrations under conditions of the polluted troposphere by tunable diode laser absorption spectroscopy (TDLAS), Poster presentation on the EUROTRAC Symposium 96, Garmisch-Paterkirchen, Germany.
- Kerr J.A., and Sheppard D.W. (1981). Kinetics of the reactions of hydroxyl radicals with aldehydes studied under atmospheric conditions. *Env. Sci. Technol.* **15**, 960.
- Kesselmeier J., and Staud M. (1999). Biogenic volatile organic compounds (VOC): An overview on emission physiology and ecology. *J. Atmos. Chem.* **33**, 23-88.
- Kesselmeier J., Kuhn U., Wolf A., Andreae M.O., Ciccioli P., Brancaleoni E., Frattoni M., Guenther A., Greenberg J., De Castro P., Telles de Oliva., Tavares P., and Artaxo P. (2000). Atmospheric volatile organic compounds (VOC) at a remote tropical forest site in Central Amazonia. *Atmos. Environ.* **34**, 4063-4072.
- Kesselmeier J., Bode K., Hoffmann U., Muller H., Schafer L., Wolf A., Ciccioli P., Brancaleoni E., Cecinato A., Frattoni M., Foster P., Ferrari C., Jacob V., Fugit J.L., Dutaur L., Simon V., and Torres L. (1997). Emission of short chained organic acids, aldehydes and monoterpenes from *Quercus Ilex L.*, *Pinus pinea L.* in relation to physiological activities, carbon budget and emission algorithms. *Atmos. Environ.* **31**, 119-134.
- Keymeulen R., Gorgenyi M., Heberger K., Priskane A., and Van Lagenhove H. (2001). Benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes in ambient air and *Pinus sylvestris L.* needles: A comparative study between Belgium, Hungary, and Latvia. *Atmos. Environ.* **35**, 6327-6335.
- Kimmerer T.W., and Kozłowski T.T. (1982). Ethylene, ethane, acetaldehyde, and ethanol production by plants under stress. *Plant physiol.* **69**, 840-847.
- Kimmerer T.W., and McDonald R.C. (1987). Acetaldehyde and ethanol biosynthesis in leaves of plants. *Plant. Physiol.* **84**, 1204-1209.
- Kitchens J.F., Casner R.E., Edwards G.S., Harward W.E., and Macri B.J. U.S. Department of Commerce, National Technical Information Service, 1976. Report PB-256839.
- Kondo T., Hasewaga K., and Uchida R. (1995). Absorption of formaldehyde by oleander (*Nerium indicum*). *Envir. Sci. technol.* **29**, 2901-2903.

- Larsen B.R., Tudos A., Slanina J., Van der Borg K., and Kotzias D. (2001). Quantification of airborne fossil and biomass carbonilyc carbon by combined radiocarbon and liquid chromatography mass spectrometry. *Atmos. Envir.* **35**, 5695-5707.
- Levy H. (1971). Normal atmosphere: Large radical and formaldehyde concentrations predicted. *Science*. **173**, 141-143.
- Liss P.W., and Slater P.G. (1974). Flux of gases across the air sea interface. *Nature*. **247**, 181-184.
- Liu C., Zili X., Yaoguo D., and Haichen G. (2000). Analysis of volatile organic compounds concentrations and variation trends in the air of Changchun, the northeast of China. *Atmos. Envir.* **34**, 4459-4466.
- Lloyd A.C., Atkinson R., Lurmann F.W., and Nitta B. (1983). Modeling potential ozone impacts from natural hydrocarbons. I. Development and testing of a chemical mechanism for the NO_x-air photooxidations of isoprene and α -pinene under ambient conditions. *Atmos. Envir.* **17**, 1931-1950.
- Logan J.A., Prather M.F., Wofsy S.C., and McElroy M.B. (1981). Tropospheric chemistry: a global perspective. *J. Geophys. Res.* **86**, 7210-7254.
- Lowe D.C., Schmidt U., and Ehhalt D.H. (1981). The tropospheric destruction of formaldehyde. *Berichte der Kernforschungsanlage, No. 1756, Julich R.F.A.*
- Lowe D.C., and Schmidt U. (1983). Formaldehyde (HCHO) measurements in the nonurban atmosphere. *J. Geophys. Res.* **88**, 10844-10858.
- Luce D., Gerin M., Leclerc A., Morcet J., Brugere J., and Goldberg M. (1983). Sinonasal cancer and occupational exposure to formaldehyde and other substances. *Int. J. Cancer*. **53**, 225-231.
- Martin R.S., Westberg H., Allwine E., Aschmann L., Farmer J.C., and Lamb B. (1991). Measurement of isoprene and its atmospheric oxidation products in a Central Pennsylvania deciduos forest. *J. Atmos. Chem.* **13**, 1-32.
- McFarland M., Kley M., Drummond J.W., Schelmelekopf A.L., and Winkler R.H. (1979). Nitric oxide measurements in the Equatorial Pacific Region. *Geophys. Res. Lett.* **6**, 605-608.
- McDonald R.C., and Fall R. (1993). Detection of substancial emissions of methanol from plants to the atmosphere. *Atmos. Envir.* **27**, 1709-1713.
- Molina M.J., and Arguello G. (1979). Ultraviolet absorption spectrum of methylhidroperoxide vapour. *Geophys. Res. Lett.* **6**, 953-955.
- Morgan E.D., and Tyler R.C. (1977). Microchemical methods for the identification of volatile pheromones. *J. Chromatogr.* **134**, 174-177.
- Morikawa T. (1976). Acrolein, formaldehyde, and volatile fatty acids from smouldering combustion. *J. Combust. Toxicol.* **3**, 135-150.
- Muezzinoglu A., Odabasi M., and Onat L. (2001). Volatile organic compounds in the air of Izmir, Turkey. *Atmos. Envir.* **35**, 753-760.

- Neeb P., Bode K., Beck J., Schafer L., Keselemeier J., and Moorgat G.K. (1997). Influence of gas-phase oxidation on estimated emission rates of biogenic hydrocarbons. In: Proceedings of the seventh European symposium on Physico-chemical behaviour of atmospheric pollutants: The oxidizing capacity of the troposphere, Office for official publications of the European Communities, Luxembourg, pp. 295-299 (EUR 17482) ISBN 92-828-0158-6.
- Neitzer V., and Seiler W. (1981). Measurement of formaldehyde clean air. *Geophys. Res. Lett.* **8**, 79-82.
- Nicholas H.J. (1973). Miscellaneous volatile plant products. *Phytochemistry*. **2**, 381-399.
- Niki H., Maker P.D., Savage C.M., and Breitenbach L.P. (1978). Relative rate constants for the reaction of the hydroxyl radical with aldehydes. *J. Phys. Chem.* **82**, 132.
- Niki H., Maker P.D., Savage C.M., and Breitenbach L.P. (1983). Atmospheric ozone-olefin reactions. *Envir. Sci. Technol.* **17**, 312.
- Niki H., Maker P.D., Savage C.M., and Breitenbach L.P. (1982). Fourier transform infra-red studies of the self reaction of C₂H₃O₂ radicals. *J. Phys. Chem.* **86**, 3825.
- Nondeck L., Rodler D.R., and Birks J.W. (1992). Measurement of sub-ppbv concentrations of aldehydes in a forest atmosphere using a new HPLC technique. *Environ. Sci. Technol.* **26**, 1174-1178.
- Penkett S.A. (1982). Non-methane organics in the remote troposphere. Atmospheric chemistry., edited by E.D. Goldberg, pp. 329-355. Springer-Verlag, New York.
- Riemer D., Willer P., Milner P., Farmer C., Zika R., and Apel E. (1998). Observations of nonmethane hydrocarbons and oxygenated volatile organic compounds at a rural site in the southeastern United States. *J. Geophys. Res.* **103**, 28111-28128.
- Rudolph J., and Ehhalt D.H. (1981). Measurement of C2-C5 hydrocarbons over the North Atlantic. *J. Geophys. Res.* **86**, 11959-11964.
- Sanhueza E., Santana M., Trapp D., Deserves C., Figueroa L., Romero L., Rondon A., and Donodso L. (1996). Field measurement evidence for atmospheric chemical source of formica and acetic acids in the tropic. *Geophys. Res. Lett.* **23**, 1045-1048.
- Schafer B., Henning P., and Engewald W. (1995). Analysis of monoterpenes from conifer needles using solid phase microextraction. *Journal of high resolution chromatography*. **18**, 587-592.
- Shepson P.B., Hastie D.R., Shiff H.I., Polizzi M., Bottenheim J.W., Anlauf K., McKay K.I., and Karecki D.R. (1991). Atmospheric concentrations and temporal variations of C1-C3 carbonyl compounds at two rural sites in Central Ontario, *Atmos. Envir.* **25 A**, 2001-2015.
- Sigsby J.E., Tejada S., Ray W., Lang J.M., and Duncan J.W. (1987). Volatile organic compounds emissions from 46 in-use passenger cars. *Environ. Sci. Technol.* **21**, 466-475.
- Singh H.B., O'Hara D., Herlth D., Sachse W., Blake D.R., Bradshaw J.D., Kanakidou M., and Crutzen P.J. (1994). Acetone in the atmosphere: distribution, sources and sinks. *J. Geophys. Res.* **99**, 1805-1819.

Singh H.B., and Zimmermann P. B. (1992). Atmospheric distribution and sources of non-methane hydrocarbons. In: Nriagu J.O. (ed). Gaseous pollutants, characterization and cycling. *Advances in Environmental Science and Technology*. **24**, Wiley New York.

Simpson D., Winiwarter W., Borjesson G., Cinderby F., Ferreiro A., Guenther A., Hewitt C.N., Janson R., Khalil M.A.K., Owen S., Pierce T.E., Puxbaum H., Shearer M., Skiba U., Steinbrecher R., Tarragon L., and Oquist M.G. (1999). Inventorying emissions from nature in Europe. *Journal of Geophys. Res.* **104**, 8113-8152.

Schubert B., Schmidt U., and Ehhalt D.H. (1988). *Untersuchungen zum Nachweis und zur chemie von Formaldehyd und acetaldehyd in der unteren troposphäre*, Berichte der Forschungsanlage Julich; Nr. 2257, Forschungsanlage Julich GmbH, Zentralbibliothek, D-52425 Julich.

Schulam P., Newbold R., and Hull L.A. (1985). Urban and rural ambient air aldehydes levels in Schenectady, New York and on Whiteface Mountain, New York. *Atmos. Envir.* **19**, 623-626.

Slemr J., Schulz S., Seeman S., and Kern M. (1993). Development of techniques for the determination of major carbonyl compounds in clean air. In: Proc. EUROTRAC *Symp.* 92 (edited by Borrell P. et al.). Pp. 170-172. SBP. Academic Publishing bv, The Hague, The Netherlands.

Slemr J., Junkermann W., and Voltz-Thomas A. (1996). Temporal variations in formaldehyde, acetaldehyde and acetone and budget of formaldehyde at a rural site in southern Germany. *Atmos. Environ.* 3667-3676.

Snow R., Baker L., Crews W., Davies C.O., Duncan J., Perry N., Siudak P., Stump F., Ray W., and Bradock J. (1989). Characterization of emissions from methanol fueled motor vehicle. *J. Air. Pollut. Control. Ass.* **39**, 48-54.

Staudt M., Wolf A., and Kesselmeier J. (1999). Influence of environmental factors on the emission of gaseous formic and acetic acids from orange *Citrus sinensis* foliage, *Biogeochemistry*, in press.

Stief L.J., Nava D.F., Payne W.A., and Michael T.V. (1980). Rate constant for the reaction hydroxyl radical with formaldehyde over the temperature range 228-362. *Rep. FAA-EE-80-20*, pp. 479-481, Fed. Aviation Agency, Washington, D.C.

Stotzky G., and Schenk S. (1976). Observations on organic volatiles from germinating seeds and seedling. *Amer. J. Bot.* **63**, 798-805.

Stump F.D., Knapp K.T., and Ray W.T. (1990). Seasonal impact of blending oxygenated organics with gasoline on motor vehicle tailpipe and evaporative emissions. *J. Air. Waste. Man. Ass.* **40**, 872-880.

Stump F.D., Knapp K.T., Ray W.D., Siudak P.D., and Snow R.F. (1994). Influence of oxygenated fuels on the emission from three pre-1985 light duty passenger vehicles. *J. Air. Waste. Man. Ass.* **44**, 781-786.

Sweet C.W., and Vermette C. (1992). Toxic volatile organic compounds in urban air Illinois. *Envir. Sci. Technol.* **26** (1), 165-173.

Trapp D., and Deserves C. (1995). Intercomparison of formaldehyde measurements in the tropical atmosphere. *Atmos. Envir.* **29**, 3239-3243.

- Trapp D. (1995). Aldehyde und ketone in der bodennahen nitch urbanen. Troposphere dissertation, Universitat Heidelberg.
- Tuazon A.C., Winer A.M., and Pitts, J.N. (1981). Trace pollutants concentrations in a multiday smog episode in the California south coast air basin by long path length Fourier Transform infrared spectroscopy. *Envir. Sci. Technol.* **15**, 1232-1237.
- Tuazon E.C., Winer A.M., Graham R.A., Schmidt J.P., and Pitts J.N. (1978). Fourier transform infrared detection of nitramines in irradiated amine-NO_x systems. *Envir. Sci. Technol.* **12**, 954-958.
- U.S. EPA. Compilation of air pollutants emission factors. (1977). *Rep. AP-42*. Washington D.C.
- Warneck P. (1988). Chemistry of the natural atmosphere. Academic Press. San Diego.
- Williams D.M., Revitt R.S., and Hamilton. (1996). A comparison of carbonyl compound concentrations at urban roadside and indoor sites. *The Sci. of the Tot. Envir.* 475-483.
- Williams R.L., Lippari F., and Potter R.A. (1990). Formaldehyde, methanol and hydrocarbon emissions from methanol fueled cars. *J. Air. Waste. Mann. Ass.* **40**, 747-756.
- Wolverton B.B., McDonald R.C., and Watkins E.A. (1984). Foliage plants for removing indoor air pollutants from energy efficient homes. *Econ.Bot.* **38**, 224-228.
- Zafiriou O.C., Alford J., Herrera M., Peltzer E.T., and Gagosian R.B. (1980). Formaldehyde in remote marine air and rain: flux measurements and estimates. *Geophys. Res. Lett.* **7**, 341-344.
- Zhang J., Quingci H., and Liyo P. (1994). Characteristics of aldehydes concentrations. Sources and Exposures for indoor and outdoor residential microenvironments. *Envir. Sci. Technol.* **28**.
- Zhou X., and Mopper K. (1993). Carbonyl compounds in the lower marine troposphere over the Caribbean Sea and Bahamas. *J. Geophys. Res.* **92**, 2385-2392.
- Zhou X., and Mopper K. (1990). Measurements of sub-parts-per-billion levels of carbonyl compounds in marine air by a simple cartridge trapping procedure followed by liquid chromatography. *Envir. Sci. Technol.* **24**, 1482-1485.
- Zika R.G. (1981). Marine organic photochemistry (Table II). In: *Marine Organic Chemistry: Evolution, composition, interactions and chemistry of organic matter in seawater*. Edited by E.K. Daursma and R. Dawson, pp. 299-325, Elsevier Scientific, New York.
- Zimmermann P.R., Chatfield R.B., Fishman J., Crutzen P.J., and Hanst P.L. (1978). Estimates on the production of CO and H₂ from oxidation of hydrocarbon emission from vegetation. *Geophys. Res. Lett.* **5**, 679.

III. METODOLOGIA

III.1. Diseño de muestreo.

En la presente investigación, el muestreo se llevó a cabo en aire ambiente usando una técnica ampliamente usada como es el caso de los cartuchos de sílica gel impregnados con DNPH. En este estudio únicamente se colectaron carbonilos C₁-C₄ presentes en el aire de los sitios de muestreo seleccionados. De acuerdo al objetivo planteado en esta investigación, los muestreos se realizaron de manera simultánea en aire de un sitio rural (Rancho Viejo, Edo. de México) y un sitio semi-rural (Temascaltepec, Edo. de México), ambos sitios se encuentran localizados sobre una línea que va de noreste a suroeste (una trayectoria que por los campos de viento existentes, se espera represente aire relativamente contaminado), en estos sitios se realizaron dos campañas de muestreo, una del 12 al 18 de mayo del 2002, y la otra del 21 al 28 de julio del 2002. Se realizó un muestreo en un sitio semi-rural de la Sierra de Puebla (Cuetzalan), el cual se encuentra localizado sobre una línea que va de suroeste a noreste (una trayectoria que por los campos de viento existentes, se espera represente aire relativamente contaminado). Y por último, se realizaron dos muestreos simultáneos en el sureste del estado de Veracruz, uno en un sitio rural, a 100 m del mar, en la costa del Golfo de México (Monte Pío, Ver), y otro, en un sitio rural dentro de la selva tropical, en las instalaciones de la Estación de Biología Tropical de la UNAM, dentro de la reserva ecológica de los Tuxtlas, Veracruz.

III.2. Selección del sitio.

La ubicación de los sistemas de colección constituye el problema fundamental en cualquier estudio de la química de los contaminantes atmosféricos. A pesar de la dificultad que representa la obtención de muestras representativas en una zona determinada, se han unificado ciertos criterios para seleccionar un sitio que garantice la representatividad y disminuya la probabilidad de contaminación de las muestras. En primer lugar, deben de seleccionarse sitios en regiones libres de la influencia de fuentes potenciales locales de contaminación antropogénica. En caso de que se identifique una fuente local, es necesario que el sitio seleccionado se encuentre viento arriba de la fuente, o en su defecto, se debe verificar la dirección del viento durante los muestreos. Se debe seleccionar una ubicación específica en un espacio abierto, con terreno plano, a una altura mínima de 1.5 m y máxima de 10 m sobre el nivel del suelo.

III.3. Descripción de los sitios de muestreo.

Temascaltepec, se encuentra localizado a 1900 msnm, a 140 km de la ciudad de México y a 66 km de la ciudad de Toluca, en una cañada angosta, a 19° 02' 14" de latitud norte y a 100° 02' 47" de longitud oeste. El sitio de muestreo específico se ubicó a 1767.84 m snm (Figura III.1). Este sitio tiene un clima húmedo de acuerdo a la clasificación de Köppen (modificado por García, 1970) y es (A C w₀ x)^{*}. La vegetación existente incluye flora como pino, encino, fresno, oyamel, ceiba, ocote, guayaba, plátano, ciprés, eucalipto, aguacate, durazno, limón entre otros.

Rancho Viejo, es un área boscosa ubicada a 80 km de la ciudad de México, y a 30 km de la ciudad de Toluca, con una precipitación media anual de 1400 mm (Figura III.1). Rancho Viejo tiene un régimen térmico medio anual en el mes más caliente (abril) de 6.5 °C. Este sitio tiene un clima húmedo de acuerdo a su nivel de humedad y un clima semi-frío de acuerdo a su temperatura. El clima de este sitio de acuerdo a la clasificación de Köppen (modificado por García, 1970) es (C w₀ b'₁)^{*}. La vegetación prevaeciente son las coníferas, pino, fresno, oyamel, encino y comunidades vegetativas asociadas a vegetación de alta montaña como

musgos y líquenes, y algunas plantas herbáceas. Rancho Viejo se encuentra situado a 19° 06' de latitud norte y a 99° 55' de longitud oeste.

Cuetzalan, se encuentra localizado al noroeste del estado de Puebla, a 20° 05' 18" de latitud norte, y a 97° 34' 54" de longitud oeste (Figura III.1), a 1000 m sobre el nivel del mar. Este sitio muestra sólo un tipo de clima: semicálido-húmedo con lluvias a lo largo de todo el año, y una temperatura media anual de 18 °C. El mes más frío muestra temperaturas entre -3 y 18°C. El clima de este sitio de acuerdo con la clasificación de Köppen (modificado por García, 1970) es (C_m w^b bi^g)^{*}. Este municipio ha perdido casi la totalidad de sus áreas de bosque, sin embargo, aún conserva vegetación mesófila de montaña como algunas especies de liquidambar en la rivera del río Apulco, así como algunas comunidades de pino-encino al centro, sur y suroeste de la ciudad.

Monte Pío, es un pequeño pueblo localizado a 100 m de la costa del Golfo de México, a 50 m sobre el nivel del mar, a 18° 38' 34" de latitud norte, y a 95° 05' 50" de longitud oeste (Figura III.1). Tiene un clima cálido húmedo moderado, con una temperatura media anual de 24.6 °C, con lluvias en verano, y una precipitación promedio anual de 3216 mm. Este sitio tiene un clima húmedo de acuerdo a su nivel de humedad y un clima cálido de acuerdo a su temperatura. El clima de este sitio de acuerdo a la clasificación de Köppen (modificado por García, 1970) es (A m fi)^{*}. La vegetación prevaleciente incluye vegetación de dunas costeras y vegetación secundaria. Este sitio se encuentra localizado a 8 km de la Estación de Biología Tropical.

Estación de Biología Tropical "Los Tuxtlas", se encuentra localizada al sur del estado de Veracruz, dentro de la reserva ecológica de "Los Tuxtlas" (Figura III.1). Se encuentra ubicado a 300 m sobre el nivel del mar, a 18° 35' de latitud norte y a 95° 04' de longitud oeste. Tiene un clima húmedo de acuerdo a su nivel de humedad, y un clima cálido de acuerdo con su temperatura. Cuenta con una temperatura media anual de 23.3 °C, con lluvias en verano, y una precipitación media anual de 4419.8 mm. El clima de este sitio de acuerdo a la clasificación de Köppen (modificado por García, 1970) es (A c f_m)^{*}. La vegetación prevaleciente incluye vegetación de selva alta tropical perennifolia y vegetación secundaria. La selva tropical perennifolia incluye cedro, sombrerete, palo de agua, palma real, caucho, ojite, ojuela, marayo, y rabo lagarto, entre otras.

***Nota:**

AC: semicálido, con una temperatura media anual < a 22 °C, y la temperatura del mes más frío > a 18°C.

w₆: el más seco de los climas semicálidos con lluvias ocurriendo en verano, con un cociente $PT < 43.2$ (precipitación total anual, en mm, entre la temperatura media anual, en °C).

C w₆: el más seco de los climas moderados con lluvias en verano y un cociente $PT < 43.3$.

w: indica un porcentaje de lluvia invernal <5 con respecto de la lluvia anual.

b⁷: semifrío con verano fresco largo, con temperatura del mes más caliente entre 6.5 y 22 °C.

C_m w: templado húmedo con lluvias en verano, con una precipitación del mes más seco < 40 mm, con un porcentaje de lluvia invernal < 5 de la anual.

i: con poca oscilación entre 5 y 7 °C.

g: indica marcha de la temperatura tipo Ganges, se añade después de los símbolos anteriores si el mes más caliente del año es antes de junio.

f_m: con un porcentaje de lluvia invernal < 18 con respecto de la lluvia anual.

Amf: cálido húmedo con lluvias en verano, un porcentaje de lluvia invernal > 10.2, precipitación del mes más seco < 60 mm.

i: oscilación isotérmica < 5 °C.

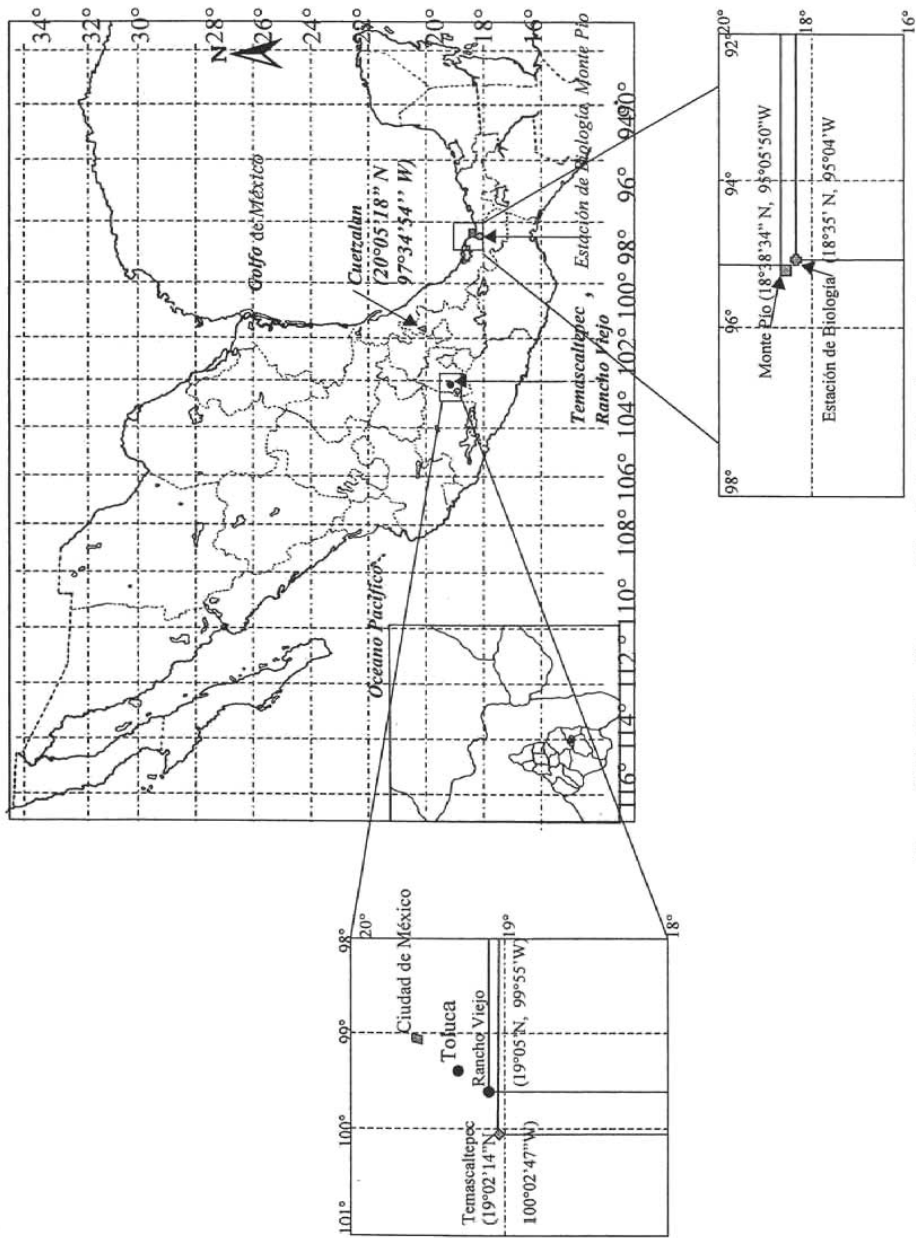


Figura III.1. Ubicación geográfica de los sitios de muestreo.

III.4 Antecedentes de Muestreo y Análisis de compuestos carbonilo.

Problemas comunes relacionados con el muestreo de carbonilos en aire

En general, los principales problemas con el muestreo de carbonilos en aire que pueden afectar la exactitud del método son:

1) Una colección incompleta de los compuestos carbonilo

En cartuchos de sílica gel impregnados con DNPH se ha demostrado la integridad de la muestra en carbonilos estables hasta por un mes almacenados bajo refrigeración y se ha demostrado que esta técnica proporciona una pre-concentración adecuada de los compuestos carbonilo durante el muestreo en rangos bajos de concentración en ppbv en aire ambiente. Sin embargo, la técnica de colección mediante burbujedores o impingers no es apropiada para estudios de campo prolongados o para el muestreo en sitios remotos cuando se requiere que las muestras sean almacenadas y transportadas a un laboratorio central para su análisis, pues los compuestos no son suficientemente preconcentrados, lo cual resulta en una colección incompleta de los mismos.

2) Pérdida de carbonilos por procesos físicos tales como adsorción ó reacción química y generación de carbonilos como artifacts (adiciones) de muestreo

Arnst y Tejada (1989) mostraron una interferencia dramática y negativa debida a ozono en la determinación de formaldehído, por lo que es necesario la colocación de un removedor pasivo de ozono. Slemr (1991) usó filtros de KI cristalino colocados antes de los cartuchos de sílica-gel para eliminar la interferencia por ozono, lo cual mostró una mejor eficiencia permitiendo velocidades de flujo de aire hasta de 3.5 l/min usando cartuchos largos con secciones de teflón de 10 cm de longitud, obteniéndose un límite de detección de aproximadamente 0.1 ppbv para una muestra de aire de 45 lts colectada en un tiempo de 13 minutos.

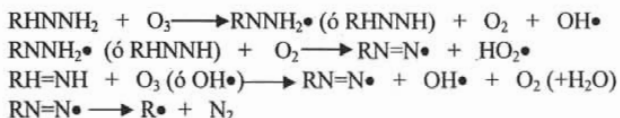
Beasley et al. (1980) recomendaron evitar el uso de botellas con tapas de baquelita, así como cualquier otro utensilio de este material usados para la determinación de formaldehído. Recomendaron también un acondicionamiento previo con DNPH para las botellas nuevas de vidrio, para evitar pérdidas por adsorción. Las botellas de polietileno por su parte, no exhiben este efecto negativo, sin embargo ocasionan la formación de artifacts en la señal de formaldehído lo cual de acuerdo con Lowe et al. (1981) puede ser originado por el polietileno o bien por difusión a través del plástico.

3) Formación de interferencias

En muestras de aire, los compuestos potenciales que interfieren para la determinación de los compuestos carbonilo incluyen a: O_3 , NO_2 y SO_2 . La interferencia de NO_2 y SO_2 para el muestreo de carbonilos mediante el uso de cartuchos impregnados con DNPH es nula (Lipari y Swarin, 1985; Vararamurthy et al. 1992). Por su parte el efecto por ozono puede presentarse de tres maneras: 1) formación de carbonilos como artifacts a partir de la reacción con los sustratos de muestreo, 2) degradación de las DNPH hidrazonas y 3) formación de otros compuestos interferentes (Atkinson y Carter en 1984 encontraron que una cadena de reacciones de radicales libres puede iniciarse cuando el ozono reacciona con las hidrazinas

ya sea mediante la adición a un nitrógeno, o bien por la abstracción de un hidrógeno a partir del enlace débil N-H).

La ruta preferida para la abstracción del átomo de hidrógeno es el mecanismo propuesto por Atkinson y Carter:



4) Blancos variables, como resultado de la contaminación del reagente o del sistema de muestreo.

En los métodos basados en DNPH, los límites de detección para diferentes compuestos carbonilo se encuentran limitados por el límite de detección analítico (el límite más bajo confiable) o por el nivel del blanco. Para la mayoría de los compuestos carbonilo (formaldehído, acetaldehído y acetona), los niveles de blancos determinan el límite de detección. Es difícil eliminar los blancos de carbonilos completamente, pero pueden ser minimizados para permitir una detección a nivel de ppt. Lo anterior es posible mediante el uso de DNPH de extrema pureza (usualmente se recrystaliza dos veces con acetonitrilo), la purificación de la solución, evitando el contacto con el aire y con la luz del reactivo preparado y usando solventes de alta pureza.

Métodos de colección de carbonilos

Existen diferentes métodos de colección de carbonilos, a continuación se mencionan algunas de las más conocidas:

- **Burbujeadores (impingers).**- Esta técnica se basa en derivatización mediante dinitrofenil-hidrazina (DNPH) y han sido ampliamente usados en muchos estudios para determinar carbonilos atmosféricos. Sin embargo, ésta técnica no es apropiada para estudios de campo prolongados o para el muestreo en sitios remotos cuando se requiere que las muestras sean almacenadas y transportadas a un laboratorio central para su análisis (Arnst y Tejada, 1989). Las técnicas de colección basadas en sorbente sólidos (como la utilizada en el presente estudio) proporcionan una mayor sensibilidad debido a que los derivados usualmente son pre-concentrados a un mayor grado en la muestra. Por esta razón, los sorbentes sólidos impregnados con DNPH son una alternativa conveniente con respecto al muestreo con burbujeadores.
- **Sorbentes sólidos.**- Un gran número de sorbentes sólidos, tanto comerciales como desarrollados en laboratorio han sido usados para la colección de carbonilos. Entre ellos se cuentan los siguientes: lecho o perlas de vidrio, filtros de fibra de vidrio, silica-gel, chromosorb P, Florisil, Carboxack B, XAD-2 y sílica C₁₈. De entre estos, los que han destacado por su amplio uso en la colección de carbonilos se encuentran los cartuchos de silica-gel, recubiertos con DNPH, sin embargo se han encontrado al ozono como interferencia (Arnst y Tejada, 1989). Ellos propusieron la incorporación al sistema de muestreo de un removedor pasivo de ozono, el cual consiste en un serpentín o tubo de cobre empacado con KI cristalino colocado antes de los cartuchos de silica-gel, el cual ha mostrado altas eficiencias de muestreo, permitiendo velocidades de flujo de aire hasta de 3.5 l/min. Se han comparado ambas técnicas de muestreo (burbujeadores y cartuchos empacados con sorbentes sólidos) y se han encontrado discrepancias entre

ellas con respecto a aldehídos olefinicos tales como la acroleína y el crotonaldehído, pero en especies estables tales como formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, benzaldehído y acetona se han encontrado buenas correlaciones entre ambos métodos.

- El uso de despojadores (denuders) como dispositivos de muestreo de carbonilos permite mayores velocidades de flujo de muestreo sin pérdida de eficiencia y se minimizan las posibles reacciones de aldehídos, DNPH y sus derivados con el sorbente mediante el uso de vidrio como soporte para el reagente (Possanzini et al. 1987). Las eficiencias de colección de despojadores para aldehídos C2 y C3 son menores que para formaldehído, lo cual puede deberse a las diferencias en solubilidades. Así, para el formaldehído, la eficiencia de colección es del 100% a 1lt/min y de 90% para acetaldehído y propionaldehído a 2lts/min. Al comparar los despojadores con los cartuchos impregnados se observa una degradación parcial de acroleína y otros aldehídos olefinicos sobre los cartuchos, sin embargo, esta degradación la cual consiste en la presencia de dos derivados de cada aldehído, no causa dificultades analíticas.

Métodos usados para el análisis de muestras de carbonilos en aire.

Los métodos mediante cromatografía de gases no han sido aceptados ampliamente debido a la baja volatilidad de los derivados hidrazonas, la insensibilidad relativa del detector de ionización de flama común y a la formación de picos dobles (isómeros syn y anti) para algunos derivados, lo cual puede dificultar la identificación y cuantificación de los compuestos en muestras complejas (Selim, 1977; Kalio et al. 1972; Hoshika y Takata, 1976; Johnson et al. 1981). En contraste a los métodos de cromatografía de gases, la separación de hidrazonas por cromatografía líquida combinada con la detección UV se ha convertido en el método más popular para la determinación de carbonilos en muestras de aire. Usualmente la separación de las hidrazonas se ha logrado en columnas C18 fase reversa (4.6 mm d.i. y 150 mm de longitud) usando una elución isocrática o de gradiente y una combinación apropiada de solventes (agua-acetonitrilo). Un problema común ha sido la co-elución o pobre resolución de ciertas combinaciones de compuestos incluyendo a la acroleína, la acetona, propionaldehído y furfural; y del isobutiraldehído, n-butiraldehído y 2-butanona; así como para el iso-valeraldehído y 2-metil-butiraldehído. Smith et al. (1989) mostraron que mediante el uso de gradiente ternario, usando una combinación de solventes agua-metanol-acetonitrilo se obtenía una muy buena separación de los carbonilos C3, acroleína y acetona, así como el butanal y los isómeros de 2-butanona.

III.5. Sistema de colección.

El sistema de colección consta de dos partes, la parte instrumental que básicamente la constituye la bomba y las conexiones necesarias para la succión del aire; y el dispositivo de colección, que constituye el medio en el cual se hace la colección de los compuestos; cartuchos impregnados con Dinitro-fenil-hidrazina (DNPH). Adicionalmente se usa un medio de remoción de ozono para evitar degradación, el cual consiste en un serpentín de cobre impregnado con una solución acuosa de KI al 10%.

Instrumental.

En todas las campañas de muestreo, se utilizaron bombas de vacío marca GAST libres de aceite. Dichas bombas de vacío succionan el aire del sitio y lo hacen pasar a través del sistema de colección a un flujo controlado de 1 lt/min.

Dispositivo de colección.

Las muestras se colectaron de acuerdo al método certificado por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA), método TO-11A. Los muestreos se realizaron en un periodo comprendido entre 2002 y 2003, en diferentes meses de cada año. Para la colección de muestras in situ se utilizaron cartuchos de Silica-gel marca Sep-pak DNPH de la compañía Waters (García, 2002), cuyo esquema se muestra en la figura III.2.

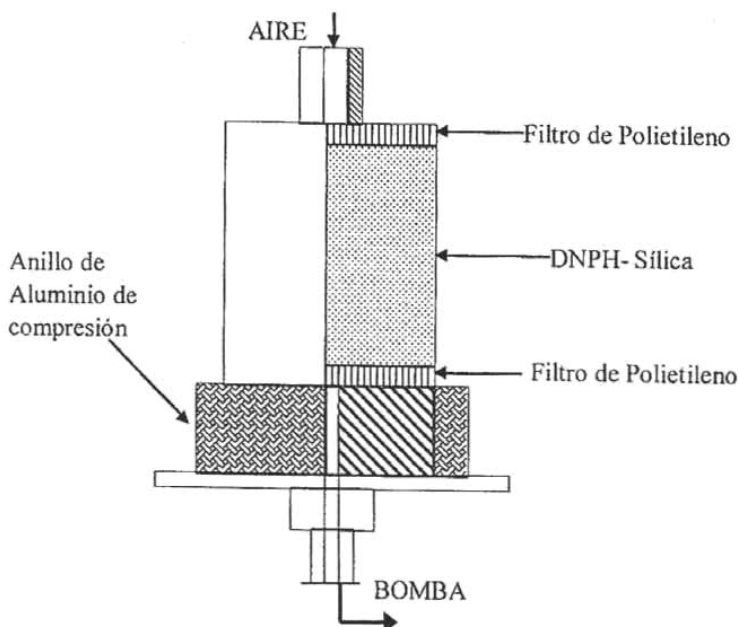
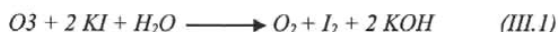


Figura III.2. Cartuchos de Silica-gel Sep-Pak impregnados con DNPH, utilizados en el muestreo de carbonilos.

Con el fin de evitar las interferencias con el ozono (O_3) y la degradación de los derivados de hidrazona, durante la colección de los carbonilos, se colocó un tubo en espiral de cobre, impregnado internamente con una solución acuosa de yoduro de potasio (KI) al 10%. Así, al reaccionar el ozono con el KI se evita la degradación de los derivados de hidrazona mediante la siguiente reacción:



Así el sistema completo para la colección de carbonilos incluyendo la bomba y el dispositivo de colección se muestra en la Figura III.3. Cabe señalar que el medidor de flujo calibrado únicamente se conecta para verificar que el flujo se mantenga constante durante el muestreo (al inicio, durante y al final del muestreo).

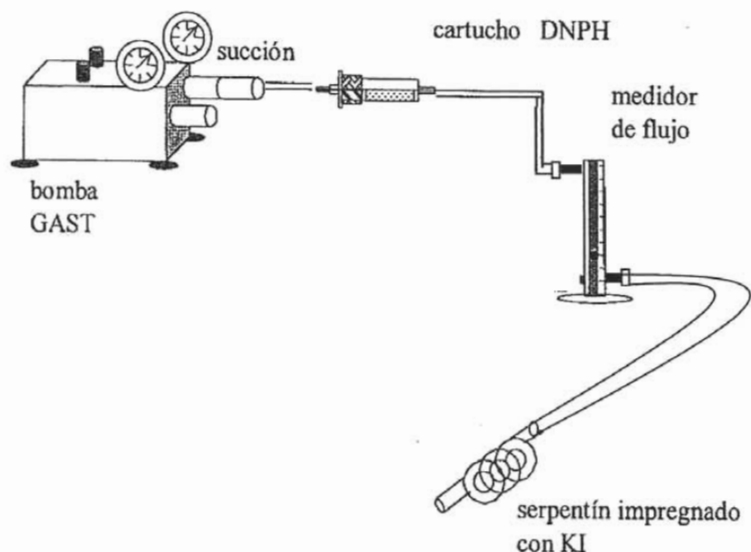


Figura III.3. Sistema de colección de carbonilos en aire.

III.6. Muestreo.

Se muestrearon carbonilos C1-C4 en los cinco sitios mencionados en los años 2002 y 2003 de acuerdo al protocolo mostrado en la Tabla III.1. Se realizaron dos muestreos simultáneos en Rancho Viejo y en Temascaltepec. Se llevó a cabo un muestreo en Cuetzalan, en la sierra de Puebla, y finalmente, un muestreo simultáneo en Monte Pío, y en las instalaciones de la Estación de Biología Tropical de la UNAM en "Los Tuxtlas".

Se realizaron mediciones para formaldehído, acetaldehído, acetona, propionaldehído y butiraldehído, sin embargo, sólo se consideraron los primeros tres carbonilos, puesto que los últimos dos mostraron siempre concentraciones por debajo o cerca del límite de detección. Las muestras se colectaron con cartuchos de silica-gel Sep-pak (Waters, Miliford) impregnados con DNPH (Dinitro-fenil-hidrazina). El muestreo consistió en hacer pasar aire mediante una bomba de vacío a través del cartucho a un flujo de 1 l/min, corriente abajo del cartucho se conectó un medidor de flujo calibrado para verificar los flujos a lo largo del muestreo (el cual se conecta sólo durante la verificación de los flujos). Adicionalmente, se conectó un removedor de ozono corriente arriba del cartucho, consistente en un serpentín de cobre impregnado con una solución acuosa de KI al 10%, para evitar la degradación de los derivados hidrazona. Cada cartucho fue sellado con tapones de teflón inmediatamente después del muestreo. La preservación de las muestras consiste en envolver los cartuchos de DNPH perfectamente sellados en papel aluminio (para evitar la descomposición por la acción de la luz) y se almacenaron en refrigeración a una temperatura $\leq 4^{\circ}\text{C}$ hasta su posterior análisis, al cabo de no más de una semana después del muestreo.

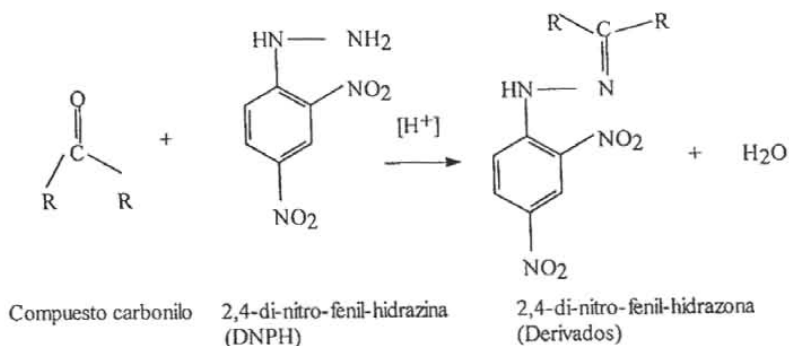
Se debe contar con información sobre la meteorología regional prevalectante en el momento del muestreo. En cada muestreo se registraron datos de temperatura, presión barométrica, se verificó el flujo, así como también se hicieron observaciones sobre precipitación y las características de cobertura del cielo (nublado, despejado, soleado, etc) en el momento de la colección. La dirección y velocidad del viento constituyen factores importantes que determinan la composición de una masa de aire en particular, de este modo, dependiendo de la dirección del viento, se tiene la influencia de fuentes locales y regionales. Desgraciadamente, por tratarse de sitios rurales no fue posible contar con una estación meteorológica cercana a los sitios de muestreo para obtener datos meteorológicos de superficie, ni tampoco se tuvo acceso a datos de altura (radiosondeos), sin embargo, se realizaron observaciones a escala local usando una brújula para determinar la dirección del viento, y se obtuvieron datos de las estaciones meteorológicas más cercanas a los sitios de muestreo durante los periodos de muestreo. Adicionalmente, se decidió determinar las trayectorias 24 horas hacia atrás y a diferentes altitudes (dependiendo de la topografía de los sitios) del movimiento de las masas de aire en los sitios de muestreo para tener una mejor idea del origen de los vientos mediante la aplicación del modelo HYSPLIT (Hybrid Single-particle Lagrangian Integrated Trajectory Model) versión 4.0 (<http://www.arl.noaa.gov/ready.html>). Los mapas de trayectoria del modelo HYSPLIT muestran una vista aérea de la ruta que toma una parcela de aire, así como también, una vista vertical de su movimiento a diferentes altitudes. El modelo HYSPLIT dispone de un archivo de datos de re-análisis (de los años de 1948 hasta la fecha) en formato ARL a través del programa READY (Real-Time Environment Applications and Display sYstem). De este modo, los datos de vientos superficiales fueron analizados para cada día de cada uno de los muestreos con el fin de identificar las posibles fuentes de influencia antropogénica.

TABLA III.1.
Protocolo de muestreo.

SITIO	Intervalo de muestreo	Periodo de muestreo
Temascaltepec (TEM-1)	19:00 h a 07:00 h; 07:00 h a 11:00 h; 11:00 h a 19:00 h;	12-18 /05/ 2002
Rancho Viejo (RV-1)	19:00 h a 07:00 h; 07:00 h a 11:00 h; 11:00 h a 19:00 h;	12-18 /05/ 2002
Temascaltepec (TEM-2)	19:00 h a 07:00 h; 07:00 h a 11:00 h; 11:00 h a 19:00 h;	21-28 /07/ 2002
Rancho Viejo (RV-2)	19:00 h a 07:00 h; 07:00 h a 11:00 h; 11:00 h a 19:00 h;	21-28 /07/ 2002
Cuetzalan (CUE)	07:00 h a 19:00 h; 19:00 h a 07:00 h;	23-27 /09/ 2002
Monte Pío (MP)	19:00 h a 07:00 h; 07:00 h a 11:00 h; 11:00 h a 19:00 h;	3-8 /03/2003
Estación de Biología (BS)	19:00 h a 07:00 h; 07:00 h a 11:00 h; 11:00 ha 19:00 h	3-8 /03/2003

III.7. Método analítico.

Durante el muestreo, los compuestos carbonilos colectados en los cartuchos Sep-pak DNPH reaccionan con la 2,4-dinitro-fenil-hidrazina (2,4-DNPH) con lo cual se lleva a cabo la derivación de los carbonilos mediante la siguiente adición nucleofílica, dando lugar a la eliminación de agua y a la formación de las 2,4-dinitro-fenil-hidrazonas:



Principio de operación:

Las 2,4-dinitro-fenil-hidrazonas formadas fueron eluidas con 10 ml de acetonitrilo, y el eluato consistente en 20 μl fue analizado mediante cromatografía líquida de alto desempeño (HPLC). El sistema analítico consistió de un instrumento GBC equipado con una bomba isocrática (LC-1150) y un detector UV-VIS GBC (LC-1200). La separación se llevo a cabo con una columna analítica fase reversa Phenomenex ODS3 (5 μm x 250 mm x 4.60 mm). Los derivados se detectaron a 360 nm. La fase móvil consistió en 55% de acetonitrilo y 45% de agua (55 ACN : 45 H₂O), fluyendo a 1 ml/min. Los detalles de esta método son descritos por Báez et al (2001, 2003).

La inserción de la muestra o un estándar se realiza mediante una válvula de inyector de micromuestreo. La muestras son disueltas, de ser posible en la fase móvil (agua-acetonitrilo) para evitar un pico innecesario de solvente. El loop o circuito de la muestra calibrado se llena con una solución de muestra por medio de una jeringa ordinaria. La rotación del rotor de la válvula posiciona el loop con la muestra dentro de la corriente de la fase móvil, con una inyección subsecuente de la muestra dentro de la parte superior de la columna sin una interrupción importante de flujo. Los loop de muestra de volúmenes diferentes son intercambiables; el volumen de un loop es usualmente de 10-20 μl . La fase móvil debe ser entregada a la columna mediante una bomba, los solventes deben ser de-gasificados completamente antes de su introducción al sistema. Para la separación se usa una columna analítica para HPLC fase reversa, en donde los carbonilos son identificados con base al tiempo de retención. Fase inversa significa que la polaridad de la fase estacionaria es menor que la de la fase móvil, lo cual sucede en el caso de fases enlazadas tipo hidrocarburo y fases móviles polares. En esta técnica (Snyder y Kirkland, 1974), los solutos son eluidos en orden de polaridad, con la fase inversa, el más polar eluye primero, y con la fase normal, el menos polar eluye primero. Se pueden cambiar los tiempos de retención de los solutos cambiando la

polaridad de la fase estacionaria (o más fácilmente) la de la fase móvil. La detección se realiza mediante un detector UV-VIS, el cual consiste en un espectrofotómetro ultravioleta-luz visible. Este tipo de detector usa una fuente de luz que emite intensidad de luz máxima a una o varias longitudes de onda discretas que son aisladas mediante filtros apropiados. Este detector ofrece un mínimo de ruido. Usando una lámpara de mercurio de mediana presión, se pueden seleccionar longitudes de onda de 254, 280, 313, 334, y 365 nm, mediante el uso de filtros de interferencia de pase de bandas angostas. La operación en la luz visible se logra usando una lámpara de yoduro de cuarzo y filtros de interferencia apropiados.

Los límites de detección se calcularon basándose en el contenido de fondo de los cartuchos DNPH en blancos de laboratorio para cada uno de los carbonilos determinados en este estudio. Así, se establecieron los límites de detección (LD) como 3 veces la desviación estándar de los blancos, y 10 veces la desviación estándar de los blancos para los límites de cuantificación (LC). Se determinaron los límites de detección y de cuantificación basándose en el volumen de aire muestreado y tiempo de muestreo. Los resultados obtenidos para formaldehído, acetaldehído y acetona para cada volumen y tiempo de muestreo son mostrados en las tablas III.2 y III.3. Los límites de detección para los derivados de propionaldehído y butiraldehído fueron de 17 y 11 $\mu\text{g l}^{-1}$, respectivamente, lo cual corresponde a 0.26 y 0.17 $\mu\text{g m}^{-3}$ para un volumen de muestra de 120 l a condiciones STP. Los niveles de carbonilos en los cartuchos control de campo fueron similares a los contenidos en los cartuchos blanco de laboratorio. Se corrigieron las concentraciones ambiente de carbonilos para cartuchos blanco de campo.

TABLA III.2. Límites de detección para formaldehído, acetaldehído y acetona.

Muestra de aire	CH ₂ O	CH ₃ CHO	CH ₃ COCH ₃
720 l	0.08 ppbv	0.14 ppbv	0.33 ppbv
(12 h)	0.09 $\mu\text{g m}^{-3}$	0.25 $\mu\text{g m}^{-3}$	0.78 $\mu\text{g m}^{-3}$
240 l	0.24 ppbv	0.43 ppbv	0.99 ppbv
(4 h)	0.29 $\mu\text{g m}^{-3}$	0.77 $\mu\text{g m}^{-3}$	2.34 $\mu\text{g m}^{-3}$
480 l	0.12 ppbv	0.21 ppbv	0.49 ppbv
(8 h)	0.14 $\mu\text{g m}^{-3}$	0.37 $\mu\text{g m}^{-3}$	1.16 $\mu\text{g m}^{-3}$

TABLA III.3. Límites de cuantificación para formaldehído, acetaldehído y acetona.

Muestra de aire	CH ₂ O	CH ₃ CHO	CH ₃ COCH ₃
720 l	0.27 ppbv	0.47 ppbv	1.10 ppbv
(12 h)	0.33 $\mu\text{g m}^{-3}$	0.84 $\mu\text{g m}^{-3}$	2.60 $\mu\text{g m}^{-3}$
240 l	0.804 ppbv	1.42 ppbv	3.29 ppbv
(4 h)	0.98 $\mu\text{g m}^{-3}$	2.55 $\mu\text{g m}^{-3}$	7.80 $\mu\text{g m}^{-3}$
480 l	0.40 ppbv	0.71 ppbv	1.65 ppbv
(8 h)	0.49 $\mu\text{g m}^{-3}$	1.27 $\mu\text{g m}^{-3}$	3.91 $\mu\text{g m}^{-3}$

III.8. Validación de las muestras y del método analítico.

Para validar en campo las muestras colectadas se tomaron en cuenta los siguientes criterios:

- Se analizaron cartuchos blanco de campo para determinar los niveles de fondo de los carbonilos. Los niveles de carbonilos en los cartuchos control de campo fueron similares a los contenidos en los cartuchos blanco de laboratorio. Se corrigieron las concentraciones ambiente de carbonilos para cartuchos blanco de campo.
- verificación de los flujos (no permitiéndose variaciones en el flujo de muestreo mayores a un 10%)
- tiempo de muestreo (se verificó que la bomba operara durante el periodo completo de muestreo y en caso de haber interrupción de energía eléctrica se registró la hora de suspensión y la hora en que se reanudó la operación de la bomba)
- verificación de la presión de succión de la bomba (al inicio, durante y al final del muestreo)

La eficiencia de colección fue determinada conectando dos cartuchos en serie, en base a esto, se obtuvieron valores > 95% para todos los carbonilos. El volumen de saturación (breakthrough volume) es de 500 ppbv (considerando las concentraciones combinadas de todos los carbonilos) cuando se muestrean 20 litros de aire.

La precisión del método se determinó a partir de los resultados obtenidos de 4 dispositivos de muestreo co-localizados y simultáneamente operados en 6 ocasiones. Obteniéndose valores de % R.S.D. de 0.3 a 12.1%.

Para validar el método analítico, se determinó la linealidad para cada uno de los carbonilos medidos, el coeficiente de variación (CV), así como la exactitud del método.

Linealidad:

Formaldehído: $R^2 = 0.999956$

Acetaldehído: $R^2 = 0.999894$

Acetona: $R^2 = 0.999902$

Propionaldehído: $R^2 = 0.997007$

Butiraldehído: $R^2 = 0.990911$

CV (Coeficiente de Variación):

Formaldehído: 3.8037%

Acetaldehído: 3.5878%

Acetona: 2.7312%

Propionaldehído: 3.2733%

Butiraldehído: 8.6978%

Rango de concentración de la curva de calibración:

Formaldehído: 1-3 ppm

Acetaldehído: 1-3 ppm

Acetona: 1-3 ppm

Propionaldehído: 0.2-0.6 ppm

Butiraldehído: 0.2-0.6 ppm

La repetibilidad se evaluó en base al análisis de 7 curvas de calibración duplicadas, mostrando valores de R.S.D. de 11.54% para formaldehído, 12.17% para acetaldehído, y 9.16% para acetona.

III.9. METEOROLOGÍA.

III.9.1. Datos meteorológicos de Observatorio.

Debido a que durante los periodos de muestreo no se contó con la disponibilidad de una estación meteorológica portátil y a que además, los sitios de muestreo del presente estudio se encuentran ubicados en ambientes rurales, no fue posible contar con una estación meteorológica in situ, motivo por el cual no se realizaron mediciones de velocidad y dirección del viento. Sin embargo, en cada uno de los sitios muestreados se registraron observaciones de la dirección del viento mediante el auxilio de una brújula y se obtuvieron datos de las estaciones meteorológicas más cercanas a los sitios de muestreo durante los periodos contemplados en el estudio. Para Temascaltepec y Rancho Viejo, ambos en el estado de México, se obtuvieron datos de los observatorios ubicados en Toluca y en la Ciudad de México, para Cuetzalan se obtuvieron datos de los observatorios de las Ciudades de Puebla y Tampico, y para La Estación de Biología y Monte Pío, ambos ubicados en la región de "Los Tuxtlas" en el estado de Veracruz, se obtuvieron datos de los observatorios de las ciudades de Veracruz y Coatzacoalcos.

Adicionalmente se decidió determinar las trayectorias 24 horas hacia atrás y a diferentes altitudes del movimiento de las masas de aire en los sitios de muestreo para tener una idea del origen de los vientos mediante la aplicación del modelo de trayectoria conocido como HYSPLIT de la NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration).

III.9.2. Uso de Trayectorias para la interpretación de mediciones de química atmosférica

Una trayectoria constituye un estimado de la ruta de transporte de una parcela de aire infinitamente pequeña. Esta trayectoria por si misma es un estimado de la línea central de una masa de aire que por advección está sujeta a dispersión horizontal y vertical. Por tanto, una trayectoria constituye un estimado del movimiento medio de una nube de material difundiéndose (Kahl, 1993). Esta debería interpretarse como una trayectoria general de una masa de aire en vez de una conexión directa entre una región fuente y un receptor viento abajo.

La exactitud de las trayectorias está limitada a la representatividad espacial y temporal de los datos meteorológicos sobre los cuales se basan los cálculos. Así, por ejemplo en regiones con datos dispersos como el Ártico, esta limitación es sustancial. Kahl et al. (1989) compararon tres modelos de trayectoria comúnmente usados en estudios de química atmosférica y concluyó que su utilidad está limitada a la identificación de regiones fuente distantes (5 días viento arriba) con resoluciones horizontales de aproximadamente 1000 km. Mientras que en algunos casos esta incertidumbre puede ser inaceptable, las trayectorias sin embargo, pueden constituirse en herramientas útiles para estimar la trayectoria general de la advección de una masa de aire. Kahl (1993) estableció que existen incertidumbres asociadas con la poca representatividad de una trayectoria simple en un escenario complejo climático y sugiere algunas guías para el uso e interpretación de las trayectorias, las cuales se mencionan a continuación:

- 1) Se recomienda inspeccionar niveles verticales múltiples para evaluar el mezclado vertical del viento. La presencia de un fuerte mezclado implica un escenario meteorológico complicado el cual no puede ser descrito de manera adecuada por una trayectoria simple.
- 2) Se recomienda calcular las trayectorias a intervalos regulares de una malla en los alrededores de la locación de interés.

De acuerdo con Kahl et al. (1986) la incertidumbre en los cálculos de trayectorias puede reducirse mejorando la resolución de los datos meteorológicos sobre los cuales se basan los cálculos y un aumento en la resolución espacial de los datos produce una mayor mejora en exactitud que un aumento en la resolución temporal de los datos. Sin embargo, las base de datos de mediciones meteorológicas tanto a escala regional como global son desafortunadamente pequeñas y el alimentar al modelo una base de datos en particular con datos observados implica realizar interpolaciones temporales y espaciales a través de técnicas dinámicas, para lo cual este modelo en particular no ha sido probado aún.

III.9.3. Descripción del Modelo de Trayectoria utilizado.

Se utilizó un modelo para el cálculo de las trayectorias de las masas de aire 24 horas hacia atrás con el propósito de determinar el probable origen de una masa de aire en particular. El modelo utilizado constituye uno de los productos ofrecido por la NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) y lleva por nombre HYSPLIT (Hybrid-Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory), el cual funciona a través de la página web (<http://www.arl.noaa.gov/readyhtml>) mediante el sistema READY (Realtime Environmental Applications and Display sYstem), aunque también ofrece la opción de instalarlo en una PC y trabajar desde ella. Este modelo está diseñado para poder llevar a cabo simulaciones referentes al transporte atmosférico (vientos) y dispersión de contaminantes (difusión, sedimentación, precipitación). El método de cálculo del modelo constituye un híbrido entre el método Lagrangiano usado para cálculo de transporte y el método Euleriano usado para cálculos de dispersión. En el apéndice B se describen a detalle las características y ecuaciones consideradas en el modelo para el cálculo de transporte y dispersión.

Existen tres productos asociados con el modelo HYSPLIT: Trayectorias de partículas de aire, Concentraciones de aire y Deposition total.

Para nuestros fines, el producto de interés lo constituyen las trayectorias de partículas de aire, las cuales constituyen herramientas de diagnóstico comúnmente usadas para evaluar el flujo de contaminantes a través de la atmósfera. Una trayectoria simple a partir de un punto de origen (fuente) representa la trayectoria de flujo de una partícula simple desde dicho punto. Las trayectorias de un conjunto de partículas determinan la pluma del contaminante con partículas individuales dispersándose tanto horizontal como verticalmente a través del tiempo conforme se mueven a lo largo de su trayectoria. Es importante señalar que una trayectoria simple no puede reflejar adecuadamente la historia espacial o a lo largo del tiempo de la dispersión completa de una pluma. Sin embargo, calculando algunas trayectorias a diferentes altitudes, se puede lograr una mejor indicación del flujo y dispersión de la pluma.

El modelo puede correrse de manera interactiva en la web mediante el sistema READY o bien se pueden descargar el código ejecutable y los datos meteorológicos en una PC. La versión web presenta algunas limitaciones para evitar saturación del servidor y la versión para PC está completa sin ninguna restricción computacional, excepto que el usuario debe cargar el archivo de entrada de datos meteorológicos en un formato apropiado para HYSPLIT.

El modelo puede calcular trayectorias hacia atrás o hacia delante a lo largo del tiempo y presenta opciones para cálculo de trayectorias isentrópicas, isosigma e isobáricas. Así mismo, tiene ligas a los servidores de datos meteorológicos de ARL y NCEP, integra y decodifica datos para ETA, GFS y ECMWF, permite acceder a archivos de modelos de pronóstico como NCAR/NCEP e incluye aplicaciones adicionales para convertir datos en MM5, RAMS y COAMPS. En el apéndice B se muestran las ecuaciones principales utilizadas por el modelo.

III.9.3.1 Datos meteorológicos utilizados por el modelo

Los campos de datos meteorológicos utilizados por el modelo constituyen datos de salida de modelos de pronóstico o pueden ser creados a partir de rutinas en lenguaje Fortran que convierten los datos al formato adecuado para HYSPLIT. Estos archivos de datos pueden ser solicitados al Centro Nacional de Datos Climáticos de la NOAA, los cuales pueden incluir archivos a escala regional (EDAS) y a escala global (FNL). Todos los archivos de datos deben ser compatibles con el servidor ARL, por lo que tienen que ser empacados en un formato especial. Existen aplicaciones en la versión para PC de HYSPLIT para convertir los archivos de datos al formato empacado ARL, pero todas ellas están desarrolladas para convertir únicamente los archivos de salida de modelos de pronóstico ó a partir de observaciones interpoladas en una malla, lo cual resulta una tarea bastante complicada, debido a que no es posible utilizar técnicas de interpolación simple.

El archivo de datos de ARL disponible en la web, debido a limitaciones de espacio únicamente contiene datos de salida del Sistema Global de Análisis de Datos (GDAS) cubriendo ambos hemisferios del globo y el Sistema de Análisis de Datos (ETA) el cual cubre una gran parte de Norteamérica. Ambos archivos de datos se encuentran disponibles desde 1997. Los archivos de datos provenientes de GDAS se les llama FNL y a los provenientes de ETA se conocen como archivos EDAS. Los archivos EDAS (determinados cada 3 horas) tienen una resolución espacial hasta el año 2003 de 80 km y a partir del año 2004, dicha resolución fue mejorada a 40 km, mientras que los archivos FNL (determinados cada 6 horas) son guardados a una resolución espacial de 191 km sobre una proyección hemisférica. Existen además otras fuentes de datos tales como NGM el cual cubre la región continental de Estados Unidos hasta 1998 con una resolución espacial de 180 km y los datos provenientes de REANALYSIS cubren todo el globo desde 1948 hasta la fecha con una resolución horizontal de aproximadamente 2.5 grados de latitud. Para una descripción más detallada de este tipo de archivos de datos meteorológicos se recomienda consultar la página web : <http://www.arl.noaa.gov/ss/transport/archives.html>

III.9.3.2 Algunas consideraciones al modelo

- Los archivos usados por HYSPLIT se encuentran en una malla a cuatro dimensiones (x, y, z, t) y constituyen archivos de salida de modelos meteorológicos cuya resolución varía de acuerdo al modelo en particular y a los niveles de presión estándar (1000, 925, 850 hPa) a intervalos de 25 hPa para los modelos regionales.
- No existe un programa que permita alimentar en el formato requerido datos superficiales observados al modelo HYSPLIT. El modelo requiere campos en malla a cuatro dimensiones (x, y, z, t) de las variables meteorológicas, por lo que se requiere de interpolación de datos superficiales y las técnicas más simples de interpolación no son las más apropiadas para resolver este problema. Esto significa hacer una serie de suposiciones, y éste método no ha sido probado aún por los creadores del modelo.

- Debido a que los datos meteorológicos son muestreados en puntos seleccionados de una malla, los efectos de rugosidad del terreno tienden a ser suavizados o subestimados, por lo que para el caso de valles y montañas, el modelo tiende a aplanar dichas superficies. Por tanto, cuando se quiere iniciar una trayectoria en lo alto de una montaña el modelo meteorológico tiende a ver a la montaña a la mitad de la altura que mide en realidad. La opción consiste en considerar la presión superficial y la presión media al nivel del mar en la locación de inicio y estimar la altura por encima del nivel del mar del terreno en la locación, lo cual es posible lograr mediante el programa "Vertical Sounding" disponible en la web en el sistema READY. Se recomienda también correr dos trayectorias, una a la altura real de la estación de estudio y otra a una locación lo suficientemente lejos de la altura real del terreno al nivel del mar, si ambas trayectorias son parecidas, se podrá tener una mayor confianza en los resultados. En un terreno muy complejo el modelo probablemente no es muy exacto a menos que el flujo del viento sea controlado por condiciones sinópticas a gran escala (vientos fuertes).
- Si lo que se pretende buscar es el origen del aire cerca de la superficie, entonces la trayectoria se debe iniciar a 10 m, pero si lo que se pretende es hallar el origen del aire que contribuye por ejemplo a una lluvia ácida, entonces se debe seleccionar una altura cercana o por encima de la base de la nube. Generalmente se seleccionan 3 diferentes niveles de altura cercanas a la altura de interés para obtener una mejor idea del comportamiento de los vientos.
- Los cálculos de trayectorias únicamente calculan advección a partir de las componentes u , v y w , del viento. No se considera ningún otro efecto termodinámico independiente. Si se desea ver la influencia de la estratificación térmica entonces se debe correr la versión del modelo que incluye cálculos de concentración.
- Todos los datos meteorológicos usados en el modelo no son lo suficientemente finos como para distinguir 2 locaciones diferentes en una misma ciudad. El archivo de datos que tiene mejor resolución es el archivo EDAS, con una resolución horizontal de aproximadamente 80 km y a partir de enero de 2004 a una resolución mejorada de 40 km, sin embargo, este archivo de datos no es a escala global, únicamente aplica para territorio estadounidense.

III.9.3.3. Restricciones del modelo e incertidumbres asociadas al mismo

- Sobre el intervalo del tiempo de integración hay un error numérico acumulado. Este puede reducirse disminuyendo el paso del tiempo de integración, no obstante que el paso de tiempo real proporciona un nivel aceptable de precisión (aproximadamente 1% por día) considerando el número de usuarios y su aplicación típica. Un aspecto interesante de la integración de una trayectoria es que conforme el error se acumula y la trayectoria se mueve a lo largo de los puntos adyacentes de la malla, el error puede incrementarse rápidamente. La incertidumbre numérica del cálculo es la mitad de la distancia entre el punto de retorno y el punto de inicio cuando se corren trayectorias hacia adelante a partir de una locación dada sobre una trayectoria hacia atrás previamente calculada.
- La exactitud del cálculo puede ser de hasta 5% por día debido a que el cálculo de la trayectoria es una integración que usa puntos de datos discretos arreglados en espacio y tiempo sobre en una malla para representar una función continua. La exactitud depende

de las características del flujo y su velocidad a través del dominio con respecto al número de puntos en la malla que representen tales características. Datos bastante dispersos en espacio y tiempo adicionan una mayor incertidumbre al cálculo.

- El error es causado por un componente físico y un componente numérico. A partir de la literatura, es posible estimar un error total de un 15 a un 30% de la distancia del recorrido de la trayectoria. La componente física del error está relacionada con la manera en la cual los campos numéricos estiman el campo de flujo real. No existe manera de comprobar esto sin una verificación independiente de los datos. La componente numérica del error está compuesta del error de integración y de un error debido a la resolución de los datos al tratar de representar una función continua (el campo de flujo atmosférico) con datos en malla a una resolución limitada en espacio y en tiempo.
- El error de integración puede estimarse calculando una trayectoria hacia atrás a partir del punto final de una trayectoria hacia delante, el error es entonces de aproximadamente la mitad de la distancia entre el punto inicial y el punto final.
- El error de resolución se puede estimar mediante el inicio de varias trayectorias a partir de un punto inicial. La divergencia de estas trayectorias proporcionará un estimado de la incertidumbre debido a la divergencia en el campo de flujo.
- El componente del error de resolución que es difícil de estimar se refiere al tamaño y velocidad de movimiento de varias características del flujo a través de la malla. Se requiere que exista un número suficiente de puntos de muestreo (en espacio y tiempo) para reducir el error.

III.9.3.4. Formato de resultados del modelo.

El resultado del modelo lo constituyen las trayectorias de las masas de aire hacia atrás o hacia adelante a lo largo del tiempo. Una trayectoria es un mapa que muestra una vista aérea de la trayectoria de la masa de aire y una vista vertical de su movimiento a diferentes alturas. Se utilizan símbolos para identificar la posición de la parcela de aire en el periodo de cálculo y al intervalo del tiempo que usualmente es definido por el usuario. Además del mapa de trayectoria se obtiene una gráfica que constituye una vista vertical que muestra las diferentes alturas de la parcela de aire a lo largo del tiempo. La altura de la parcela de aire se mide en metros sobre el nivel del suelo (AGL) por sus siglas en inglés (Above Ground Level). Un ejemplo del mapa obtenido con el modelo se muestra en la Figura III.4.

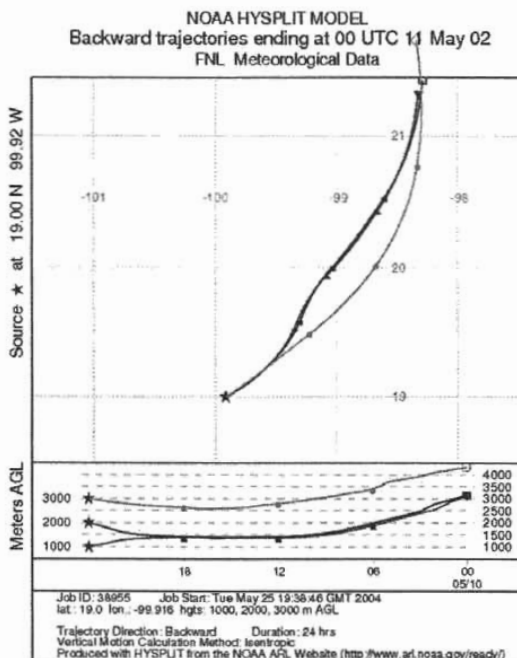


Figura III.4. Ejemplificación de mapa de trayectoria obtenido mediante el modelo HYSPLIT.

III.10. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.

Atkinson R. And Carter W.P.L. (1984). Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of ozone with organic compounds under atmospheric conditions. *Chem Rev.* **84**, 437-470.

Arnst, R.R. and Tejada S.B. (1989). 2,4-dinitrophenylhydrazine-coated silica-gel cartridge method for determination of formaldehyde in air: Identification of an ozone interference. *Environ. Sci.Technol.* **23**, 1428-1430.

Báez A.P., Padilla H., Cervantes J., Pereyra D., Torres M.C., García R., and Belmont R. (2001). Preliminary study of the determination of ambient carbonyls in Xalapa city, Veracruz, México. *Atmos. Environ.* **35**, 1813-1819.

Báez A.P., Padilla H., García R., Torres M.C., Rosas I., and Belmont R. (2003). Carbonyl levels in indoor and outdoor in México city and Xalapa, México. *Sci. Total. Environ.* **302**, 211-226.

EPA (Environmental Protection Agency, USA). Method TO-11 A.

EPA (Environmental Protection Agency, USA). Method TO-1.

García E. 1970. Carta de climas. Dirección de planeación. Comisión de estudios del territorio nacional y planeación. Planos 14QV (México) y 14QV1 (Veracruz).

García, Rocío. (2002). Caracterización y evaluación de aldehídos en ambientes intramuros y extramuros en la ciudad de México. Tesis para obtener el grado de Maestría en Ciencias. UNAM. México, D.F.

Kahl Jonathan D. (1993). A Cautionary Note on the use of Air Trajectories in interpreting Atmospheric Chemistry Measurements. *Atmospheric Environment* **27A**, 3037-3038.

Kahl J.D. and Samsom P.J. (1986). Uncertainty in trajectory calculations due to low resolution meteorological data. *J. Clim. Appl. Met.* **26**, 410-426.

Lipari F., Swarin S.J. (1985). *Environ. Science and Technology* **19**, 70.

Miller J.C., and Miller, J.N. (1993). *Estadística para química analítica*. Addison-Wesley. Iberoamericana, Wilmington, Delaware.

NIOSH (Manual of analytical methods). Fourth edition. 1994. Method 1501.

Possanzini, M., P. Ciccio, V. Di Palo, R. Draisci. (1987). Determination of low boiling aldehydes in air and exhaust gases by using annular denuders combined with HPLC techniques. *Chromatographia Vol. 23*, **11**, 829-834.

Sami Selim (1977). Separation and Quantitative determination of traces of carbonyl compounds as their 2,4-dinitrophenylhydrazones by high-pressure liquid chromatography. *Journal of Chromatography*, **136**, 271-277.

Smith, D.F., T.E. Kleindiest., and E.E. Hudgens (1989). Improved high performance liquid chromatographic method for artifact-free measurements of aldehydes in the presence of ozone using 2,4-dinitrophenylhydrazine. *J. Chromatogr.* **483**, 431-436.

Snyder L.R., and Kirkland J.J., *Introduction to the modern liquid chromatography*, John Wiley & Sons, New York, 1974.

Vairavamurthy, A.J., J.M. Roberts and L. Newman, in *Sampling and Analysis of Airborne Pollutants*, pp 149-174. A.F. Lewis New York, 1993.

Zhou X. And K. Mooper (1990). Measurements of subparts-per-billion levels of carbonyl compounds in marine air by simple cartridge trapping procedure followed by liquid chromatography. *Environ. Sci. Technol.* **24**, 1482-1485.

III.10. PAGINAS WEB CONSULTADAS.

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

<http://www.arl.noaa.gov/ss/transport/archives.html>

IV.1 RESULTADOS OBTENIDOS

El presente trabajo de investigación reporta datos de mediciones de compuestos carbonilo en 5 sitios rurales con vegetación de bosque a diferentes altitudes sobre el nivel del mar.

Descripción de los sitios de muestreo:

Los sitios muestreados fueron:

Temascaltepec (TEM), un sitio rural, localizado en el Estado de México, en este sitio se llevaron a cabo dos muestreos, los cuales se realizaron, el primero, del 12 al 18 de Mayo de 2002, y el segundo, del 21 al 28 de Julio de 2002.

Rancho Viejo (RV), un área boscosa, considerada como un sitio rural, localizado en el Estado de México. En este sitio se realizaron dos muestreos de manera simultánea al sitio de Temascaltepec: el primero, del 12 al 18 de Mayo de 2002, y el segundo, del 21 al 28 de Julio de 2002.

Cuetzalan (CUE), un sitio semi-rural localizado en la Sierra de Puebla. El muestreo se llevó a cabo del 23 al 27 de Septiembre de 2002.

Monte Pío (MP), localizado a 100 m del mar en la Costa del Golfo de México y considerado como un sitio rural. En este sitio se muestreó del 3 al 8 de Marzo de 2003 de manera simultánea al sitio de la Estación de Biología.

Estación de Biología (BS), ubicada dentro de la Selva Tropical en instalaciones de la UNAM, en la reserva ecológica de Los Tuxtlas, a 8 km de la costa (Monte Pío).

Estos sitios de muestreo fueron elegidos debido a que tanto en regiones montañosas como en regiones costeras, la circulación atmosférica presenta ciclos diurnos marcados con la alternancia de condiciones de alta estabilidad durante la noche y un fuerte mezclado vertical durante el día. Las concentraciones al nivel del suelo, y la evolución temporal de los contaminantes del aire se encuentran fuertemente influenciados por condiciones mesometeorológicas que implican sistemas de vientos locales (brisas tierra-mar y vientos montaña-valle).

IV.1.1 Primera y Segunda Campañas de Muestreo en Rancho Viejo: RV-1 del 12 al 18 de Mayo de 2002, y RV-2, del 21 al 28 de Julio de 2002.

Coefficientes de correlación entre compuestos carbonilo:

La Tabla IV.1. muestra los coeficientes de correlación entre cada uno de los compuestos carbonilo colectados en este sitio durante la primera y segunda campañas de muestreo en Rancho Viejo. El criterio tomado para el análisis es que existe una fuerte correlación cuando $r^2 > 0.80$, una correlación moderada cuando $0.50 \leq r^2 \leq 0.80$ y una débil correlación cuando $r^2 < 0.50$.

RV-1: Hubo una fuerte correlación entre formaldehído y acetaldehído ($r^2=0.8322$) y entre acetaldehído y acetona ($r^2=0.8687$), lo cual sugiere que estos carbonilos tienen fuentes y

sumideros comunes. Existió una moderada correlación entre formaldehído y acetona ($r^2=0.7681$).

RV-2: Hubo una moderada correlación entre formaldehído y acetaldehído ($r^2=0.69$), entre formaldehído y acetona ($r^2=0.76$), y entre acetaldehído-propionaldehído ($r^2=0.54$), y una débil correlación entre acetona-propionaldehído ($r^2=0.44$). Por otra parte existió una fuerte correlación entre acetaldehído-acetona ($r^2=0.95$), lo cual sugiere que estos carbonilos tienen fuentes y sumideros comunes.

Razón de concentración formaldehído/acetaldehído:

La razón entre la concentración de formaldehído y la concentración de acetaldehído es ampliamente usada como una medida de la razón entre las fuentes naturales y las fuentes antropogénicas en la atmósfera (Gaffney *et al.* 1997; Grosjean *et al.* 1990).

RV1: En este muestreo se encontró una razón de *concentración formaldehído/acetaldehído* de 1.86.

RV-2: En este muestreo se encontró una razón de *concentración formaldehído acetaldehído* de 1.38.

Estos valores reflejan una mayor participación local de hidrocarburos antropogénicos, ya que se encuentran dentro del rango de valores reportados para zonas urbanas (Lloyd *et al.* 1983).

Tabla IV.1. Coeficientes de correlación entre cada uno de los compuestos carbonilo muestreados en Rancho Viejo, Estado de México durante la primera y segunda campañas de muestreo, RV-1 y RV-2, respectivamente.

		CH ₂ O	CH ₃ CHO	CH ₃ COCH ₃	CH ₃ CH ₂ CHO	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CHO
CH ₂ O	RV-1	1	0.8322	0.7681	0.2272	N.C.
	RV-2	1	0.69	0.76	N.C.	0.9
CH ₃ CHO	RV-1	0.8322	1	0.8687	0.5166	N.C.
	RV-2	0.69	1	0.95	0.54	N.C.
CH ₃ COCH ₃	RV-1	0.7681	0.8687	1	0.3390	N.C.
	RV-2	0.76	0.95	1	0.44	N.C.
CH ₃ CH ₂ CHO	RV-1	0.2272	0.5166	0.3390	1	N.C.
	RV-2	N.C.	0.54	0.44	1	N.C.
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CHO	RV-1	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	1
	RV-2	0.09	N.C.	N.C.	N.C.	1

Nota: N.C.: indica que no hubo correlación alguna entre los compuestos.

Correlación con la temperatura:

Se realizó un análisis de correlación entre cada uno de los compuestos medidos y la temperatura, del cual se encontró:

RV-1: una muy buena correlación entre las concentraciones de acetona y formaldehído con las temperaturas registradas, $r^2=0.8850$ y $r^2=0.86$, respectivamente. Al graficar la concentración con respecto a la temperatura, las concentraciones de los tres carbonilos medidos en este sitio mostraron una tendencia a incrementarse con la temperatura ambiente, a partir de lo cual posiblemente dichos compuestos podrían ser el resultado de la foto-oxidación de hidrocarburos biogénicos. En el Apéndice A. se muestran las gráficas de la variación de las concentraciones medidas con la temperatura ambiente en este sitio de muestreo.

RV-2: existieron correlaciones moderadas entre las concentraciones de formaldehído, acetaldehído y acetona con las temperaturas registradas, $r^2=0.74$, $r^2=0.68$, y $r^2=0.74$, respectivamente. Al graficar la concentración con respecto a la temperatura ambiente, las concentraciones de formaldehído y acetona mostraron una tendencia a incrementarse conforme se incrementaba la temperatura. El comportamiento observado puede deberse probablemente a procesos fotoquímicos (oxidación de hidrocarburos biogénicos) y/o procesos de intercambio con la vegetación. Sin embargo, es necesaria la detección simultánea de emisiones biogénicas directas y sus productos secundarios. En el Apéndice A. se muestran las gráficas de la variación de las concentraciones medidas con la temperatura ambiente en este sitio de muestreo.

Concentraciones máximas, mínimas y promedio:

En las Tabla IV.2 y IV.3 se muestran las concentraciones máximas, las concentraciones mínimas, las concentraciones promedio y la distribución de las concentraciones a lo largo del día para cada uno de los compuestos carbonilo medidos durante la primera y segunda campañas de muestreo en Rancho Viejo. Los resultados desagregados por compuesto para esta campaña se muestran en el Apéndice A.

Los valores de concentración encontrados para propionaldehído y butiraldehído estuvieron siempre cerca o por debajo del límite de detección del equipo, por lo que para el análisis integral de los resultados hallados en este sitio durante la primera campaña de muestreo, solo se consideraron los resultados para los tres primeros carbonilos (formaldehído, acetaldehído y acetona).

Cálculo de trayectorias de las masas de aire:

Se calcularon las trayectorias 24 horas hacia atrás para este sitio a las coordenadas geográficas específicas, durante los periodos de muestreo (del 12 al 18 de Mayo, y del 21 al 28 de Julio de 2002) a diferentes alturas (5700, 9000 y 12 000 msnm) y a 0 hrs UTC utilizando para ello el modelo HYSPLIT de la NOAA. Las trayectorias de las masas de aire se muestran a detalle en el Apéndice C.

RV-1: Las trayectorias calculadas a 500 mbar y 0 h UTC mostraron vientos dominantes del Este-Noreste para el día 12, Noreste para el día 13, Este para el día 14, del Suroeste para el día 16, y del Oeste para los días 15 y 17 de Mayo.

RV-2: Las trayectorias calculadas a 500 mbar y 0 h UTC mostraron vientos dominantes del Este-Noreste para el día 21, Sureste para el día 22, Este para el día 23, del Sureste para el día 24, y del Este para los días 25, 26, 27 y 28 de Julio de 2002.

Tabla IV.2. Concentración máxima, mínima y promedio para cada uno de los compuestos carbonilo medidos en Rancho Viejo durante la primera campaña de muestreo (12 al 18 de Mayo de 2002) y su distribución a lo largo del día.

Compuesto:	Concentración máxima ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Concentración mínima ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Concentración promedio ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Distribución de las concentraciones a lo largo del día	
				Hora	Concentración promedio ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Formaldehído	3.5 (4.29)	0.36 (0.44)	1.61 ± 0.98 (1.97 ± 1.20)	19:00 a 07:00	0.68 (0.83)
				07:00 a 11:00	2.03 (2.49)
				11:00 a 19:00	2.33 (2.85)
Acetaldehído	1.54 (2.77)	0.29 (0.52)	0.87 ± 0.34 (1.56 ± 0.61)	19:00 a 07:00	0.58 (1.04)
				07:00 a 11:00	1.07 (1.92)
				11:00 a 19:00	1.02 (1.83)
Acetona	2.82 (6.68)	0.73 (1.73)	1.87 ± 0.64 (4.42 ± 1.51)	19:00 a 07:00	1.31 (3.10)
				07:00 a 11:00	2.10 (4.98)
				11:00 a 19:00	2.31 (5.47)

Tabla IV.3. Concentración máxima, mínima y promedio para cada uno de los compuestos carbonilo medidos en Rancho Viejo durante la segunda campaña de muestreo (21 al 28 de Julio de 2002) y su distribución a lo largo del día.

Compuesto:	Concentración máxima ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Concentración mínima ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Concentración promedio ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Distribución de las concentraciones a lo largo del día	
				Hora	Concentración promedio ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Formaldehído	2.11 (2.58)	0.011 (0.01)	0.98 ± 0.72 (1.20 ± 0.88)	19:00 a 07:00	0.34 (0.41)
				07:00 a 11:00	1.38 (1.69)
				11:00 a 19:00	1.26 (1.54)
				19:00 a 07:00	0.30 (0.53)
Acetaldehído	1.41 (2.53)	0.22 (0.39)	0.71 ± 0.36 (1.27 ± 0.64)	07:00 a 11:00	0.97 (1.74)
				11:00 a 19:00	0.88 (1.58)
				19:00 a 07:00	0.55 (1.30)
				07:00 a 11:00	1.50 (3.55)
Acetona	2.16 (5.12)	0.27 (0.64)	1.23 ± 0.58 (2.91 ± 1.37)	11:00 a 19:00	1.60 (3.79)
				19:00 a 07:00	0.55 (1.30)
				07:00 a 11:00	1.50 (3.55)
				11:00 a 19:00	1.60 (3.79)

De las Tablas IV.2. y IV.3 puede observarse que los tres carbonilos medidos (formaldehído, acetaldehído y acetona) mostraron mayores concentraciones durante el tiempo de día (de 07:00 a 11:00 h y de 11:00 a 19:00 h) observando menores concentraciones durante el tiempo de noche (de 19:00 a 07:00 h).

IV.1.2. Primera y Segunda Campañas de Muestreo en Temascaltepec: TEM-1 del 12 al 18 de Mayo, y TEM-2 del 21 al 28 de Julio de 2002.

Coefficientes de correlación entre compuestos carbonilo:

La Tabla IV.4. muestra los coeficientes de correlación entre cada uno de los compuestos carbonilo colectados en este sitio durante la primera campaña de muestreo. Se tomó el criterio de que existe una fuerte correlación cuando $r^2 > 0.80$, una correlación moderada cuando $0.50 \geq r^2 \leq 0.80$ y una débil correlación cuando $r^2 \leq 0.50$.

TEM-1: Existió una fuerte correlación entre formaldehído y acetaldehído ($r^2=0.82$), entre acetaldehído y acetona ($r^2=0.83$), entre formaldehído y acetona ($r^2=0.90$), y entre acetaldehído-propionaldehído ($r^2=0.91$), lo cual sugiere que estos carbonilos tienen fuentes y sumideros

comunes. Por otra parte, existió una moderada correlación entre propionaldehído y acetona ($r^2=0.78$) y entre propionaldehído-formaldehído ($r^2=0.65$).

TEM-2: Hubo una fuerte correlación entre formaldehído y acetaldehído ($r^2=0.81$), y entre acetaldehído y acetona ($r^2=0.84$) lo cual sugiere que estos carbonilos tienen fuentes y sumideros comunes. Por otra parte, existe una correlación moderada entre formaldehído y acetona ($r^2=0.63$), entre acetona y propionaldehído ($r^2=0.64$), entre acetaldehído-propionaldehído ($r^2=0.54$), y una débil correlación entre acetona y propionaldehído ($r^2=0.44$).

Razón de concentración formaldehído/acetaldehído:

La razón entre la concentración de formaldehído y la concentración de acetaldehído es ampliamente usada como una medida de la razón entre las fuentes naturales y las fuentes antropogénicas en la atmósfera (Gaffney *et al.* 1997; Grosjean *et al.* 1990). En este muestreo se encontraron los siguientes valores:

TEM-1: Se encontró una razón de *concentración formaldehído/acetaldehído* de 1.75.

TEM-2: En este muestreo se encontró una razón de *concentración formaldehído/acetaldehído* de 1.69.

Estos valores reflejan una mayor participación local de hidrocarburos antropogénicos, ya que valores típicos reportados para zonas urbanas de esta razón se encuentran entre 1 y 2 (Lloyd *et al.* 1983).

Tabla IV.4. Coeficientes de correlación entre cada uno de los compuestos carbonilo muestreados en Temascaltepec, Estado de México durante la primera y segunda campañas de muestreo efectuadas del 12 al 18 de Mayo, y del 21 al 28 de Julio de 2002, respectivamente.

		CH ₂ O	CH ₃ CHO	CH ₃ COCH ₃	CH ₃ CH ₂ CHO	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CHO
CH ₂ O	TEM-1	1	0.82	0.90	0.65	0.33
	TEM-2	1	0.81	0.63	0.37	N.C.
CH ₃ CHO	TEM-1	0.82	1	0.83	0.91	0.12
	TEM-2	0.81	1	0.84	0.59	N.C.
CH ₃ COCH ₃	TEM-1	0.90	0.83	1	0.78	0.24
	TEM-2	0.63	0.84	1	0.64	N.C.
CH ₃ CH ₂ CHO	TEM-1	0.65	0.91	0.78	1	N.C.
	TEM-2	0.37	0.59	0.64	1	N.C.
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CHO	TEM-1	0.33	0.12	0.24	N.C.	1
	TEM-2	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	1

Nota: N.C.: indica que no hubo correlación alguna entre los compuestos

Correlación con la temperatura:

Se realizó un análisis de correlación entre cada uno de los compuestos medidos y la temperatura, del cual se encontró lo siguiente:

TEM-1: Existió una muy buena correlación entre la concentración de formaldehído con las temperaturas registradas, y una correlación moderada para la acetona con las temperaturas registradas, $r^2=0.83$ y $r^2=0.72$, respectivamente. Al graficar las concentraciones medidas con

respecto a la temperatura, las concentraciones medidas tanto de acetona como de formaldehído mostraron una tendencia a incrementarse con la temperatura, el acetaldehído no mostró ningún patrón evidente de dicha tendencia por lo que podemos sugerir que la correlación con la temperatura es probablemente causada por los procesos fotoquímicos (oxidación de hidrocarburos biogénicos) y/o procesos de intercambio con la vegetación. Sin embargo, es necesaria la detección simultánea de emisiones biogénicas directas y sus productos secundarios. En el Apéndice A. se muestran las gráficas de la variación de las concentraciones medidas con la temperatura ambiente en este sitio de muestreo.

TEM-2: Para el formaldehído se encontró una correlación de $r^2=0.69$, para el acetaldehído fue de $r^2=0.38$, y para la acetona fue de $r^2=0.28$. Al graficar las concentraciones medidas con respecto a la temperatura se mostró una ligera tendencia en los tres carbonilos medidos de incrementarse conforme la temperatura ambiente aumenta. Por lo anterior podemos sugerir que estos compuestos no son emitidos directamente de la vegetación y que la correlación con la temperatura es probablemente causada por los procesos fotoquímicos (oxidación de hidrocarburos biogénicos) y/o procesos de intercambio con la vegetación. Sin embargo, es necesaria la detección simultánea de emisiones biogénicas directas y sus productos secundarios. En el Apéndice A. se muestran las gráficas de la variación de las concentraciones medidas con la temperatura ambiente en este sitio de muestreo.

Concentraciones máximas, mínimas y promedio:

En las Tablas IV.5 y IV.6 se muestran las concentraciones máximas, las concentraciones mínimas, las concentraciones promedio y la distribución de las concentraciones a lo largo del día para cada uno de los compuestos carbonilo medidos durante la primera y segunda campañas de muestreo en Temascaltepec. Los resultados desagregados por compuesto para esta campaña en se muestran en el Apéndice A.

Los valores de concentración encontrados para propionaldehído y butiraldehído estuvieron siempre cerca o por debajo del límite de detección del equipo, por lo que para el análisis integral de los resultados hallados en este sitio durante la primera campaña de muestreo, solo se consideraron los resultados para los tres primeros carbonilos (formaldehído, acetaldehído y acetona).

Cálculo de las trayectorias de las masas de aire:

Se calcularon las trayectorias 24 horas hacia atrás para este sitio a las coordenadas geográficas específicas, durante los periodos de muestreo (del 12 al 18 de Mayo y del 21 al 28 de Julio de 2002) a diferentes alturas (5700, 9000 y 12 000 msnm) y a 0 h UTC utilizando para ello el modelo HYSPLIT de la NOAA. Las trayectorias de las masas de aire se muestran a detalle en el Apéndice C. Las trayectorias calculadas a 500 mbar y 0 hrs UTC mostraron lo siguiente:

TEM-1: Mostró vientos dominantes del Este-Noreste para el día 12, Noreste para el día 13, Este para el día 14, del Oeste para el día 15, suroeste para el día 16 y del Oeste para los días 17 y 18 de Mayo.

TEM-2: Mostró vientos dominantes del Este-Noreste para el día 21, Sureste para el día 22, Este para el día 23, del Sureste para el día 24, y del Este para los días 25, 26, 27 y 28 de Julio de 2002.

Tabla IV.5. Concentración máxima, mínima y promedio para cada uno de los compuestos carbonilo medidos en Temascaltepec durante la primera campaña de muestreo (12 al 18 de Mayo de 2002) y su distribución a lo largo del día.

Compuesto:	Concentración máxima ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Concentración mínima ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Concentración promedio ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Distribución de las concentraciones a lo largo del día	
				Hora	Concentración promedio ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Formaldehído	5.99 (7.34)	1.06 (1.30)	3.75 ± 1.71 (4.59 ± 2.09)	19:00 a 07:00	2.57 (3.14)
				07:00 a 11:00	2.92 (3.58)
				11:00 a 19:00	4.46 (5.47)
				19:00 a 07:00	1.98 (3.56)
Acetaldehído	4.28 (7.70)	0.80 (1.43)	2.14 ± 0.86 (3.85 ± 1.55)	07:00 a 11:00	1.73 (3.11)
				11:00 a 19:00	2.49 (4.48)
				19:00 a 07:00	1.74 (4.12)
				07:00 a 11:00	2.18 (5.17)
Acetona	4.54 (10.76)	0.50 (1.18)	2.63 ± 1.31 (6.23 ± 3.10)	11:00 a 19:00	3.33 (7.89)
				19:00 a 07:00	1.74 (4.12)
				07:00 a 11:00	2.18 (5.17)
				11:00 a 19:00	3.33 (7.89)

Tabla IV.6. Concentración máxima, mínima y promedio para cada uno de los compuestos carbonilo medidos en Temascaltepec durante la segunda campaña de muestreo (21 al 28 de Julio de 2002) y su distribución a lo largo del día.

Compuesto:	Concentración máxima ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Concentración mínima ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Concentración promedio ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Distribución de las concentraciones a lo largo del día	
				Hora	Concentración promedio ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Formaldehído	5.46 (6.69)	0.14 (0.17)	2.76 \pm 1.65 (3.38 \pm 2.02)	19:00 a 07:00	1.01 (1.23)
				07:00 a 11:00	3.24 (3.97)
				11:00 a 19:00	4.33 (5.31)
				19:00 a 07:00	0.87 (1.54)
Acetaldehído	2.63 (4.73)	0.45 (0.80)	1.63 \pm 0.77 (2.76 \pm 1.30)	07:00 a 11:00	2.27 (4.08)
				11:00 a 19:00	1.90 (3.41)
				19:00 a 07:00	1.41 (3.36)
				07:00 a 11:00	2.94 (6.97)
Acetona	3.94 (9.34)	0.24 (0.56)	2.15 \pm 0.03 (5.09 \pm 0.07)	11:00 a 19:00	2.23 (5.29)
				19:00 a 07:00	1.41 (3.36)
				07:00 a 11:00	2.94 (6.97)
				11:00 a 19:00	2.23 (5.29)

De las Tablas IV.5 y IV.6 puede observarse que los tres carbonilos medidos (formaldehído, acetaldehído y acetona) mostraron mayores concentraciones durante el tiempo de día (de 07:00 a 11:00 h y de 11:00 a 19:00 h) observando menores concentraciones durante el tiempo de noche (de 19:00 a 07:00 h).

IV.1.3. Tercera Campaña de Muestreo: Cuetzalan, Puebla del 23 al 27 de Septiembre de 2002.

Coefficientes de correlación entre compuestos carbonilo:

La Tabla IV.7. muestra los coeficientes de correlación entre cada uno de los compuestos carbonilo muestreados en este sitio durante la tercera campaña de muestreo. El criterio tomado para el análisis es que existe una fuerte correlación cuando $r^2 > 0.80$, una correlación moderada cuando $0.50 \geq r^2 \leq 0.80$ y una débil correlación cuando $r^2 \leq 0.50$. Con base a lo anterior se encontró lo siguiente:

CUE: Existió una fuerte correlación entre acetaldehído y acetona ($r^2=0.85$), y entre acetaldehído y propionaldehído ($r^2=0.83$) lo cual sugiere que estos carbonilos tienen fuentes y sumideros comunes. Por otra parte, existe una correlación moderada entre acetona y propionaldehído ($r^2=0.72$), entre formaldehído y acetaldehído ($r^2=0.694$), entre acetaldehído-butilaldehído ($r^2=0.64$), y entre butiraldehído-propionaldehído ($r^2=0.62$).

Razón de concentración formaldehído/acetaldéhido:

En este muestreo se encontró una razón de *concentración formaldehído/acetaldéhido* de 1.68. Este valor refleja una mayor participación local de hidrocarburos antropogénicos, ya que se encuentra dentro del rango de valores reportados para zonas urbanas (Lloyd *et al.* 1983).

Tabla IV.7. Coeficientes de correlación entre cada uno de los compuestos carbonilo muestreados en Cuetzalan, Puebla durante la tercera campaña de muestreo efectuada del 23 al 27 de Septiembre de 2002.

	CH ₂ O	CH ₃ CHO	CH ₃ COCH ₃	CH ₃ CH ₂ CHO	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CHO
CH ₂ O	1	0.69	0.49	0.56	0.48
CH ₃ CHO	0.69	1	0.85	0.83	0.64
CH ₃ COCH ₃	0.49	0.85	1	0.72	0.47
CH ₃ CH ₂ CHO	0.56	0.83	0.72	1	0.62
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CHO	0.48	0.64	0.47	0.62	1

Correlación con la temperatura:

Se realizó un análisis de correlación entre cada uno de los compuestos medidos y la temperatura, del cual se encontró lo siguiente:

CUE: Se encontró una correlación moderada entre las concentraciones de formaldehído, medido en este sitio de muestreo con las temperaturas registradas, el resto de los carbonilos medidos en Cuetzalan no correlacionaron con los datos de temperatura. Así, para el formaldehído se encontró una correlación de $r^2=0.51$, para el acetaldéhido fue de $r^2=0.10$, y para la acetona fue de $r^2=0.02$. Al graficar las concentraciones de los carbonilos medidos con respecto a la temperatura no se mostró ninguna tendencia clara y los resultados obtenidos fueron dispersos. Por lo anterior podemos sugerir que dichos compuestos no son emitidos directamente de la vegetación y que posiblemente son producto del transporte de contaminantes antropogénicos al sitio de muestreo. Sin embargo, es necesaria la detección simultánea de emisiones biogénicas directas y sus productos secundarios.

Concentraciones máximas, mínimas y promedio:

En la Tabla IV.8 se muestran las concentraciones máximas, las concentraciones mínimas, las concentraciones promedio y la distribución de las concentraciones a lo largo del día para cada uno de los compuestos carbonilo medidos durante esta tercera campaña de muestreo en Cuetzalan. Los resultados desagregados por compuesto para esta campaña se muestran en el Apéndice A.

Los valores de concentración encontrados para propionaldehído y butiraldehído estuvieron siempre cerca o por debajo del límite de detección del equipo, por lo que para el análisis integral de los resultados hallados en este sitio durante la tercera campaña de muestreo, solo se

consideraron los resultados para los tres primeros carbonilos (formaldehído, acetaldehído y acetona).

Cálculo de las trayectorias de las masas de aire:

Se calcularon las trayectorias 24 horas hacia atrás para este sitio a las coordenadas geográficas específicas, durante el periodo de muestreo (23 al 27 de Septiembre de 2002) a diferentes alturas (5700, 9000 y 12 000 msnm) y a 0 hrs UTC utilizando para ello el modelo HYSPLIT de la NOAA. Las trayectorias de las masas de aire se muestran a detalle en el Apéndice C.

Las trayectorias calculadas a 500 mbar y 0 h UTC mostraron lo siguiente:

CUE: vientos dominantes del Noreste para el día 23, Norte para el día 24, Sur-Suroeste para los días 25 y 26, y del Suroeste para el día 27.

Tabla IV.8. Concentración máxima, mínima y promedio para cada uno de los compuestos carbonilo medidos en Cuetzalan durante la tercera campaña de muestreo (23 al 27de Septiembre de 2002) y su distribución a lo largo del día.

Compuesto:	Concentración máxima ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Concentración mínima ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Concentración promedio ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Distribución de las concentraciones a lo largo del día	
				Hora	Concentración promedio ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Formaldehído	4.41 (5.41)	1.75 (2.14)	2.76 ± 1.65 (3.38 \pm 2.02)	19:00 a	2.17
				07:00	(2.66)
				07:00 a	3.45
				11:00	(4.23)
				11:00 a	3.45
19:00	(4.23)				
Acetaldehído	2.42 (4.35)	1.16 (2.08)	1.62 ± 0.40 (2.91 \pm 0.71)	19:00 a	1.53
				07:00	(2.75)
				07:00 a	1.75
				11:00	(3.14)
				11:00 a	1.75
19:00	(3.14)				
Acetona	1.79 (4.24)	0.61 (1.44)	1.28 ± 0.40 (3.03 \pm 0.94)	19:00 a	1.21
				07:00	(2.87)
				07:00 a	1.37
				11:00	(3.24)
				11:00 a	1.37
19:00	(3.24)				

De la Tabla IV.8 puede observarse que los tres carbonilos medidos (formaldehído, acetaldehído y acetona) mostraron mayores concentraciones durante el tiempo de día (de 07:00 a 11:00 h y de 11:00 a 19:00 h) observando menores concentraciones durante el tiempo de noche (de 19:00 a 07:00 h).

IV.1.4. Cuarta Campaña de Muestreo: Monte Pío, Veracruz y Estación de Biología, del 3 al 8 de Marzo de 2003.

Coefficientes de correlación entre compuestos carbonilo:

La Tabla IV.9 muestra los coeficientes de correlación entre cada uno de los compuestos carbonilo muestreados en este sitio durante la cuarta campaña de muestreo. El criterio tomado para el análisis considera que existe una fuerte correlación cuando $r^2 > 0.80$, una correlación moderada cuando $0.50 \geq r^2 \leq 0.80$ y una débil correlación cuando $r^2 \leq 0.50$. De lo anterior se encontró lo siguiente:

MP: Existió una moderada correlación entre formaldehído-acetona ($r^2=0.55$), formaldehído-butiraldehído ($r^2=0.69$), y entre acetaldehído y acetona ($r^2=0.68$).

BS: Existió una moderada correlación entre formaldehído-acetona ($r^2=0.70$), y entre formaldehído-propionaldehído ($r^2=0.62$). Se encontraron fuertes correlaciones entre acetaldehído y propionaldehído y acetaldehído y butiraldehído, $r^2=0.92$ y $r^2=0.83$, respectivamente, lo cual indica que estos compuestos pueden tener fuentes y sumideros comunes.

Razón de concentración formaldehído/acetaldehído:

MP: En este muestreo se encontró una razón de *concentración formaldehído/concentración de acetaldehído* de 2.78.

BS: En este muestreo se encontró una razón de *concentración formaldehído/ concentración de acetaldehído* de 1.24.

Estos valores se encuentran dentro del rango reportado para zonas con influencia antropogénica (razón formaldehído/acetaldehído de 1-2) (Lloyd *et al.* 1983). Los valores reportados para esta razón en zonas rurales con mucha vegetación se encuentran por arriba de 10.

Tabla IV.9. Coeficientes de correlación entre cada uno de los compuestos carbonilo muestreados en Monte Pío, Veracruz y en la Estación de Biología durante la cuarta campaña de muestreo efectuada del 3 al 8 de Marzo de 2003.

		CH ₂ O	CH ₃ CHO	CH ₃ COCH ₃	CH ₃ CH ₂ CHO	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CHO
CH ₂ O	MP	1	0.14	0.55	N.C.	0.69
	BS	1	0.53	0.70	0.62	0.54
CH ₃ CHO	MP	0.14	1	0.68	0.05	0.19
	BS	0.53	1	0.49	0.92	0.83
CH ₃ COCH ₃	MP	0.55	0.68	1	0.06	0.24
	BS	0.70	0.49	1	0.69	0.27
CH ₃ CH ₂ CHO	MP	N.C.	0.05	0.06	1	0.25
	BS	0.62	0.92	0.69	1	0.71
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CHO	MP	0.69	0.19	0.24	0.25	1
	BS	0.54	0.83	0.27	0.71	1

Nota: N.C.: indica que no hubo correlación alguna entre los compuestos.

Correlación con la temperatura:

Se realizó un análisis de correlación entre cada uno de los compuestos medidos y la temperatura, del cual se encontró lo siguiente:

MP: Se obtuvo una correlación fuerte entre las concentraciones de formaldehído medido en este sitio de muestreo con las temperaturas registradas, la acetona y el butiraldehído correlacionaron moderadamente con los datos de temperatura. Así, para el formaldehído se encontró una correlación de $r^2=0.89$, para el acetaldehído fue de $r^2=0.28$, para la acetona fue de $r^2=0.57$, y para el butiraldehído de $r^2=0.78$. El propionaldehído no correlacionó con la temperatura. Al graficar las concentraciones de los carbonilos medidos con respecto a la temperatura se encontró que tanto el formaldehído como la acetona mostraron una tendencia a incrementar el nivel de sus concentraciones con la temperatura ambiente. El acetaldehído no mostró ningún patrón claro de comportamiento respecto a la temperatura. De este modo, dicho comportamiento indica que las emisiones de formaldehído y acetona durante este muestreo, además de estar asociadas a procesos antropogénicos, así como a la foto-oxidación de hidrocarburos presentes en el sitio, se encuentran probablemente asociadas a procesos biogénicos. Por su parte, el resto de los compuestos carbonilo medidos al no correlacionar con la temperatura se asocian más a procesos antropogénicos que a procesos biogénicos. En el Apéndice A. se muestran las gráficas de la variación de las concentraciones medidas con la temperatura ambiente en este sitio de muestreo.

BS: Se encontró una correlación fuerte entre las concentraciones de formaldehído, medido en este sitio de muestreo con las temperaturas registradas, el resto de los carbonilos medidos en Los Tuxtlas, no correlacionaron con los datos de temperatura. Así, para el formaldehído se encontró una correlación de $r^2=0.82$, para el acetaldehído fue de $r^2=0.06$, y para la acetona fue de $r^2=0.47$. Al graficar las concentraciones medidas con la temperatura ambiente, las concentraciones de formaldehído y acetona mostraron cierta tendencia a incrementarse con respecto a la temperatura. El acetaldehído por su parte no mostró influencia alguna de la temperatura ambiente. De este modo, dicho comportamiento indica que las emisiones de formaldehído y acetaldehído durante este muestreo, además de estar asociadas a procesos antropogénicos, así como a la foto-oxidación de hidrocarburos presentes en el sitio, se encuentran asociadas a procesos biogénicos. En el Apéndice A. se muestran las gráficas de la variación de las concentraciones medidas con la temperatura ambiente en este sitio de muestreo.

Concentraciones máximas, mínimas y promedio:

En la Tabla IV.10 y IV. 11 se muestran las concentraciones máximas, las concentraciones mínimas, las concentraciones promedio y la distribución de las concentraciones a lo largo del día para cada uno de los compuestos carbonilo medidos durante esta cuarta campaña de muestreo en Monte Pío, Veracruz y en la Estación de Biología. Los resultados desagregados por compuesto para esta campaña se muestran en el Apéndice A.

Los valores de concentración encontrados para propionaldehído y butiraldehído estuvieron siempre cerca o por debajo del límite de detección del equipo, por lo que para el análisis integral de los resultados hallados en este sitio durante la cuarta campaña de muestreo, solo se

consideraron los resultados para los tres primeros carbonilos (formaldehído, acetaldehído y acetona).

Cálculo de las trayectorias de las masas de aire:

Se calcularon las trayectorias 24 horas hacia atrás para este sitio a las coordenadas geográficas específicas, durante el periodo de muestreo (3 al 8 de Marzo de 2003) a diferentes alturas (0 y 3000 msnm) y a 12 h UTC utilizando para ello el modelo HYSPLIT de la NOAA. Las trayectorias de las masas de aire se muestran a detalle en el Apéndice C. Las trayectorias calculadas a 1000 mbar y 12 h UTC mostraron lo siguiente:

MP: vientos dominantes del Sur-suroeste para el día 3, del Sur-sureste para el día 4, del Sureste para el día 5, del Noroeste para el día 6, del Nor-noreste para el día 7 y del Sureste para el día 8 de Marzo de 2003.

BS: vientos dominantes del Sur-suroeste para el día 3, del Sur-sureste para el día 4, del Sureste para el día 5, del Noroeste para el día 6, del Nor-noreste para el día 7 y del Sureste para el día 8 de Marzo de 2003. Las trayectorias de las masas de aire se muestran a detalle en el Apéndice C.

Tabla IV.10. Concentración máxima, mínima y promedio para cada uno de los compuestos carbonilo medidos en Monte Pío durante la cuarta campaña de muestreo (3 al 8 de Marzo de 2004) y su distribución a lo largo del día.

Compuesto:	Concentración máxima ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Concentración mínima ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Concentración promedio ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Distribución de las concentraciones a lo largo del día	
				Hora	Concentración promedio ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Formaldehído	2.56 (3.14)	0.90 (1.10)	1.60 ± 0.50 (1.96 ± 0.61)	19:00 a 07:00	1.24 (1.5)
				07:00 a 11:00	1.73 (2.12)
				11:00 a 19:00	1.83 (2.24)
				19:00 a 07:00	0.45 (0.89)
Acetaldehído	0.77 (1.38)	0.35 (0.62)	0.58 ± 0.13 (1.03 ± 0.23)	07:00 a 11:00	0.65 (1.16)
				11:00 a 19:00	0.58 (1.04)
				19:00 a 07:00	0.21 (0.49)
				07:00 a 11:00	0.80 (1.89)
Acetona	1.27 (3.014)	0.07 (0.16)	0.56 ± 0.38 (1.33 ± 0.90)	11:00 a 19:00	0.66 (1.56)
				19:00 a 07:00	0.21 (0.49)
				07:00 a 11:00	0.80 (1.89)
				11:00 a 19:00	0.66 (1.56)

Tabla IV.11. Concentración máxima, mínima y promedio para cada uno de los compuestos carbonilo medidos en La Estación de Biología "Los Tuxtlas" durante la cuarta campaña de muestreo (3 al 8 de Marzo de 2004) y su distribución a lo largo del día.

Compuesto:	Concentración máxima ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Concentración mínima ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Concentración promedio ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Distribución de las concentraciones a lo largo del día	
				Hora	Concentración promedio ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Formaldehído	2.98 (3.65)	0.23 (0.28)	1.26 ± 0.78 (1.54 ± 0.95)	19:00 a 07:00	0.79 (0.96)
				07:00 a 11:00	1.42 (1.74)
				11:00 a 19:00	1.55 (1.90)
Acetaldehído	2.88 (5.18)	0.15 (0.26)	(1.04 ± 0.75) (1.82 ± 1.34)	19:00 a 07:00	0.80 (1.43)
				07:00 a 11:00	1.22 (2.20)
				11:00 a 19:00	1.006 (1.81)
Acetona	1.27 (3.014)	0.01 (0.02)	0.46 ± 0.41 (1.09 ± 0.97)	19:00 a 07:00	0.162 (0.38)
				07:00 a 11:00	0.77 (1.82)
				11:00 a 19:00	0.44 (1.04)

De las Tablas IV.10 y IV.11 puede observarse que los tres carbonilos medidos (formaldehído, acetaldehído y acetona) mostraron mayores concentraciones durante el tiempo de día (de 07:00 a 11:00 h y de 11:00 a 19:00 h) observando menores concentraciones durante el tiempo de noche (de 19:00 a 07:00 h).

IV.2. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En la Tabla IV.12 se muestran las concentraciones ambientales de formaldehído, acetaldehído y acetona, tiempo de día, fecha de muestreo, desviación estándar, valores máximos y mínimos para cada uno de los sitios muestreados. Propionaldehído y butiraldehído no se reportan en esta tabla, ni se consideran para el análisis integral de los resultados, debido a que sus concentraciones estuvieron siempre por debajo o cerca del límite de detección analítico.

En las Figuras IV.1 a IV.7 se muestran la media aritmética, desviación estándar, valores mínimo y máximo para formaldehído, acetaldehído y acetona por sitio de muestreo. A partir de estas figuras puede observarse que las concentraciones más altas se encontraron durante el tiempo de día en todos los sitios de muestreo (de 07:00 a 11:00 h y de 11:00 a 19:00 h). Los valores máximos para acetaldehído (CH_3CHO) y acetona (CH_3COCH_3) se encontraron de 07:00 a 11:00

h y el máximo para formaldehído (CH_2O) se encontró de 11:00 a 19:00 h. Esta conducta era de esperarse debido a que estos carbonilos son productos de foto-oxidación de hidrocarburos atmosféricos, y los periodos diurnos de muestreo coinciden con periodos de alta actividad fotoquímica. Por el otro lado, las concentraciones más bajas fueron observadas en el periodo de tiempo de noche (de 19:00 a 07:00 h), posiblemente debido a la nula actividad fotoquímica durante la noche y a reacciones de agotamiento de carbonilos con radicales NO_3 (Finlayson-Pitts y Pitts (1986)). La figura IV.8 muestra las variaciones diurnas de los carbonilos medidos como una función del tiempo de día (intervalo de muestreo)

IV.2.1. Coeficientes de correlación lineal

Se realizó un análisis de correlación de Rho Spearman entre las concentraciones de los diferentes carbonilos medidos en cada uno de los sitios de muestreo. Los resultados se muestran en la Tabla IV.13. Se halló una fuerte correlación ($r^2 > 0.80$ y $p \leq 0.05$) entre formaldehído y acetaldehído en Temascaltepec (TEM-1), y ésta fue significativa al nivel 0.01. La correlación entre formaldehído y acetona fue también fuerte y significativa en Temascaltepec (TEM-1) al nivel 0.01. Para acetaldehído y acetona se encontraron correlaciones fuertes (> 0.80 and $p \leq 0.05$) y significativas al nivel 0.01, en Rancho Viejo (RV-1, RV-2), en Temascaltepec (TEM-1) y en Cuetzalan (CUE). Se hallaron correlaciones moderadas ($0.50 \leq r^2 \leq 0.80$ y $p \leq 0.05$) para formaldehído y acetaldehído en Rancho Viejo (RV-1, RV-2) y Temascaltepec (TEM-2) significativas al nivel 0.01. Para formaldehído y acetona se encontraron correlaciones moderadas significativas al nivel 0.01 en Rancho Viejo (RV-1, RV-2), y en la Estación de Biología (BS) y moderadas significativas al nivel 0.05 en Monte Pío (MP). Para las concentraciones de acetaldehído y acetona se encontraron correlaciones moderadas significativas al nivel 0.01 en Temascaltepec (TEM-2) y en la Estación de Biología y significativas al nivel 0.05 en Monte Pío (MP). Una fuerte correlación significativa ($r^2 > 0.80$ y $p \leq 0.05$) entre las concentraciones de dos compuestos sugiere que éstos tienen fuentes y sumideros comunes.

Tabla IV.12. Concentraciones promedio, desviaciones estándar, valores máximo y mínimo para formaldehído, acetaldehído y acetona (ppbv.) para cada sitio de muestreo durante 2002 y 2003.

Sitio	Mes/año	Día	Intervalo de muestreo	CH ₂ O				CH ₃ CHO				CH ₃ COCH ₃			
				Media	Dev. Estand.	Máx	Mín.	Media	Dev. Estand.	Máx	Mín.	Media	Dev. Estand.	Máx	Mín.
RV-1	Mayo/2002	12-18	07:00-11:00	2.03	0.54			1.07	0.30			2.03	0.36		
			11:00-19:00	2.33	0.39	3.50	0.36	1.02	0.27	1.54	0.29	2.33	0.47	2.82	0.73
			19:00-07:00	0.68	0.99			0.58	0.25			1.31	0.57		
TEM-1	Mayo/2002	12-18	07:00-11:00	4.53	1.06			2.60	0.33			3.53	0.68		
			11:00-19:00	4.87	1.00	5.99	1.06	2.24	0.21	4.28	0.80	3.10	1.11	4.54	0.50
			19:00-07:00	2.17	1.65			1.67	1.33			1.49	1.25		
RV-2	Julio/2002	21-28	07:00-11:00	1.04	0.52			0.97	0.14			1.50	0.33		
			11:00-19:00	1.70	0.80	2.11	0.01	0.88	0.32	1.41	0.22	1.60	0.36	2.16	0.27
			19:00-07:00	0.46	0.20			0.30	0.08			0.55	0.23		
TEM-2	Julio/2002	21-28	07:00-11:00	3.24	0.89			2.27	0.23			2.94	0.73		
			11:00-19:00	4.33	0.99	5.46	0.14	1.90	0.67	2.63	0.19	2.23	0.43	3.94	0.24
			19:00-07:00	1.01	0.64			0.86	0.33			1.42	1.08		
CUE	Septiembre/2002	23-27	07:00-11:00	3.45	0.84			1.75	0.63			1.37	0.66		
			11:00-19:00	3.45	0.84	4.41	1.75	1.75	0.63	2.42	1.16	1.37	0.66	1.79	0.61
			19:00-07:00	2.17	0.90			1.53	0.40			1.21	0.40		
MP	Marzo/2003	3-8	07:00-11:00	1.73	0.48			0.65	0.09			0.80	0.32		
			11:00-19:00	1.83	0.46	2.56	0.90	0.58	0.13	0.77	0.35	0.66	0.38	1.27	0.07
			19:00-07:00	1.24	0.42			0.50	0.14			0.21	0.16		
BS	Marzo/003	3-8	07:00-11:00	1.42	0.61			1.22	1.05			0.77	0.45		
			11:00-19:00	1.55	0.85	2.98	0.23	1.01	0.64	2.88	0.15	0.44	0.35	1.27	0.01
			19:00-07:00	0.79	0.79			0.80	0.58			0.16	0.17		

RV-1: Rancho Viejo (12-18 de Mayo de 2002)
 RV-2: Rancho Viejo (21-28 de Julio de 2002)
 TEM-1: Temascaltepec (12-18 de Mayo de 2002)
 TEM-2: Temascaltepec (21-28 de Julio de 2002)
 CUE: Cuetzalan (23-27 de Septiembre de 2002)
 MP: Monte Pío (3-8 de Marzo de 2003)
 BS: Estación de Biología (3-8 de Marzo de 2003)

Tabla IV.13. Correlación de Rho Spearman entre concentraciones de carbonilos.

Sitio de muestreo	N [†]	Formaldehído: Acetaldehído	Formaldehído: Acetona	Acetaldehído : Acetona
Rancho Viejo (RV-1)	16	0.780*	0.785*	0.889*
Rancho Viejo (RV-2)	15	0.732*	0.786*	0.954*
Temascaltepec (TEM-1)	16	0.821*	0.876*	0.882*
Temascaltepec (TEM-2)	19	0.682*	0.295	0.665*
Cuetzalan (CUE)	7	0.357	0.500	0.964*
Monte Pfo (MP)	15	0.097	0.561*	0.617**
Estación de Biología (BS)	15	0.493	0.727*	0.675*

† Número de muestras

* La correlación es significativa al nivel 0.01 (prueba a ambos lados de la curva de distribución, two tailed test), respectivamente.

** La correlación es significativa al nivel 0.05 (prueba a ambos lados de la curva de distribución, two tailed test), respectivamente.

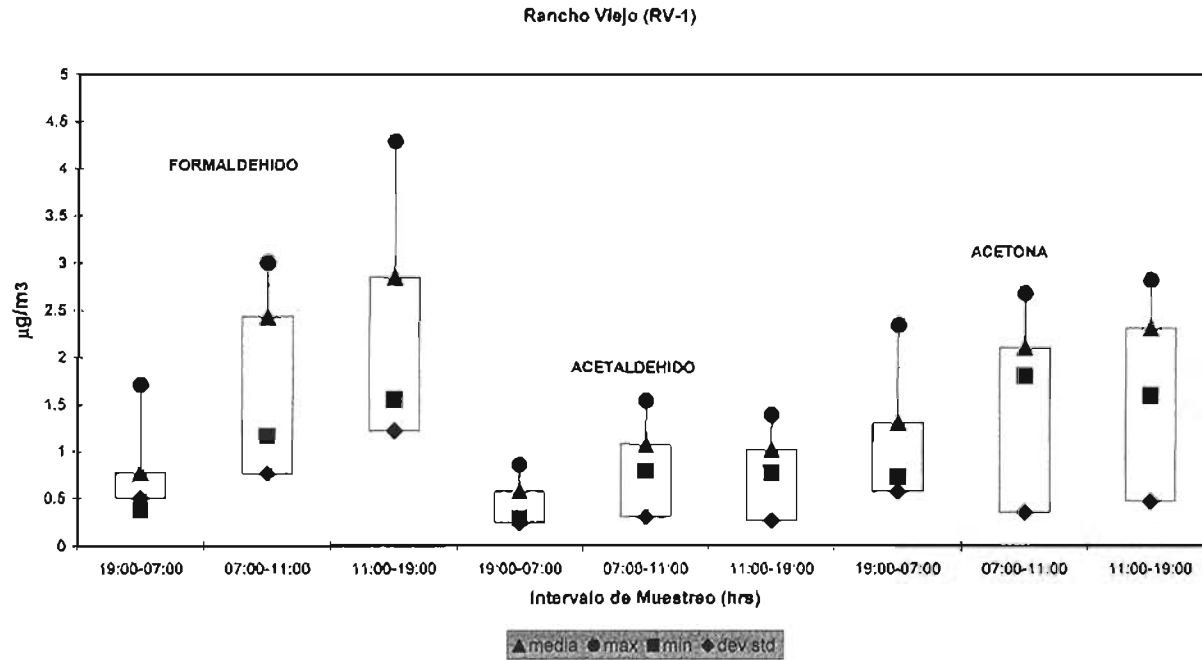


Figura IV.1. Media Aritmética, Desviación Estándar, Valores máximo y mínimo ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) para formaldehído, acetaldehído y acetona en la Primera campaña de muestreo en Rancho Viejo (RV-1), del 12 al 18 de Mayo de 2002.

Temascaltepec (TEM-1)

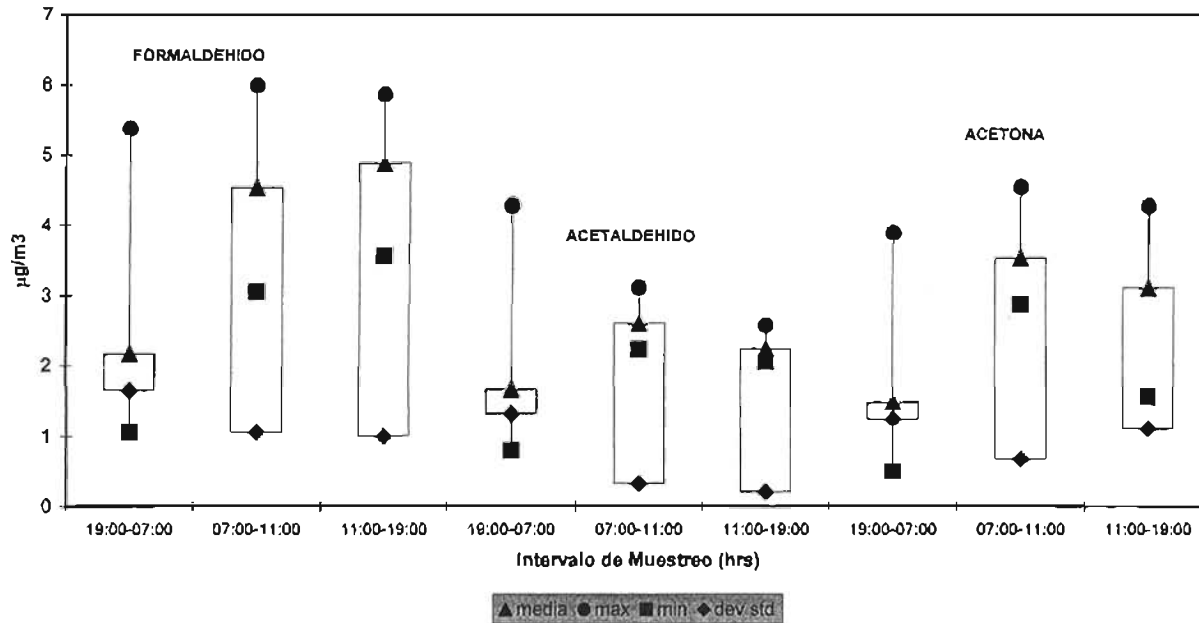


Figura IV.2. Media Aritmética, Desviación Estándar, Valores máximo y mínimo ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) para formaldehído, acetaldehído y acetona en la Primera campaña de muestreo en Temascaltepec (TEM-1), del 12 al 18 de Mayo de 2002.

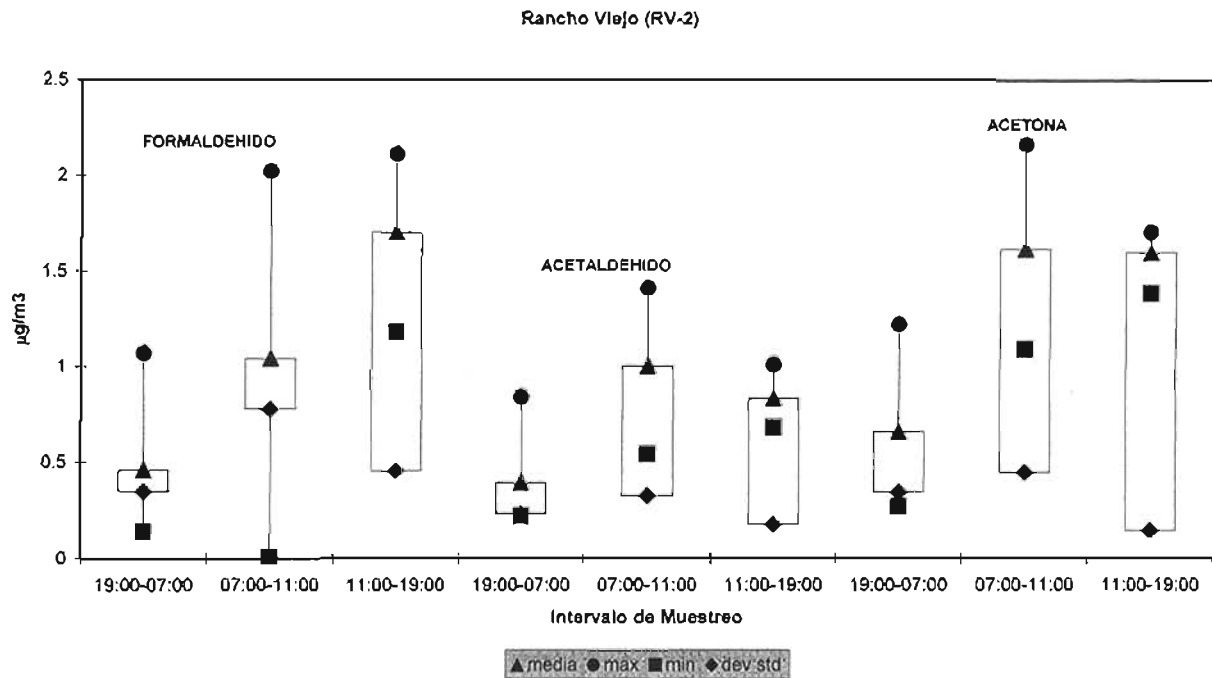


Figura IV.3. Media Aritmética, Desviación Estándar, Valores máximo y mínimo ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) para formaldehído, acetaldehído y acetona en la Segunda campaña de muestreo en Rancho Viejo (RV-2), del 21 al 28 de Julio de 2002.

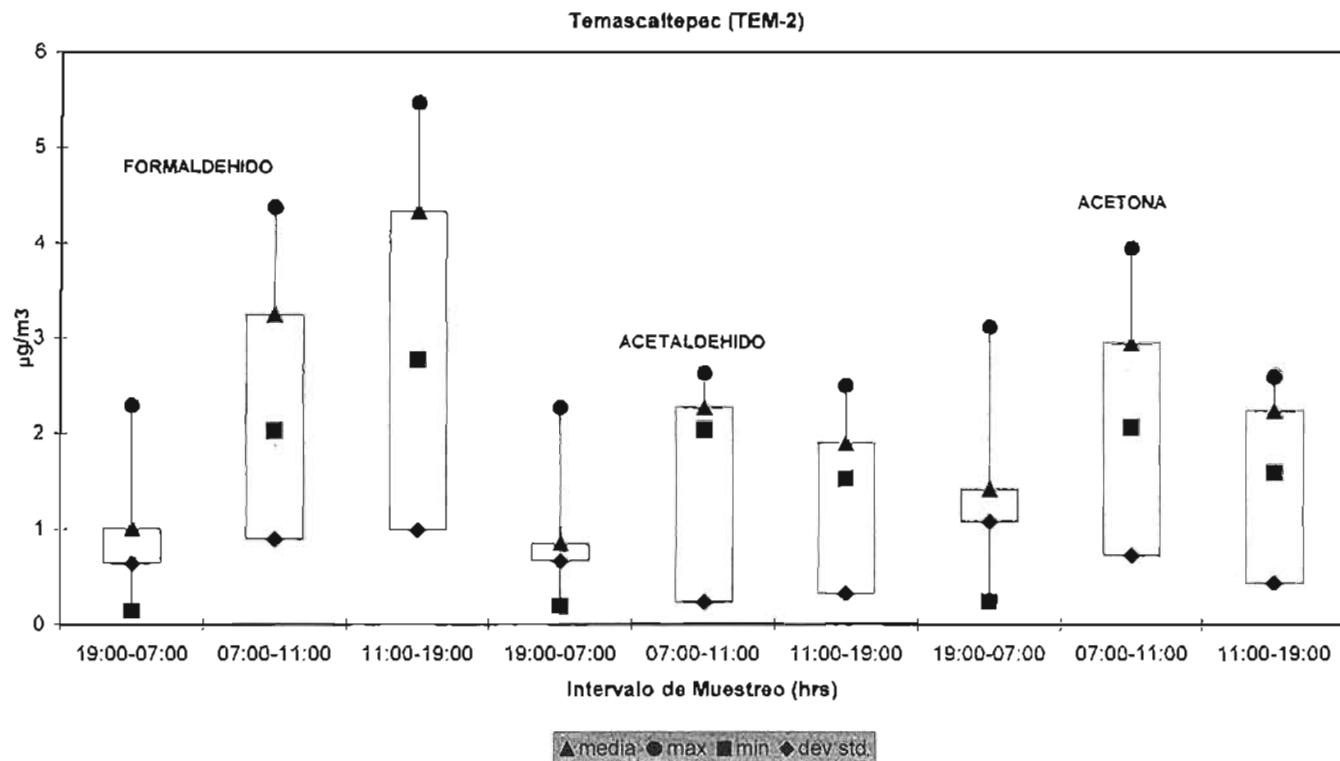


Figura IV.4. Media Aritmética, Desviación Estándar, Valores máximo y mínimo ($\mu\text{g m}^{-3}$) para formaldehído, acetaldehído y acetona en la Segunda campaña de muestreo en Temascaltepec (TEM-2), del 21 al 28 de Julio de 2002.

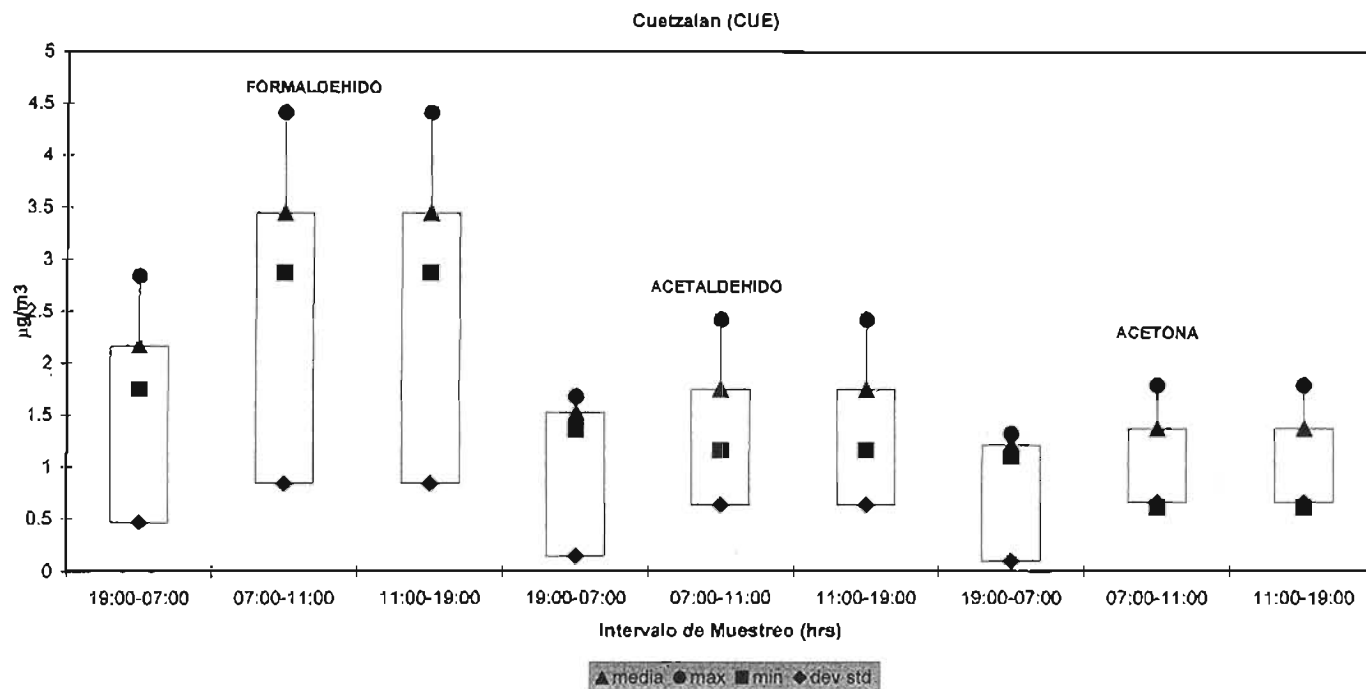


Figura IV.5. Media Aritmética, Desviación Estándar, Valores máximo y mínimo ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) para formaldehído, acetaldehído y acetona en la Tercera campaña de muestreo en Cuetzalan (CUE), del 23 al 27 de Septiembre de 2002.

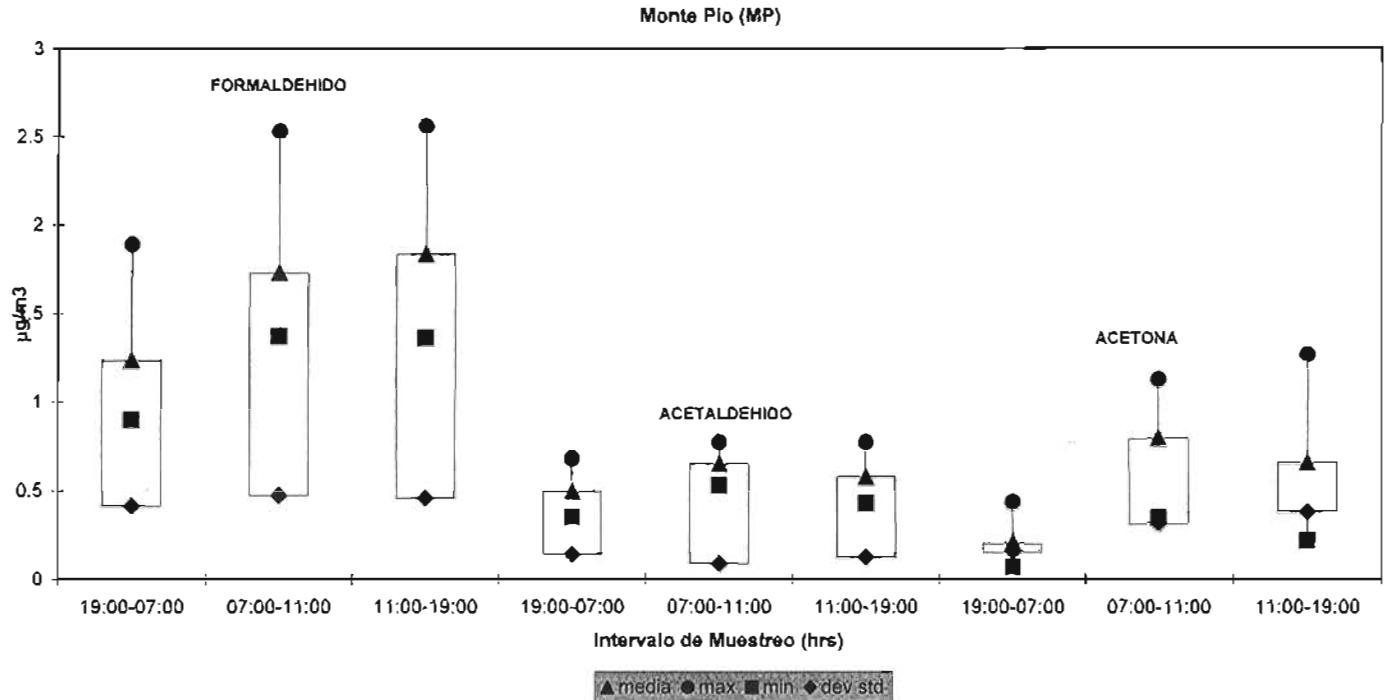


Figura IV.6. Media Aritmética, Desviación Estándar, Valores máximo y mínimo ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) para formaldehído, acetaldehído y acetona en la Cuarta campaña de muestreo en Monte Pío (MP), del 3 al 8 de Marzo de 2003.

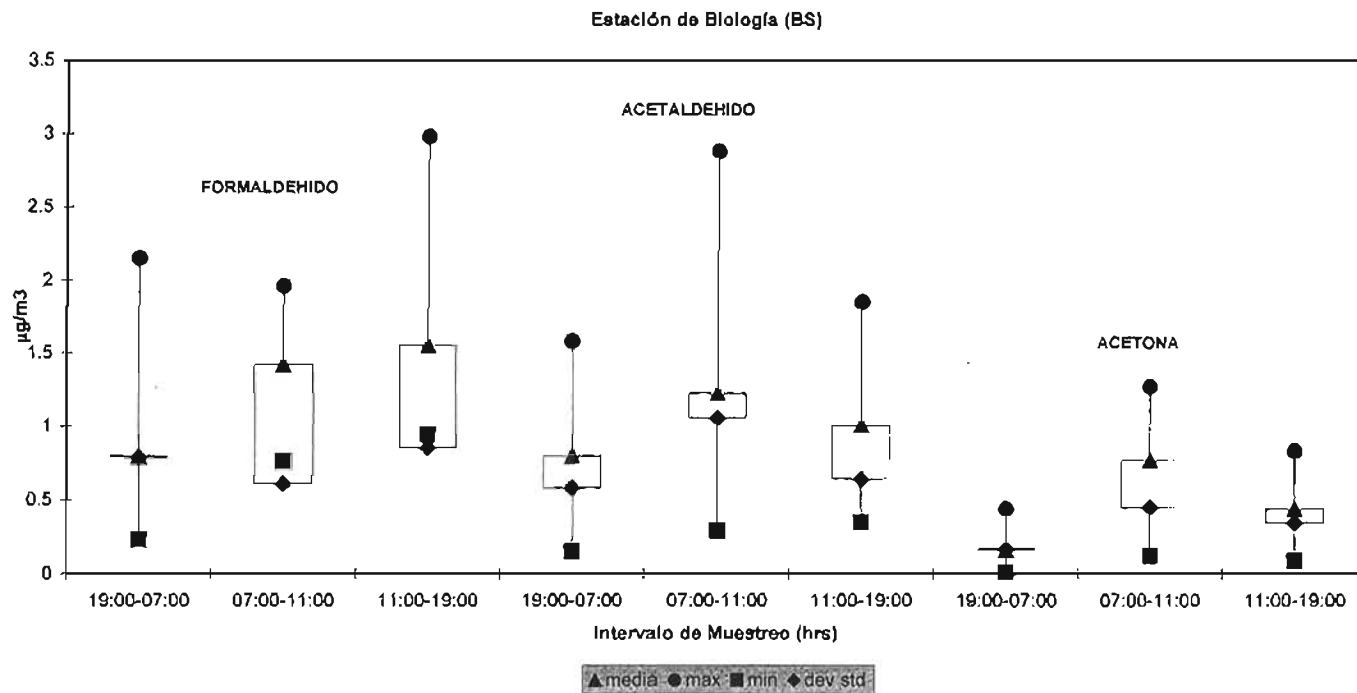


Figura IV.7. Media Aritmética, Desviación Estándar, Valores máximo y mínimo ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) para formaldehído, acetaldehído y acetona en la Cuarta campaña de muestreo en la Estación de Biología (BS), del 3 al 8 de Marzo de 2003.

IV.2.2. Razón de concentraciones formaldehído/acetaldehído.

Durante los periodos de estudio, las concentraciones de formaldehído siempre fueron mayores que las de acetaldehído y acetona para todos los sitios de muestreo. Comúnmente se usan las razones de concentración formaldehído/acetaldehído para comparar los resultados de mediciones de compuestos carbonilo colectados en diferentes locaciones (Grosjean *et al.* 1993). Valores relativamente altos para esta razón pueden reflejar la participación local de hidrocarburos naturales reactivos cuyas reacciones de oxidación producen más formaldehído que acetaldehído. Una campaña de medición llevada a cabo por H. Westberg de la Universidad de Washington en Scotia, PA dentro de un sitio boscoso caducifolio, en donde es de esperarse que la química del isopreno cumpla un papel importante mostró valores para esta razón de concentración formaldehído/acetaldehído de 10 (Shepson, 1989). Singh y Salas (1986) encontraron valores típicos para esta razón en diferentes sitios de Carolina del Sur de aproximadamente 2. Tanner y Meng (1984) reportaron valores para esta razón de 4.1 durante el invierno en Long Island y de 1.9 durante el verano. Por tanto, se observa que esta razón puede variar entre 1 y 2 para zonas urbanas y de hasta 10 para zonas boscosas con vegetación abundante, por lo que esta razón puede ser usada como una medida del impacto de hidrocarburos naturales en la fotoquímica de una masa de aire en particular. Los valores de esta razón (HCHO/CH₃CHO) encontrados en el presente estudio fueron los siguientes:

Sitio de Muestreo	Razón de Concentración (Formaldehído/Acetaldehído)
Rancho Viejo (RV-1)	1.86
Rancho Viejo (RV-2)	1.38
Temascaltepec (TEM-1)	1.75
Temascaltepec (TEM-2)	1.69
Cuetzalan (CUE)	1.68
Monte Pío (MP)	2.78
Estación de Biología (BS)	1.24

Estos resultados reflejan valores típicos de aire urbano (1-2), por tanto podemos sugerir que la participación local de hidrocarburos naturales reactivos fue menor que la participación local o por transporte, de hidrocarburos antropogénicos para todos los sitios de muestreo analizados en este estudio.

IV.2.3. Análisis Estadístico.

Se usaron métodos estadísticos no paramétricos para estimar si es que había diferencias significativas entre las concentraciones de carbonilos en los diferentes intervalos de tiempo de muestreo (de 07:00 a 11:00 h; de 11:00 a 19:00 h; y de 19:00 a 07:00 h). Se empleó la prueba de Kruskal-Wallis para comparar las concentraciones de cada compuesto carbonilo en los tres intervalos de tiempo de muestreo (Tabla IV.14). Para los resultados obtenidos en el sitio de muestreo de Cuetzalan no pudo aplicarse la prueba de Kruskal-Wallis debido a que esta prueba requiere al menos de tres grupos de datos (en este caso, los intervalos de tiempo de muestreo fueron únicamente dos: de 07:00 a 19:00 h y de 19:00 a 07:00 h), por esta razón, para dicho sitio se aplicó la prueba de Mann-Whitney. En Rancho Viejo y Temascaltepec, existieron diferencias significativas en todos los casos (al nivel $p \leq 0.05$) excepto para acetona en Temascaltepec durante la primera campaña de muestreo efectuada del 12 al 18 de Mayo de 2002. Estas diferencias también han sido reportadas en otros estudios (Slemr *et al.*, 1996; Granby *et al.* 1997; Viskari *et al.* 2000). En aquellos casos en los cuales se hallaron diferencias

significativas, fue necesario aplicar la prueba de Mann-Whitney para pares de muestras para determinar si existían diferencias significativas al nivel 0.05 en las horas de tiempo de día (de 07:00 a 11:00 h y de 11:00 a 19:00 h) y de tiempo de noche (de 19:00 a 07:00 h). Ambas pruebas fueron aplicadas al nivel $p \leq 0.05$ (Tablas IV.15 y IV.16).

Hubo diferencias significativas entre las horas de tiempo de día y de tiempo de noche para formaldehído en Rancho Viejo durante la primera campaña de muestreo, en Temascaltepec para la primera y segunda campañas de muestreo y en Cuetzalan durante la tercera campaña de muestreo. Para acetaldehído, se observaron las mismas diferencias, excepto para el primer periodo de muestreo en Temascaltepec. Monte Pío y la Estación de Biología no mostraron diferencias significativas para formaldehído y acetaldehído, indicando que las concentraciones de carbonilos permanecieron constantes a lo largo del día, esto es, que no hubieron diferencias significativas entre las horas de tiempo de día (de 07:00 a 11:00 h y de 11:00 a 19:00 h) y las horas de tiempo de noche (de 19:00 a 07:00 h).

La acetona mostró diferencias significativas durante la segunda campaña de muestreo en Rancho Viejo, en Temascaltepec, durante la primera y segunda campañas de muestreo, en el intervalo de 07.00 a 11.00 h: 19:00 a 07.00 h, en la Estación de Biología dentro del mismo intervalo y en ambos intervalos en el sitio de Monte Pío. Aunque el número de muestras es pequeño, se ve cierta tendencia en la variación de las concentraciones de compuestos carbonilo: las concentraciones de formaldehído y acetaldehído variaron significativamente entre los diferentes periodos de muestreo en una manera más consistente, sólo en aquellos sitios de muestreo relativamente cercanos a fuentes antropogénicas (Rancho Viejo y Temascaltepec). En Cuetzalan, el cual constituye un sitio más lejano a fuentes antropogénicas en comparación con Temascaltepec y Rancho Viejo, únicamente el formaldehído mostró variaciones significativas en sus concentraciones. Esto podría indicar que la variación de las concentraciones de carbonilos en los diferentes intervalos de tiempo de día, en Rancho Viejo, Temascaltepec, y en una menor medida en Cuetzalan, dependen de procesos de transporte a cortas distancias de las fuentes de contaminación. Un posible proceso de transporte es el movimiento de los contaminantes emitidos en la Ciudad de México durante las horas de la mañana hacia áreas montañosas cercanas a través de una combinación compleja de vientos de montaña (vientos anabáticos) y vientos sinópticos. Este proceso podría explicar las concentraciones mayores de carbonilos observadas en las horas de tiempo de día, especialmente en Rancho Viejo y Temascaltepec. Por el contrario, puesto que Monte Pío y la Estación de Biología se encuentran más alejados de fuentes de contaminación, el efecto de los vientos locales no es suficientemente fuerte para transportar contaminantes desde centros urbanos distantes, por tanto, las concentraciones de carbonilos permanecen constantes a lo largo del día, en relación a otros sitios de muestreo y únicamente experimentan cambios en caso de presentarse fenómenos meteorológicos regionales o a gran escala como es el caso de los frentes fríos, que constituyen el principal proceso de transporte en lugares relativamente aislados.

IV.2.4. Comparación de los resultados obtenidos en el presente estudio con resultados obtenidos en otros sitios.

No existen muchas mediciones de carbonilos realizadas en sitios rurales reportadas en la bibliografía, sin embargo, resulta interesante comparar los resultados del presente estudio con respecto a aquellos reportados en otras áreas y sitios rurales (Tabla IV.17). Las concentraciones promedio de los carbonilos encontrados en este estudio se encuentran en buen acuerdo con aquellas reportadas en otras áreas rurales y sitios limpios alrededor del mundo. Este conjunto de datos representa una de las escasas mediciones de compuestos carbonilo realizadas en sitios rurales en México.

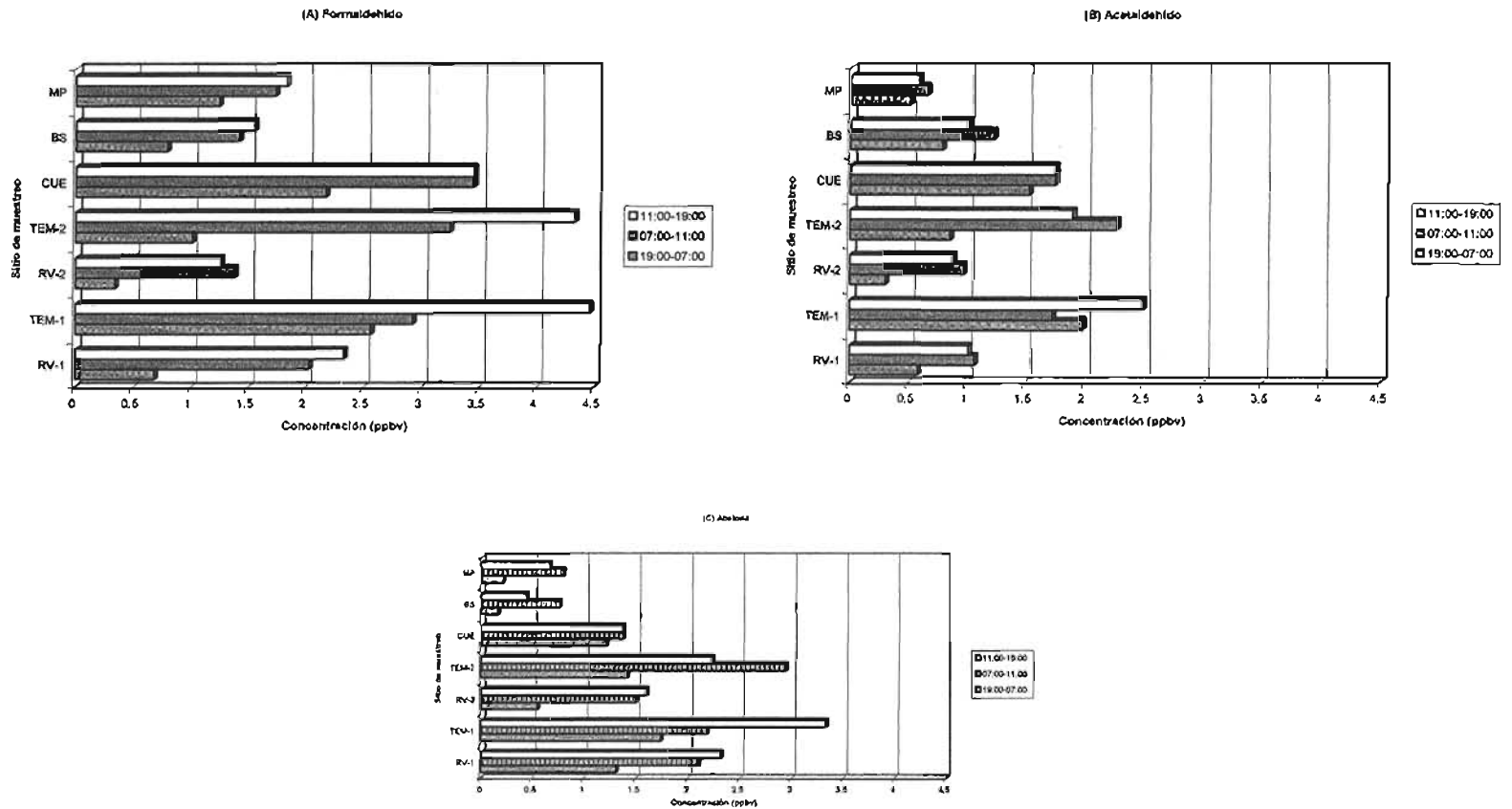


Figura IV.8. Variaciones diurnas para Formaldehído (A), Acetaldehído (B) y Acetona (C) como una función del tiempo de día (intervalo de muestreo para cada sitio).

Tabla IV.14. Comparación de las concentraciones de carbonilos entre los tres intervalos de tiempo de muestreo usando la prueba no paramétrica de Kruskal-Wallis.

SITIO DE MUESTREO	PERIODO DE MUESTREO	χ^2		
		FORMALDEHIDO	ACETALDEHIDO	ACETONA
Rancho Viejo (RV-1)	12-18/Mayo/2002	9.348 *	7.371 *	4.823
Temascaltepec (TEM-1)	12-18/Mayo/2002	6.294 *	5.981 *	5.347
Rancho Viejo (RV-2)	21-28/Julio/2002	6.083 *	9.708 *	9.458*
Temascaltepec (TEM-2)	21-28/Julio/2002	13.652 *	9.697*	5.426 *
Monte Pfo (MP)	3-8/Marzo/2003	3.620	3.829	7.440*
Estación de Biología (BS)	3-8/Marzo/2003	3.867	0.560	4.500

* Significativo al nivel 0.05.

La Prueba de Kruskal-Wallis requiere al menos tres grupos de datos.

Tabla IV.15. Comparación de las concentraciones de carbonilos entre pares de intervalos de tiempo de muestreo usando la prueba no paramétrica de Mann-Whitney.

Par de intervalos de muestreo	Mann-Whitney U		
	Formaldehído	Acetaldehído	Acetona
Rancho Viejo (RV-1):			
07:00-11:00 h: 11:00-19:00 h	10	12	10
07:00-11:00 h: 19:00-07:00 h	1*	2*	5
11:00-19:00 h: 19:00-07:00 h	1*	3*	5
Rancho Viejo (RV-2):			
07:00-11:00 h: 11:00-19:00 h	12	8	10
07:00-11:00 h: 19:00-07:00 h	0*	0*	0*
11:00-19:00 h: 19:00-07:00 h	5	0*	0*
Temascaltepec (TEM-1):			
07:00-11:00 h: 11:00-19:00 h	11	4	10
07:00-11:00 h: 19:00-07:00 h	4*	5	4*
11:00-19:00 h: 19:00-07:00 h	3*	5	5
Temascaltepec (TEM-2):			
07:00-11:00 h: 11:00-19:00 h	6	5*	6
07:00-11:00 h: 19:00-07:00 h	1*	4*	7*
11:00-19:00 h: 19:00-07:00 h	0*	5*	10
Cuetzalan (CUE):			
07:00-11:00 h: 19:00-07:00 h	0*	5	4
Monte Pío (MP):			
07:00-11:00 h: 11:00-19:00 h	9	6.5	10
07:00-11:00 h: 19:00-07:00 h	5	4	1*
11:00-19:00 h: 19:00-07:00 h	5	8	2*
Estación de Biología (BS):			
07:00-11:00 h: 11:00-19:00 h	12	12	7
07:00-11:00 h: 19:00-07:00 h	5	9	3*
11:00-19:00 h: 19:00-07:00 h	4	10	7

* Existe una diferencia significativa al nivel $p \leq 0.05$.

Tabla IV.16. Concentraciones de Formaldehído, acetaldehído y acetona medidas en otros sitios rurales.

Sitio	Formaldehído	Acetaldehído	Acetona	Referencias
En aire limpio en Point Barrow, Alaska.		0.2 - 0.3 ppbv		Cavanagh <i>et al.</i> (1969)
En un Área rural en las montañas Hunsrück (Finthen, Germany).	0.7 - 5 ppbv			Neitzer and Seiler (1981)
En sitios remotos de la costa oeste de Irlanda. En el Atlántico (35°N)	0.1 - 2.5 ppbv		500 pptv	Lowe <i>et al.</i> (1981) Penkert (1982)
En un sitio rural continental en Julich, Alemania.	1 - 10 ppbv			Lowe and Schmidt (1983)
En un sitio en las montañas Whiteface, NY		0.3 - 0.7 ppbv		Schulam <i>et al.</i> (1985)
En un sitio rural en Pennsylvania.			0.2 - 1.8 ppbv	H Westberg (1987)
En un sitio rural en Schauinsland, Alemania.		0.1 - 1.8 ppbv (1996)	1.7 ppbv (1988) 0.2 - 4.6 ppbv (1996)	Schubert <i>et al.</i> (1988) Slemr and Junkermann (1996)
En dos sitios rurales en Central Ontario.	1.6 ppbv	Egbert, Ontario (0.16 - 1.93 ppbv) Dorset, Ontario (0.13 - 1.66 ppbv)	1.6 ppbv	Shepson <i>et al.</i> (1991)
En Wank, Alemania.			1.5 ppbv	Slemr <i>et al.</i> (1993)
En una atmósfera tropical limpia en Venezuela.	Concentración máxima de 2 ppbv.			Trapp and Servos (1995)
En un sitio rural localizado a 32 km al suroeste de Nashville, Tennessee.		0.66 - 3.6 ppbv	4.3 ppbv	Riemer <i>et al.</i> (1998)
En un bosque tropical en Central Amazonia.		0.1 - 1.2 ppbv		Kesselmeier <i>et al.</i> (2000)
En una plantación de pinos "ponderosa" en Sierra Nevada Mountains, Julio, 1997.			1.4 - 7.8 ppbv	Goldstein and Schade (2000)
Temascaltepec, Estado de México en Mayo y Julio, 2002	1.16 - 5.99 ppbv (Mayo) 0.14 - 5.46 ppbv (Julio)	0.8 - 4.28 ppbv (Mayo) 0.19 - 2.63 ppbv (Julio)	0.5 - 4.54 ppbv (Mayo) 0.24 - 3.94 ppbv (Julio)	Este estudio
Rancho Viejo, Estado de México en Mayo y Julio, 2002	0.36 - 3.5 ppbv (Mayo) 0.01 - 2.11 ppbv (Julio)	0.29 - 1.54 ppbv (Mayo) 0.22 - 1.41 ppbv (Julio)	0.73 - 2.82 ppbv (Mayo) 0.27 - 2.16 ppbv (Julio)	Este estudio
Cuetzalan, Puebla, México 23-27 Septiembre, 2002	1.75 - 4.41 ppbv	1.16 - 2.42 ppbv	0.61 - 1.79 ppbv	Este estudio
Monte Pío, Veracruz, México 3-8 Marzo, 2003	0.90 - 2.56 ppbv	0.35 - 0.77 ppbv	0.07 - 1.27 ppbv	Este estudio
Estación de Biología "Los Tuxtlas", Veracruz, México, 3-8 Marzo, 2003	0.23 - 2.98 ppbv	0.15 - 2.88 ppbv	0.01 - 1.27 ppbv	Este estudio

IV.2.5. Análisis de los mapas de trayectoria de las masas de aire 24 h hacia atrás (24 hour back trajectory).

Como anteriormente se mencionó (en la Sección III de este trabajo), debido a la imposibilidad de contar con datos meteorológicos en los sitios de muestreo, por ser éstos sitios rurales en donde no se cuenta con una estación meteorológica y por no contar con el apoyo de una estación portátil, se recurrió al uso de un modelo meteorológico como una alternativa que permitiera aproximar el posible origen de las masas de aire, teniendo conciencia de las limitaciones y ventajas que representa el usar un modelo meteorológico en sustitución a datos de superficie medidos en campo. Por lo anterior se determinó usar el modelo HYSPLIT de la NOAA para el cálculo de las trayectorias de las masas de aire 24 horas hacia atrás para cada uno de los sitios de muestreo durante los periodos de estudio, esto, debido a la facilidad de contar con dicho modelo disponible en la página web de la NOAA. Este modelo constituye un híbrido entre un modelo Lagrangiano y un modelo de partícula simple. La versión utilizada fue la 4.0 (<http://www.arl.noaa.gov/ready.html>). Los resultados del modelo consisten en mapas de trayectoria que muestran una vista aérea de la ruta que toma una parcela de aire, así como una vista vertical de su movimiento a diferentes altitudes. El modelo dispone de un archivo actualizado de datos globales en formato ARL a través del programa Ready (Real-time Environment Applications and Display System). En la sección III de este estudio se muestran una descripción detallada del modelo, así como las consideraciones y limitaciones del mismo y por otro lado, en el Apéndice B se muestran las principales ecuaciones utilizadas en el modelo.

Para evitar las subestimaciones del modelo debido a la rugosidad del terreno en zonas montañosas, tal como lo es nuestro caso de estudio, se calcularon las trayectorias tanto a la altura real de la estación de estudio como a otras dos alturas al nivel del mar. Resultados similares entre las 3 trayectorias calculadas a estas condiciones, se traduce en una mayor confianza en los resultados obtenidos.

Por otro lado, se calcularon las incertidumbres o errores de integración para las trayectorias hacia atrás de las masas de aire calculadas para cada uno de los sitios medidos durante los periodos de interés. Para esto, se calculó la trayectoria hacia delante de un punto de origen de la trayectoria hacia atrás y se determinó el punto final de dicha trayectoria hacia delante. El error de integración o incertidumbre del modelo es calculado como la mitad de la distancia entre el punto inicial y el punto final. Las incertidumbres asociadas a los errores de integración para las trayectorias calculadas en los sitios de muestreo se muestran en la Tabla IV.17. Se observa que el error de integración se encuentra por debajo de 1 grado de latitud para las trayectorias calculadas en Rancho Viejo y Temascaltepec (para la primera y segunda campañas de muestreo) y por debajo de 2.7 grados de latitud para las trayectorias calculadas para las masas de aire en el sitio de Cuetzalan durante la tercera campaña de muestreo. Las incertidumbres calculadas para Rancho Viejo y Temascaltepec se encuentran dentro de un nivel aceptable ($< 1^\circ$ de latitud), sin embargo las incertidumbres asociadas a las trayectorias de las masas de aire en el sitio de Cuetzalan son altas (aproximadamente 3 veces que para el resto de los sitios estudiados). Por lo anterior, las trayectorias calculadas para este sitio no son confiables, por lo que solo deben tomarse como una mera aproximación del probable origen de las masas de aire.

De acuerdo a lo anterior, se calcularon las trayectorias de las masas de aire 24 horas hacia atrás para Rancho Viejo, Temascaltepec y Cuetzalan. Con base al origen de las masas de aire se analizaron las concentraciones promedio de los compuestos carbonilo mediante el uso de las trayectorias de las masas de aire 24 horas hacia atrás para los periodos de muestreo en dichos sitios de muestreo. Las trayectorias fueron calculadas 0:00 hrs (UTC) y 700 mb mediante el

empleo del modelo HYSPLIT de la NOAA, anteriormente descrito en la sección III de este trabajo (Draxler and Hess, 1998). Las concentraciones promedio y los resultados de los análisis de las trayectorias de las masas de aire (origen de las masas de aire) se muestran en las Figuras IV.9 a IV.13. En el Apéndice C se muestran los mapas de trayectoria para Rancho Viejo, Temascaltepec (primera y segunda campañas de muestreo) y para Cuetzalan (tercera campaña de muestreo).

Las concentraciones promedio para formaldehído, acetaldehído y acetona en Rancho Viejo (Primera campaña de muestreo) fueron mayores cuando las trayectorias de las masas de aire indicaban un posible origen en el noreste (Figura IV.9). En Temascaltepec (Primera campaña de muestreo), las concentraciones promedio de formaldehído, acetaldehído y acetona fueron mayores cuando las masas de aire provenían del noreste (Figura IV.11). En Rancho Viejo durante la Segunda campaña de muestreo, las concentraciones promedio de acetaldehído y acetona mostraron valores mayores cuando las trayectorias de las masas de aire indicaban un posible origen desde el noreste. Para el caso del formaldehído medido en este sitio durante dicho periodo de muestreo, las concentraciones promedio fueron mayores cuando las masas de aire provenían del este (Figura IV.10). En Temascaltepec (Segunda campaña de muestreo), las concentraciones medias para formaldehído, acetaldehído y acetona mostraron valores mayores cuando el origen de las masas de aire apuntaba provenir desde el noreste (Figura IV.12). Para la acetona, las concentraciones fueron mayores cuando las masas de aire de acuerdo a las trayectorias provenían del este.

Rancho Viejo y Temascaltepec se encuentran localizados sobre una línea que va de noreste a suroeste (una trayectoria la cual se espera que represente aire relativamente contaminado), por tanto, el análisis se realizó con respecto a estos campos de viento. Cuetzalan, por su parte se encuentra localizado en una línea que vade suroeste a noreste (una trayectoria que se espera, represente aire relativamente contaminado). Como era de esperarse, los resultados observados en Rancho Viejo y Temascaltepec durante la primera y segunda campañas de muestreo mostraron un transporte de contaminantes consistente desde las ciudades de México y Toluca hacia estos sitios. En Cuetzalan, durante la Tercera campaña de muestreo, las concentraciones promedio para formaldehído, acetaldehído y acetona fueron mayores cuando las masas de aire tuvieron un probable origen desde el suroeste (Figura IV.13), indicando un posible transporte de contaminantes desde las carreteras estatal y federal y desde el poblado de Zacapoxtla.

Para el caso de los sitios muestreados durante la Cuarta campaña de muestreo (del 3 al 8 de Marzo de 2003), la Estación de Biología y Monte Pío, no se presentan los resultados del análisis de las concentraciones de carbonilos en relación a las trayectorias de las masas de aire debido a que los resultados del modelo no se equipararon con respecto a las observaciones realizadas en campo, posiblemente como resultado de una combinación de fenómenos meteorológicos, en específico el paso de un fuerte viento proveniente del sur-sureste, conocido localmente con el nombre de "surada", y cuyas primeras señales aparecieron alrededor de las 09:00 h el 5 de Marzo de 2003, cuando un fuerte viento comenzó a soplar desde el sureste y al mismo tiempo, un fuerte viento frío que sopló desde el norte (conocido localmente como "norte") siendo más notorio alrededor de las 19:00 h del 6 de Marzo de 2003, cuando el cielo se tornó nublado. Aunque no se contó con una estación meteorológica en el sitio para la colección de datos de campo, la presencia de un frente frío que barrió las costas del Golfo de México fue detectado por el Observatorio Meteorológico del Centro de Previsión del Golfo de México del Observatorio Meteorológico Nacional ubicado en el puerto de Veracruz el 4 de Marzo de 2003, observándose un cambio en la dirección del viento en contra de las manecillas de reloj desde el norte observado entre las 03:00 y 04:10 h. El viento permaneció en esa dirección (soplando desde el norte) hasta aproximadamente las 12:10 h, cuando la dirección comenzó a cambiar en

el sentido de las manecillas de reloj de norte a este hasta las 15:00 h. Estos fenómenos meteorológicos representaron una oportunidad única de referir las concentraciones de los compuestos carbonilo a parámetros meteorológicos, por lo cual a continuación se hace una descripción detallada con base a observaciones de campo con atención especial en los resultados obtenidos durante el paso de la "surada" y del "norte".

Aunque como ya se mencionó, no hubo disponibilidad en estos sitios de estaciones meteorológicas, pudo observarse un fenómeno interesante: las concentraciones de formaldehído, acetaldehído y acetona se incrementaron significativamente en la Estación de Biología y únicamente las concentraciones de formaldehído se incrementaron de forma significativa en Monte Pío. (Tabla IV.18), entre las 07:00 y 11:00 h precisamente cuando comenzó a soplar un viento frío procedente del sureste. Este hecho es consistente con la localización de fuentes de contaminación con respecto a la Estación de Biología y Monte Pío. Al sureste de estos sitios se encuentran localizadas refinerías de petróleo y complejos petroquímicos en los estados de Tabasco y Veracruz. Parece claro que fuertes vientos del sureste propiciaron el transporte de contaminantes de estas fuentes de contaminación a los sitios de muestreo. Sin embargo, no fue posible conocer si la selva tropical ubicada al sur y sureste de los sitios de muestreo, contribuyó al incremento observado en las concentraciones de carbonilos. Las concentraciones de carbonilos también fueron mayores en el periodo de 11:00 a 19:00 h coincidiendo con el hecho de que el viento proveniente del sureste se mantuvo soplando en esta dirección. Cabe destacar que las concentraciones de carbonilos comenzaron a decrecer entre las 19:00 h del 5 de Marzo y las 07:00 del 6 de Marzo de 2003 cuando el viento proveniente del sur-sureste alcanzó su máxima velocidad, posiblemente debido a un efecto de dilución. En ese momento, vientos provenientes del norte comenzaron a soplar desde el mar como resultado del paso de un frente frío cuyos efectos fueron claramente notorios durante las horas de la tarde, lo que hizo que las concentraciones de carbonilos decrecieran posteriormente. Después del paso del frente frío, las concentraciones de carbonilos en ambos sitios de muestreo no experimentaron cambios significativos, excepto para el formaldehído cuya concentración decreció significativamente en ambos sitios. Esto puede explicarse por la mayor reactividad y menor tiempo de vida media de este compuesto. El viento fuerte proveniente del sureste y el frente frío observados el 5 y 6 de Marzo, y el 6 y 7 de Marzo, respectivamente, fueron fenómenos meteorológicos que ayudaron a identificar embones de fuentes contaminantes situadas al sur y sureste de Monte Pío y de la Estación de Biología, como el principal origen de los niveles de carbonilos observados en estos sitios. No fue posible conocer la contribución de las fuentes biogénicas de la selva tropical al sur de Monte Pío a las concentraciones de los carbonilos medidos en dichos sitios de muestreo.

Estos resultados sugieren que las concentraciones de carbonilos sobre el océano fueron mayores que aquellas observadas en la selva tropical. Si los carbonilos hubieran sido emitidos a la atmósfera por la selva tropical en cantidades apreciables, ya sea directa o indirectamente por medio de reacciones fotoquímicas de hidrocarburos biogénicos emitidos por la vegetación, esto hubiera sido traducido en un incremento en las concentraciones de carbonilos cuando el viento soplaban desde el sur (desde la selva tropical) y no cuando el viento soplaban desde el mar durante el paso del frente frío. Sin embargo, se observó lo opuesto, lo cual posiblemente fue el resultado del transporte de aire contaminado a partir de fuentes antropogénicas distantes a causa del frente frío. Los frentes fríos típicamente atraviesan el Golfo de México desde Texas hasta los estados de Veracruz y Tabasco en la República Mexicana.

Por otro lado, los resultados observados en Rancho Viejo también sugieren que la contribución antropogénica a los niveles de carbonilos fue más importante que la contribución biogénica. El hecho de que las concentraciones de carbonilos observadas en este sitio son muy similares a

aquéllas encontradas en Monte Pío y en La Estación de Biología, indica que el tipo de vegetación no parece tener un efecto importante sobre los niveles de carbonilos, así, Rancho Viejo se encuentra rodeado de un bosque de coníferas, mientras que Monte Pío y la Estación de Biología se encuentran rodeados por vegetación de selva tropical. Consecuentemente, podemos asumir que el transporte de contaminantes atmosféricos a partir de fuentes antropogénicas parece ser el origen principal de los niveles de carbonilos observados en este estudio.

Tabla IV.17. Incertidumbres asociadas a los errores de integración para las trayectorias calculadas en los sitios de muestreo.

Sitio	Error de Integración
Rancho Viejo (RV-1)	0.55° latitud
Rancho Viejo (RV-2)	0.28° latitud
Temascaltepec (TEM-1)	0.63° latitud
Temascaltepec (TEM-2)	0.26° latitud
Cuetzalan (CUE)	2.61° latitud

Tabla IV.18 Variación horaria de las concentraciones de formaldehído, acetaldehído y acetona ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) y la dirección del viento en Monte Pío y la Estación de Biología.

Fecha de muestreo	Intervalo de tiempo de muestreo	Formaldehído ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		Acetaldehído ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		Acetona ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		Dirección del viento
		MP	BS	MP	BS	MP	BS	
Marzo 3, 2003	11:00 - 19:00 hrs	2.29	1.36	1.39	0.63	3.01	0.21	NE
Marzo 3-4, 2003	19:00 - 07:00 hrs	1.28	0.28	1.10	0.27	0.24	0.14	SSE
Marzo 4, 2003	07:00 - 11:00 hrs	1.83	0.93	1.12	0.52	0.83	0.28	NE
Marzo 4, -2003	11:00 - 19:00 hrs	1.89	1.26	0.77	0.83	0.52	0.26	E
Marzo 4-5, 2003	19:00 - 07:00 hrs	1.10	0.88	0.76	0.70	0.17	0.31	ESE
Marzo 5, 2003	07:00 - 11:00 hrs	3.10	2.40	1.15	1.06	2.30	3.01	NNW
Marzo 5, 2003	11:00 - 19:00 hrs	3.14	3.66	1.08	2.59	1.45	1.78	NW
Marzo 5-6, 2003	19:00 - 07:00 hrs	2.32	2.64	0.63	2.11	1.04	1.04	SSE
Marzo 6, 2003	07:00-11:00 hrs	2.20	2.15	1.26	2.95	2.68	2.63	SSE
Marzo 6, 2003	11:00 - 19:00 hrs	2.25	2.09	1.04	3.33	1.26	1.97	NNW
Marzo 6-7, 2003	19:00 - 07:00 hrs	1.72	0.74	0.76	2.84	0.31	0.40	NNW
Marzo 7, 2003	07:00 - 11:00 hrs	1.79	2.29	0.95	5.18	1.40	1.66	NNW
Marzo 7, 2003	11:00 - 19:00 hrs	1.67	1.15	0.92	1.67	1.59	1.02	NW
Marzo 7-8, 2003	19:00 - 07:00 hrs	1.15	0.33	1.22	1.24	0.74	0.02	SE
Marzo 8, -2003	07:00-11:00 hrs	1.68	0.93	1.39	1.30	2.25	1.52	E
Concentración media		1.96	1.54	1.03	1.81	1.32	1.08	
Desviación Estándar		0.61	0.96	0.23	1.35	0.90	0.97	

MP: Monte Pío

BS: Estación de Biología.

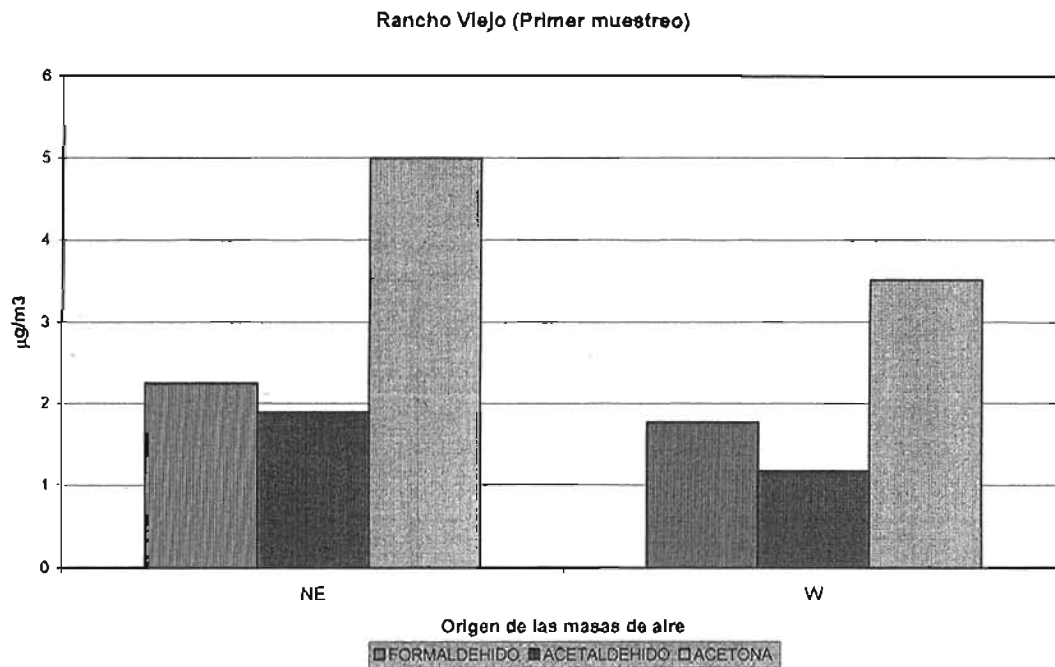


Figura IV.9. Concentraciones promedio de carbonilos medidos en Rancho Viejo (RV-1) durante la Primera campaña de muestreo de acuerdo al origen de las masas de aire a 0 hrs UTC y 700 mbar.

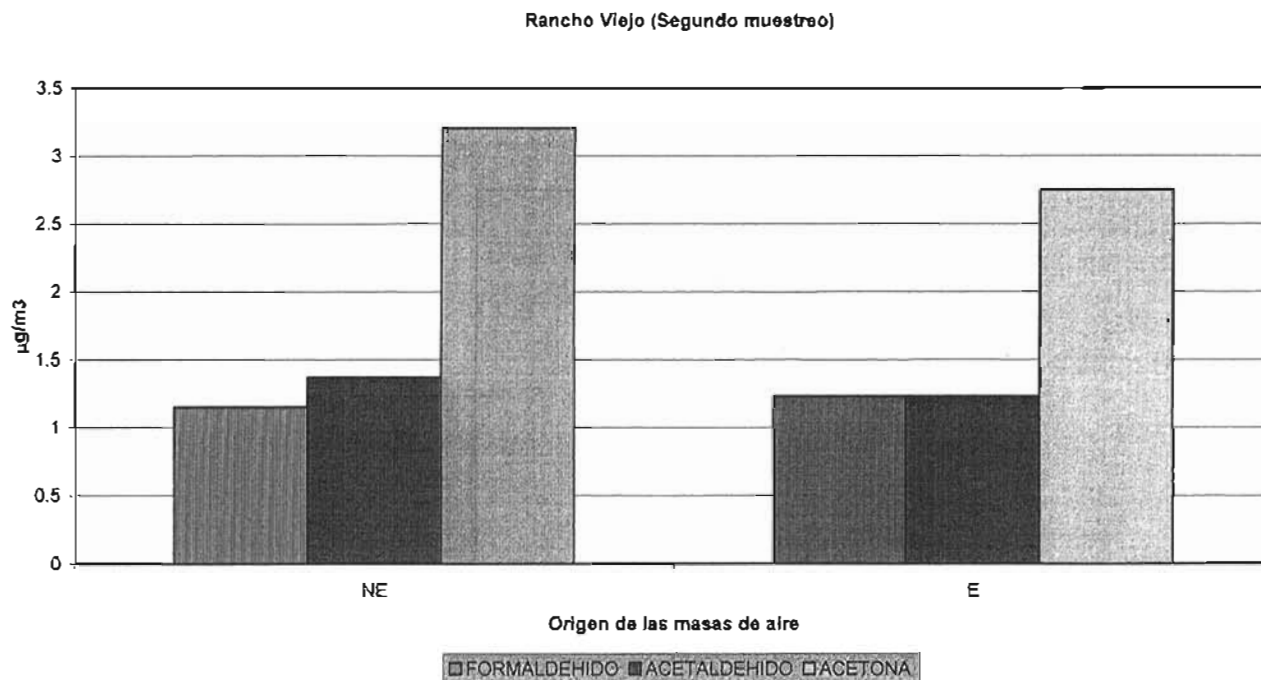


Figura IV.10. Concentraciones promedio de carbonilos medidos en Rancho Viejo (RV-2) durante la Segunda campaña de muestreo de acuerdo al origen de las masas de aire a 0 hrs UTC y 700 mbar.

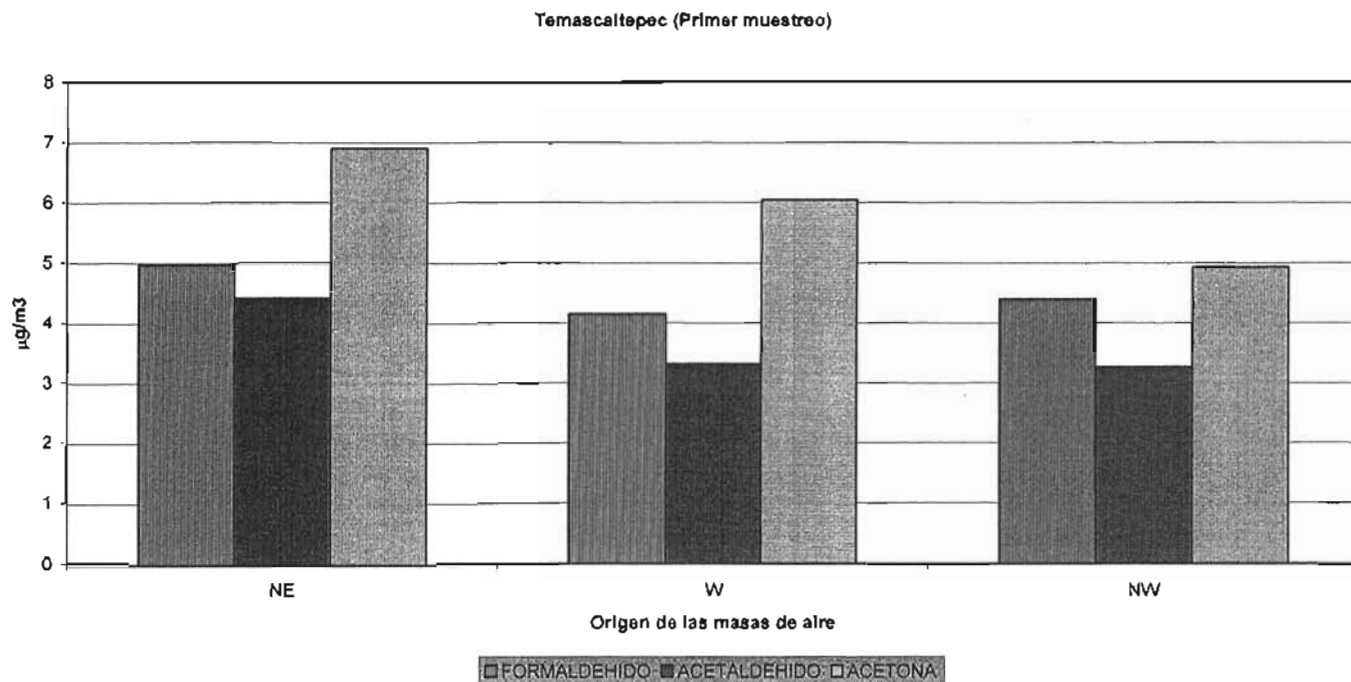


Figura IV.11. Concentraciones promedio de carbonilos medidos en Temascaltepec (TEM-1) durante la Primera campaña de muestreo de acuerdo al origen de las masas de aire a 0 hrs UTC y 700 mbar.

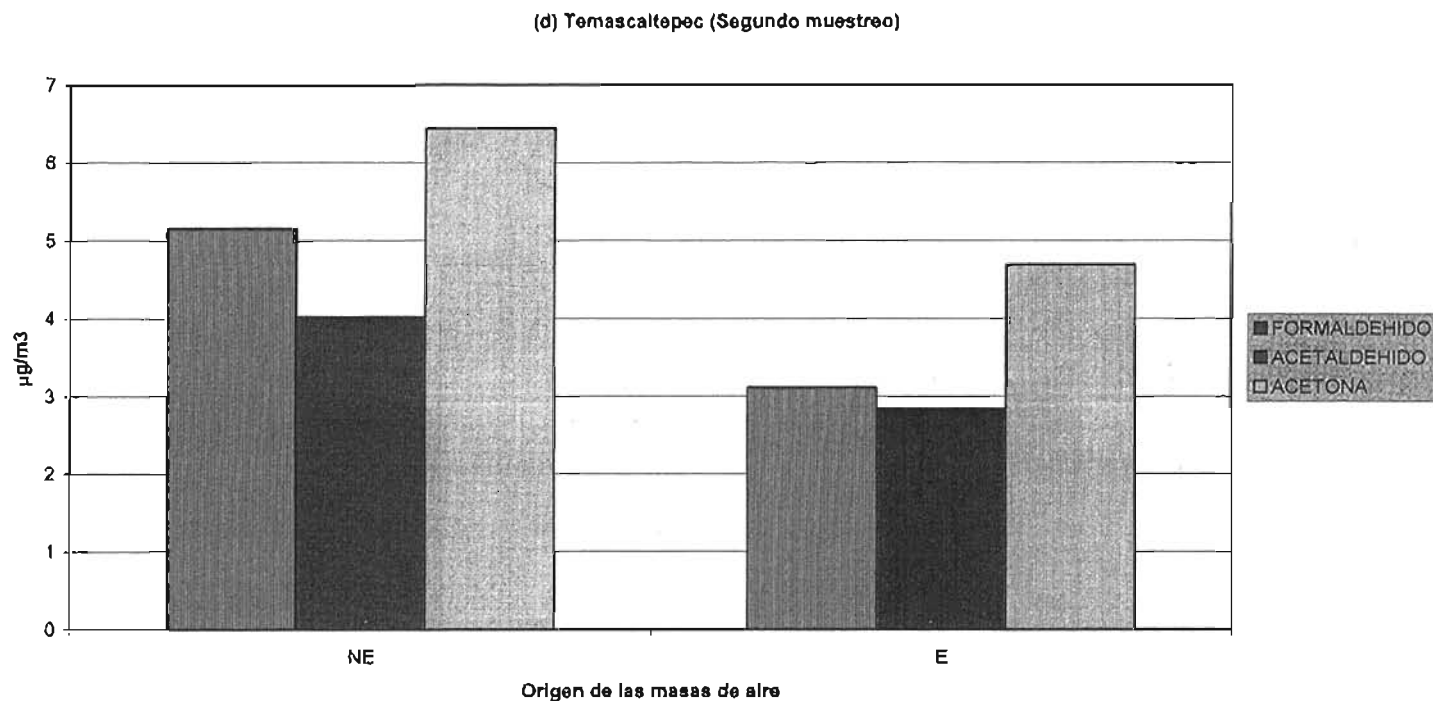


Figura IV.12. Concentraciones promedio de carbonilos medidos en Temascaltepec (TEM-2) durante la Segunda campaña de muestreo de acuerdo al origen de las masas de aire a 0 hrs UTC y 700 mbar.

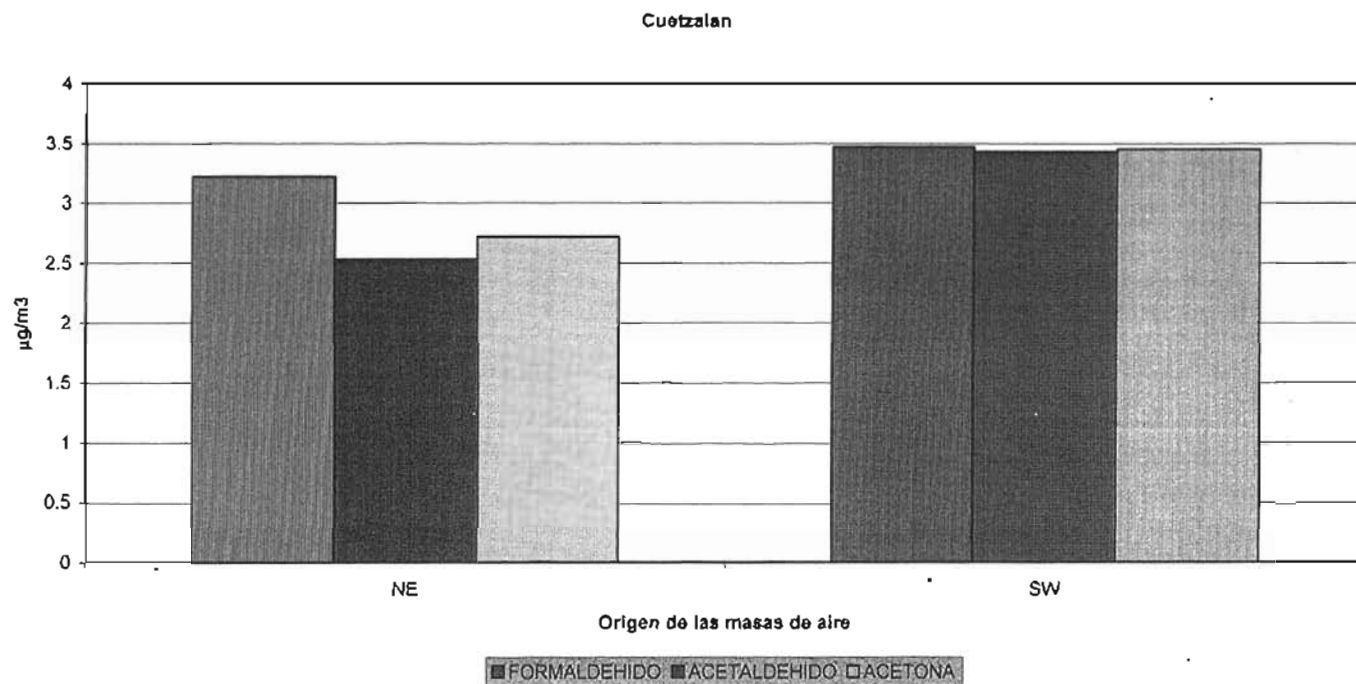


Figura IV.13. Concentraciones promedio de carbonilos medidos en Cuetzalan (CUE) durante la Tercera campaña de muestreo de acuerdo al origen de las masas de aire a 0 hrs UTC y 700 mbar.

V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

V.1. Conclusiones

En este trabajo se han presentado los resultados de mediciones de carbonilos C₁-C₄ en diferentes regiones boscosas de México. Este conjunto de datos representa una de las escasas mediciones que se han realizado de carbonilos (formaldehído, acetaldehído y acetona) en sitios rurales y semi-rurales de México con diferentes tipos de vegetación a diferentes altitudes sobre el nivel del mar. No se reportaron las concentraciones de carbonilos mayores como propionaldehído y butiraldehído en este trabajo debido a que las concentraciones encontradas para estos compuestos mostraron valores cerca o por debajo del límite de detección.

Se observó una variación diurna marcada en las concentraciones de carbonilos en todos los sitios de estudio lo cual pudo deberse a la influencia de las condiciones meteorológicas, la actividad fotoquímica y la densidad de tráfico vehicular. El formaldehído fue el compuesto más abundante de los tres carbonilos medidos. Las concentraciones máximas fueron obtenidas en los intervalos de muestreo de 07:00 a 11:00 h y de 11:00 a 19:00 h para formaldehído, acetaldehído y acetona.

La razón de las concentraciones Formaldehído/Acetaldehído ha sido utilizada ampliamente como una medida del posible impacto de los hidrocarburos naturales en la fotoquímica de una masa de aire en particular. Los valores relativamente bajos para esta razón encontrados en este estudio (1.24-2.78) se encuentran en concordancia a los valores reportados para áreas urbanas, indicando que la contribución antropogénica a los niveles de carbonilos fue más importante que la contribución biogénica en estos sitios.

Con respecto al análisis de las trayectorias de las masas de aire, se encontró que cuando las masas de aire provenían del noreste, las concentraciones de carbonilos en Rancho Viejo y Temascaltepec fueron consistentes con una contribución antropogénica importante debido a posible transporte desde las Ciudades de México y Toluca.

Cuando los vientos mostraron una componente dominante sur-suroeste, las concentraciones de compuestos carbonilo en Cuetzalan mostraron consistencia con una contribución antropogénica debida a un posible transporte desde el poblado de Zacapoaxtla ubicada al suroeste y desde las carreteras federal y estatal ubicadas al sur de este sitio, pareciendo ser el principal origen de los niveles de carbonilos encontrados en este sitio.

Las concentraciones de formaldehído, acetaldehído y acetona se incrementaron significativamente en la Estación de Biología y únicamente las concentraciones de formaldehído se incrementaron de forma significativa en Monte Pío. (Tabla IV.21), entre las 07:00 y 11:00 h precisamente cuando comenzó a soplar un viento frío procedente del sureste. Este hecho es consistente con la localización de fuentes de contaminación con respecto a la Estación de Biología y Monte Pío. Al sureste de estos sitios se encuentran localizadas refinerías de petróleo y complejos petroquímicos en los estados de Tabasco y Veracruz. Parece claro que fuertes vientos del sureste propiciaron el transporte de

contaminantes de estas fuentes de contaminación a los sitios de muestreo. Cabe destacar que las concentraciones de carbonilos comenzaron a decrecer cuando viento proveniente del norte comenzó a soplar desde el mar como resultado del paso de un frente frío cuyos efectos fueron claramente notorios durante las horas de la tarde, lo que hizo que las concentraciones de carbonilos decrecieran posteriormente. Después del paso del frente frío, las concentraciones de carbonilos en ambos sitios de muestreo no experimentaron cambios significativos, excepto para el formaldehído cuya concentración decreció significativamente en ambos sitios. Esto puede explicarse por la mayor reactividad y menor tiempo de vida media de este compuesto. El viento fuerte proveniente del sureste y el frente frío observados el 5 y 6 de Marzo, y el 6 y 7 de Marzo, respectivamente, fueron fenómenos meteorológicos que ayudaron a identificar la influencia de fuentes contaminantes situadas al sur y sureste de Monte Pío y de la Estación de Biología, como el principal origen de los niveles de carbonilos observados en estos sitios. No fue posible conocer la contribución de las fuentes biogénicas de la selva tropical al sur de Monte Pío a las concentraciones de los carbonilos medidos en dichos sitios de muestreo.

V.2. Recomendaciones para trabajos futuros.

Se han publicado relativamente pocas mediciones de carbonilos en aire limpio y los resultados obtenidos muestran incertidumbre y son difíciles de interpretar en términos de los modelos fotoquímicos actuales. Por esta razón es necesario llevar a cabo más mediciones de las variaciones de carbonilos en la troposfera limpia, lo cual contribuiría a reducir incertidumbre en los modelos de oxidación de hidrocarburos. Sin embargo, los carbonilos son generados también por procesos antropogénicos, los cuales conducen a grandes variaciones locales que muchas veces enmascaran a los procesos naturales de producción y destrucción. Por tanto, estas mediciones deben realizarse en regiones de fondo en donde los hidrocarburos precursores de carbonilos se encuentren homogéneamente distribuidos y en donde los efectos de transporte de carbonilos desde áreas contaminadas no sea considerable.

Los resultados obtenidos en este estudio aportan un conocimiento valioso sobre los niveles de carbonilos en áreas boscosas de México, sin embargo, se requiere realizar posteriores mediciones de otros carbonilos de origen biogénico (metil-vinil-cetona y metacroleína) así como de la medición simultánea de hidrocarburos de origen antropogénico en estos sitios, lo cual proporcionaría información complementaria a la obtenida en este trabajo acerca de la contribución de hidrocarburos atmosféricos naturales y antropogénicos a los procesos fotoquímicos locales.

APÉNDICE A.

A.1. Resultados obtenido en la Primera Campaña de muestreo (del 12 al 18 de Mayo de 2002) en Rancho Viejo (RV-1).

A.1.1. Formaldehído.

Muestreo	Mes	Día	Hora	Concentración ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Formaldehído	
					Hora	Conc. Promedio ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
						Formaldehído
1	5	12/13	19:00-07:00	0.36 (0.44)	19:00-07:00	0.68 (2.49)
1	5	13/14	19:00-07:00	0.82 (1.00)	07:00-11:00	2.03 (2.49)
1	5	14/15	19:00-07:00	1.40 (1.71)	11:00-19:00	2.33 (2.85)
1	5	15/16	19:00-07:00	0.47 (0.57)	Conc. Máxima ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
1	5	16/17	19:00-07:00	0.45 (0.55)	3.5 (4.29)	
1	5	17/18	19:00-07:00	0.56 (0.38)	Conc. Mínima ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
1	5	13	07:00-11:00	2.45 (3.00)	0.36 (0.44)	
1	5	14	07:00-11:00	2.45 (3.00)		
1	5	15	07:00-11:00	1.16 (1.42)		
1	5	16	07:00-11:00	1.88 (2.30)		
1	5	17	07:00-11:00	2.19 (2.68)		
1	5	13	11:00-19:00	3.50 (4.29)		
1	5	14	11:00-19:00	3.15 (3.86)		
1	5	15	11:00-19:00	1.27 (1.55)		
1	5	16	11:00-19:00	2.25 (2.76)		
1	5	17	11:00-19:00	1.45 (1.78)		

A.1.2. Acetaldehído.

Muestreo	Mes	Día	Hora	Concentración ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Acetaldehído	
Acetaldehído					Hora	Conc. Promedio ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
1	5	12/13	19:00-07:00	0.86 (1.54)	19:00-07:00	0.58 (1.04)
1	5	13/14	19:00-07:00	0.78 (1.40)	07:00-11:00	1.07 (1.92)
1	5	14/15	19:00-07:00	0.72 (1.29)	11:00-19:00	1.02 (1.83)
1	5	15/16	19:00-07:00	0.33 (0.40)	Conc. Máxima ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
1	5	16/17	19:00-07:00	0.29 (0.52)	1.54 (2.77)	
1	5	17/18	19:00-07:00	0.48 (0.86)	Conc. Mínima ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
1	5	13	07:00-11:00	1.54 (2.77)	0.29 (0.52)	
1	5	14	07:00-11:00	1.06 (1.90)		
1	5	15	07:00-11:00	0.82 (1.47)		
1	5	16	07:00-11:00	0.79 (1.42)		
1	5	17	07:00-11:00	1.15 (2.06)		
1	5	13	11:00-19:00	1.39 (3.05)		
1	5	14	11:00-19:00	1.20 (2.15)		
1	5	15	11:00-19:00	0.85 (1.52)		
1	5	16	11:00-19:00	0.88 (1.58)		
1	5	17	11:00-19:00	0.77 (1.38)		

A.1.3. Acetona.

Muestreo	Mes	Día	Hora	Concentración ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Acetona	
					Hora	Conc. Promedio ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
		Acetona				
1	5	12/13	19:00-07:00	2.34 (5.55)	19:00-07:00	1.31 (3.10)
1	5	13/14	19:00-07:00	1.42 (3.36)	07:00-11:00	2.10 (4.98)
1	5	14/15	19:00-07:00	1.38 (3.27)	11:00-19:00	2.31 (5.47)
1	5	15/16	19:00-07:00	1.10 (2.60)	Conc. Máxima ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
1	5	16/17	19:00-07:00	0.73 (1.73)	2.82 (6.68)	
1	5	17/18	19:00-07:00	0.87 (2.51)	Conc. Mínima ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
1	5	13	07:00-11:00	2.68 (6.35)	0.73 (1.73)	
1	5	14	07:00-11:00	2.18 (5.17)		
1	5	15	07:00-11:00	1.96 (4.64)		
1	5	16	07:00-11:00	1.88 (4.45)		
1	5	17	07:00-11:00	1.80 (4.26)		
1	5	13	11:00-19:00	2.82 (6.68)		
1	5	14	11:00-19:00	2.61 (6.19)		
1	5	15	11:00-19:00	1.59 (3.37)		
1	5	16	11:00-19:00	2.33 (5.52)		
1	5	17	11:00-19:00	2.19 (5.19)		

A.2. Resultados obtenido en la Primera Campaña de muestreo (del 12 al 18 de Mayo de 2002) en Temascaltepec (TEM-1).

A.2.1. Formaldehído.

Muestreo	Mes	Día	Hora	Concentración ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Formaldehído	
					Conc. Promedio ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
Formaldehído					Hora	
1	5	12/13	19:00-07:00	5.38 (6.60)	19:00-07:00	2.56(3.14)
1	5	13/14	19:00-07:00	2.50 (3.06)	07:00-11:00	2.92 (3.58)
1	5	14/15	19:00-07:00	1.31 (1.60)	11:00-19:00	4.46 (5.47)
1	5	15/16	19:00-07:00	1.06 (1.30)	Conc. Máxima ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
1	5	16/17	19:00-07:00	1.23 (1.50)	5.99 (7.34)	
1	5	17/18	19:00-07:00	1.55 (1.90)	Conc. Mínima ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
1	5	13	07:00-11:00	5.99 (7.34)	1.06 (1.30)	
1	5	14	07:00-11:00	4.89 (6.00)		
1	5	15	07:00-11:00	3.05 (3.74)		
1	5	16	07:00-11:00	4.32 (5.30)		
1	5	17	07:00-11:00	4.40 (5.39)		
1	5	13	11:00-19:00	5.62 (6.89)		
1	5	14	11:00-19:00	5.86 (7.19)		
1	5	15	11:00-19:00	3.56 (4.36)		
1	5	16	11:00-19:00	5.26 (6.45)		
1	5	17	11:00-19:00	4.08 (5.00)		

A.2.2. Acetaldehído.

Muestreo	Mes	Día	Hora	Concentración ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Acetaldehído	
					Hora	Conc. Promedio ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
						Acetaldehído
1	5	12/13	19:00-07:00	4.28 (7.70)	19:00-07:00	1.98 (3.56)
1	5	13/14	19:00-07:00	1.81 (2.22)	07:00-11:00	1.73 (3.13)
1	5	14/15	19:00-07:00	1.02 (3.25)	11:00-19:00	2.49 (4.48)
1	5	15/16	19:00-07:00	0.80 (1.43)	Conc. Máxima ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
1	5	16/17	19:00-07:00	1.03 (1.85)	4.28 (7.70)	
1	5	17/18	19:00-07:00	1.05 (1.88)	Conc. Mínima ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
1	5	13	07:00-11:00	3.11 (5.59)	0.80 (1.43)	
1	5	14	07:00-11:00	2.55 (4.58)		
1	5	15	07:00-11:00	2.44 (4.39)		
1	5	16	07:00-11:00	2.66 (4.78)		
1	5	17	07:00-11:00	2.23 (4.01)		
1	5	13	11:00-19:00	2.58 (4.64)		
1	5	14	11:00-19:00	2.19 (3.94)		
1	5	15	11:00-19:00	2.09 (3.76)		
1	5	16	11:00-19:00	2.30 (4.13)		
1	5	17	11:00-19:00	2.06 (3.70)		

A.2.2. Acetona.

Muestreo	Mes	Día	Hora	Concentración ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Acetona	
Acetona					Hora	Conc. Promedio ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
1	5	12/13	19:00-07:00	3.89 (9.22)	19:00-07:00	1.74 (4.12)
1	5	13/14	19:00-07:00	1.64 (3.89)	07:00-11:00	2.18 (5.17)
1	5	14/15	19:00-07:00	0.94 (2.22)	11:00-19:00	3.33 (7.89)
1	5	15/16	19:00-07:00	0.50 (1.18)	Conc. Máxima ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
1	5	16/17	19:00-07:00	1.37 (3.24)	4.54 (10.76)	
1	5	17/18	19:00-07:00	0.62 (1.47)	Conc. Mínima ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
1	5	13	07:00-11:00	4.54 (10.76)	0.5 (1.18)	
1	5	14	07:00-11:00	2.87 (6.80)		
1	5	15	07:00-11:00	3.43 (8.13)		
1	5	16	07:00-11:00	3.84 (9.10)		
1	5	17	07:00-11:00	2.98 (7.06)		
1	5	13	11:00-19:00	3.54 (8.39)		
1	5	14	11:00-19:00	3.79 (8.99)		
1	5	15	11:00-19:00	1.56 (3.70)		
1	5	16	11:00-19:00	4.27 (10.12)		
1	5	17	11:00-19:00	2.35 (5.57)		

A.3. Resultados obtenido en la Segunda Campaña de muestreo (del 21 al 28 de Julio de 2002) en Rancho Viejo (RV-2).

A.3.1. Formaldehído.

Muestreo	Mes	Día	Hora	Concentración ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Formaldehído	
					Hora	Conc. Promedio ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
2	7	23/24	19:00-07:00	0.14 (0.17)	19:00-07:00	0.34 (0.41)
2	7	24/25	19:00-07:00	0.59 (0.72)	07:00-11:00	1.38 (1.69)
2	7	25/26	19:00-07:00	0.51 (0.62)	11:00-19:00	1.26 (1.54)
2	7	26/27	19:00-07:00	0.21 (0.25)	Conc. Máxima ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
2	7	27/28	19:00-07:00	0.24 (0.29)	2.11 (2.58)	
2	7	24	07:00-11:00	1.07 (1.31)	Conc. Mínima ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
2	7	25	07:00-11:00	1.56 (1.91)	0.01 (0.01)	
2	7	26	07:00-11:00	2.02 (2.47)		
2	7	27	07:00-11:00	0.85 (1.04)		
2	7	22	11:00-19:00	0.76 (0.93)		
2	7	23	11:00-19:00	0.01 (0.01)		
2	7	24	11:00-19:00	2.05 (2.51)		
2	7	25	11:00-19:00	2.11 (2.58)		
2	7	26	11:00-19:00	1.18 (1.44)		
2	7	27	11:00-19:00	1.46 (1.79)		

A.3.2. Acetaldehído.

Muestreo	Mes	Día	Hora	Concentración ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Acetaldehído	
					Hora	Conc. Promedio ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
2	7	23/24	19:00-07:00	0.32 (0.57)	19:00-07:00	0.30 (0.53)
2	7	24/25	19:00-07:00	0.33 (0.59)	07:00-11:00	0.97 (1.74)
2	7	25/26	19:00-07:00	0.42 (0.75)	11:00-19:00	0.88 (1.58)
2	7	26/27	19:00-07:00	0.23 (0.41)	Conc. Máxima ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
2	7	27/28	19:00-07:00	0.22 (0.39)	1.41 (2.53)	
2	7	24	07:00-11:00	0.84 (1.51)	Conc. Mínima ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
2	7	25	07:00-11:00	1.10 (1.97)	0.22 (0.39)	
2	7	26	07:00-11:00	1.10 (1.97)		
2	7	27	07:00-11:00	0.85 (1.52)		
2	7	22	11:00-19:00	1.41 (2.53)		
2	7	23	11:00-19:00	0.54 (0.97)		
2	7	24	11:00-19:00	1.01 (1.81)		
2	7	25	11:00-19:00	0.96 (1.72)		
2	7	26	11:00-19:00	0.68 (1.22)		
2	7	27	11:00-19:00	0.68 (1.22)		

A.3.3. Acetona.

Muestreo	Mes	Día	Hora	Concentración ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Acetona	
					Hora	Conc. Promedio ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
		Acetona				
2	7	23/24	19:00-07:00	0.47 (1.11)	19:00-07:00	0.55 (1.30)
2	7	24/25	19:00-07:00	0.67 (1.58)	07:00-11:00	1.50 (3.55)
2	7	25/26	19:00-07:00	0.87 (2.06)	11:00-19:00	1.60 (3.79)
2	7	26/27	19:00-07:00	0.27 (0.64)	Conc. Máxima ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
2	7	27/28	19:00-07:00	0.45 (1.06)	2.16 (5.12)	
2	7	24	07:00-11:00	1.22 (2.89)	Conc. Mínima ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
2	7	25	07:00-11:00	1.65 (3.91)	0.27 (0.74)	
2	7	26	07:00-11:00	1.90 (4.50)		
2	7	27	07:00-11:00	1.24 (2.94)		
2	7	22	11:00-19:00	2.16 (5.12)		
2	7	23	11:00-19:00	1.09 (2.58)		
2	7	24	11:00-19:00	1.70 (4.03)		
2	7	25	11:00-19:00	1.67 (3.96)		
2	7	26	11:00-19:00	1.38 (3.27)		
2	7	27	11:00-19:00	1.62 (3.84)		

A.4. Resultados obtenido en la Segunda Campaña de muestreo (del 21 al 28 de Julio de 2002) en Temascaltepec (TEM-2).

A.4.1. Formaldehído.

Muestreo	Mes	Día	Hora	Concentración ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Formaldehído	
					Hora	Conc. Promedio ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
2	7	21	19:00-07:00	2.29 (2.80)	19:00-07:00	1.01 (1.23)
2	7	22/23	19:00-07:00	0.14 (0.17)	07:00-11:00	3.24 (3.97)
2	7	23/24	19:00-07:00	0.76 (0.93)	11:00-19:00	4.33 (5.31)
2	7	24/25	19:00-07:00	1.02 (1.25)	Conc. Máxima ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
2	7	25/26	19:00-07:00	0.97 (1.19)	5.46 (6.69)	
2	7	26/27	19:00-07:00	0.98 (1.20)	Conc. Mínima ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
2	7	27/28	19:00-07:00	0.91 (1.11)	0.14 (0.17)	
2	7	22	07:00-11:00	2.03 (2.49)		
2	7	23	07:00-11:00	2.36 (2.89)		
2	7	24	07:00-11:00	3.44 (4.22)		
2	7	25	07:00-11:00	3.91 (4.79)		
2	7	26	07:00-11:00	4.37 (5.37)		
2	7	27	07:00-11:00	3.34 (4.09)		
2	7	22	11:00-19:00	2.77 (3.39)		
2	7	23	11:00-19:00	3.57 (4.38)		
2	7	24	11:00-19:00	4.84 (5.93)		
2	7	25	11:00-19:00	4.93 (6.04)		
2	7	26	11:00-19:00	5.46 (6.69)		
2	7	27	11:00-19:00	4.39 (5.38)		

A.4.2. Acetaldehído.

Muestreo	Mes	Día	Hora	Concentración ppbv (ug/m3)	Acetaldehído	
					Hora	Conc. Promedio ppbv (ug/m3)
		Acetaldehído				
2	7	21	19:00-07:00	2.27 (4.08)	19:00-07:00	0.86 (1.54)
2	7	22/23	19:00-07:00	0.19 (0.34)	07:00-11:00	2.27 (4.08)
2	7	23/24	19:00-07:00	0.45 (0.80)	11:00-19:00	1.90 (3.41)
2	7	24/25	19:00-07:00	0.88 (1.58)	Conc. Máxima ppbv (ug/m3)	
2	7	25/26	19:00-07:00	0.77 (1.38)	2.63 (4.73)	
2	7	26/27	19:00-07:00	0.71 (1.27)	Conc. Mínima ppbv (ug/m3)	
2	7	27/28	19:00-07:00	0.71 (1.27)	0.45 (0.80)	
2	7	22	07:00-11:00	2.04 (3.67)		
2	7	23	07:00-11:00	2.14 (3.85)		
2	7	24	07:00-11:00	2.08 (3.74)		
2	7	25	07:00-11:00	2.46 (4.42)		
2	7	26	07:00-11:00	2.63 (4.73)		
2	7	27	07:00-11:00	2.25 (4.04)		
2	7	22	11:00-19:00	1.79 (3.22)		
2	7	23	11:00-19:00	1.53 (2.75)		
2	7	24	11:00-19:00	1.74 (3.13)		
2	7	25	11:00-19:00	1.93 (3.47)		
2	7	26	11:00-19:00	2.50 (4.49)		
2	7	27	11:00-19:00	1.92 (3.45)		

A.4.3. Acetona.

Muestreo	Mes	Día	Hora	Concentración ppbv (ug/m3)	Acetona	
					Hora	Conc. Promedio ppbv (ug/m3)
		Acetona				
2	7	21	19:00-07:00	3.11 (7.37)	19:00-07:00	1.41 (3.36)
2	7	22/23	19:00-07:00	0.24 (0.56)	07:00-11:00	2.94 (6.97)
2	7	23/24	19:00-07:00	0.56 (1.32)	11:00-19:00	2.23 (5.29)
2	7	24/25	19:00-07:00	1.09 (2.58)	Conc. Máxima ppbv (ug/m3)	
2	7	25/26	19:00-07:00	2.68 (6.35)	3.94 (9.34)	
2	7	26/27	19:00-07:00	0.84 (1.99)	Conc. Mínima ppbv (ug/m3)	
2	7	27/28	19:00-07:00	1.40 (3.32)	0.24 (0.56)	
2	7	22	07:00-11:00	2.38 (5.64)		
2	7	23	07:00-11:00	2.06 (4.88)		
2	7	24	07:00-11:00	2.66 (6.31)		
2	7	25	07:00-11:00	2.97 (7.04)		
2	7	26	07:00-11:00	3.94 (9.34)		
2	7	27	07:00-11:00	3.63 (8.61)		
2	7	22	11:00-19:00	2.59 (6.14)		
2	7	23	11:00-19:00	1.59 (3.77)		
2	7	24	11:00-19:00	2.48 (5.88)		
2	7	26	11:00-19:00	1.97 (4.67)		
2	7	27	11:00-19:00	2.52 (5.97)		

A.5. Resultados obtenido en la Tercera Campaña de muestreo (del 23 al 27 de Septiembre de 2002) en Cuetzalan (CUE).

A.5.1. Formaldehído.

Muestreo	Mes	Día	Hora	Concentración ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Formaldehído	
					Hora	Conc. Promedio ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
3	9	23/24	19:00-07:00	2.84 (3.48)	19:00-07:00	2.17 (2.66)
3	9	24/25	19:00-07:00	1.75 (2.14)	07:00-19:00	3.45 (4.23)
3	9	25/26	19:00-07:00	2.09 (2.56)	Conc. Máxima ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
3	9	26/27	19:00-07:00	2.00 (2.45)	4.41 (5.41)	
3	9	24	07:00-19:00	2.87 (3.52)	Conc. Mínima ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
3	9	25	07:00-19:00	3.06 (3.75)		
3	9	26	07:00-19:00	4.41 (5.41)	1.75 (2.14)	

A.5.2. Acetaldehído.

Muestreo	Mes	Día	Hora	Concentración ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Acetaldehído	
					Hora	Conc. Promedio ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
		Acetaldehído				
3	9	23/24	19:00-07:00	1.45 (2.60)	19:00-07:00	1.53 (2.75)
3	9	24/25	19:00-07:00	1.36 (2.44)	07:00-19:00	1.75 (3.14)
3	9	25/26	19:00-07:00	1.62 (2.91)	Conc. Máxima ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
3	9	26/27	19:00-07:00	1.68 (3.02)	2.42 (4.35)	
3	9	24	07:00-19:00	1.16 (2.08)	Conc. Mínima ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
3	9	25	07:00-19:00	1.66 (2.98)		
3	9	26	07:00-19:00	2.42 (4.35)	1.16 (2.08)	

A.5.3. Acetona.

Muestreo	Mes	Día	Hora	Concentración ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Acetona	
					Hora	Conc. Promedio ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
3	9	23/24	19:00-07:00	1.17 (2.77)	19:00-07:00	1.21 (2.87)
3	9	24/25	19:00-07:00	1.10 (2.60)	07:00-19:00	1.37 (3.24)
3	9	25/26	19:00-07:00	1.26 (2.98)	Conc. Máxima ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
3	9	26/27	19:00-07:00	1.32 (3.13)	1.79 (4.24)	
3	9	24	07:00-19:00	0.61 (1.44)	Conc. Mínima ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
3	9	25	07:00-19:00	1.71 (4.05)		
3	9	26	07:00-19:00	1.79 (4.24)	0.61 (1.44)	

A.6. Resultados obtenido en la Cuarta Campaña de muestreo (del 3 al 8 de Marzo de 2003) en La Estación de Biología (BS).

A.6.1. Formaldehído.

Muestreo	Mes	Día	Hora	Concentración ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Formaldehído	
Formaldehído					Hora	Conc. Promedio ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
4	3	3/4	19:00-07:00	0.23 (0.28)	19:00-07:00	0.79 (0.96)
4	3	4/5	19:00-07:00	0.72 (0.88)	07:00-11:00	1.42 (1.74)
4	3	5/6	19:00-07:00	2.15 (2.63)	11:00-19:00	1.55 (1.90)
4	3	6/7	19:00-07:00	0.60 (0.73)	Conc. Máxima ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
4	3	7/8	19:00-07:00	0.27 (0.33)	2.98 (3.65)	
4	3	3	11:00-19:00	1.11 (1.36)	Conc. Mínima ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
4	3	4	11:00-19:00	1.03 (1.26)	0.23 (0.28)	
4	3	5	11:00-19:00	2.98 (3.65)		
4	3	6	11:00-19:00	1.70 (2.08)		
4	3	7	11:00-19:00	0.94 (1.15)		
4	3	4	07:00-11:00	0.76 (0.93)		
4	3	5	07:00-11:00	1.96 (2.40)		
4	3	6	07:00-11:00	1.75 (2.14)		
4	3	7	07:00-11:00	1.87 (2.29)		
4	3	8	07:00-11:00	0.76 (0.93)		

A.6.2. ACETALDEHÍDO

Muestreo	Mes	Día	Hora	Concentración ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Acetaldehído	
					Hora	Conc. Promedio ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Acetaldehído						
4	3	3/4	19:00-07:00	0.15 (0.26)	19:00-07:00	0.79 (1.43)
4	3	4/5	19:00-07:00	0.39 (0.70)	07:00-11:00	1.22 (2.20)
4	3	5/6	19:00-07:00	1.17 (2.10)	11:00-19:00	1.006 (1.81)
4	3	6/7	19:00-07:00	1.58 (2.84)	Conc. Máxima ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
4	3	7/8	19:00-07:00	0.69 (1.24)	2.88 (5.18)	
4	3	3	11:00-19:00	0.35 (0.62)	Conc. Mínima ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
4	3	4	11:00-19:00	0.46 (0.82)	0.15 (0.26)	
4	3	5	11:00-19:00	1.44 (2.59)		
4	3	6	11:00-19:00	1.85 (3.32)		
4	3	7	11:00-19:00	0.93 (1.67)		
4	3	4	07:00-11:00	0.29 (0.52)		
4	3	5	07:00-11:00	0.59 (1.06)		
4	3	6	07:00-11:00	1.64 (2.95)		
4	3	7	07:00-11:00	2.88 (5.18)		
4	3	8	07:00-11:00	0.72 (1.29)		

A.6.3. ACETONA

Muestreo	Mes	Día	Hora	Concentración ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Acetona	
					Hora	Conc. Promedio ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
		Acetona				
4	3	3/4	19:00-07:00	0.06 (0.14)	19:00-07:00	0.16 (0.38)
4	3	4/5	19:00-07:00	0.13 (0.30)	07:00-11:00	0.76 (1.82)
4	3	5/6	19:00-07:00	0.44 (1.04)	11:00-19:00	0.44 (1.04)
4	3	6/7	19:00-07:00	0.17 (0.40)	Conc. Máxima ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
4	3	7/8	19:00-07:00	0.01 (0.02)	1.27 (3.01)	
4	3	3	11:00-19:00	0.09 (0.21)	Conc. Mínima ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
4	3	4	11:00-19:00	0.11 (0.26)	0.01 (0.02)	
4	3	5	11:00-19:00	0.75 (1.77)		
4	3	6	11:00-19:00	0.83 (1.96)		
4	3	7	11:00-19:00	0.43 (1.02)		
4	3	4	07:00-11:00	0.12 (0.28)		
4	3	5	07:00-11:00	1.27 (3.01)		
4	3	6	07:00-11:00	1.11 (2.63)		
4	3	7	07:00-11:00	0.70 (1.66)		
4	3	8	07:00-11:00	0.64 (1.51)		

A.7. Resultados obtenido en la Cuarta Campaña de muestreo (del 3 al 8 de Marzo de 2003) en Monte Pío (MP).

A.7.1. Formaldehído.

Muestreo	Mes	Día	Hora	Concentración ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Formaldehído	
Formaldehído					Hora	Conc. Promedio ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
4	3	3/4	19:00-07:00	1.05 (1.28)	19:00-07:00	1.24 (1.5)
4	3	4/5	19:00-07:00	0.90 (1.10)	07:00-11:00	1.73 (2.12)
4	3	5/6	19:00-07:00	1.89 (2.31)	11:00-19:00	1.83 (2.24)
4	3	6/7	19:00-07:00	1.40 (1.71)	Conc. Máxima ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
4	3	7/8	19:00-07:00	0.94 (1.15)	2.56 (3.14)	
4	3	3	11:00-19:00	1.87 (2.29)	Conc. Mínima ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
4	3	4	11:00-19:00	1.54 (1.88)	0.90 (1.10)	
4	3	5	11:00-19:00	2.56 (3.14)		
4	3	6	11:00-19:00	1.83 (2.24)		
4	3	7	11:00-19:00	1.36 (1.66)		
4	3	4	07:00-11:00	1.49 (1.82)		
4	3	5	07:00-11:00	2.53 (3.10)		
4	3	6	07:00-11:00	1.79 (2.19)		
4	3	7	07:00-11:00	1.46 (1.79)		
4	3	8	07:00-11:00	1.37 (1.68)		

A.7.2. ACETALDEHÍDO

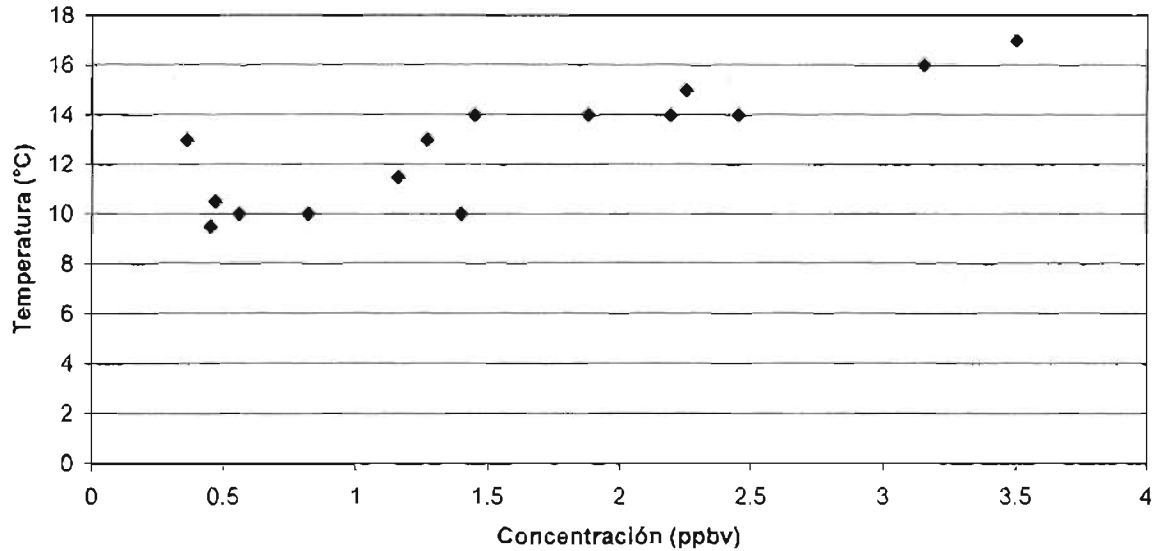
Muestreo	Mes	Día	Hora	Concentración ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Acetaldehído	
Acetaldehído					Hora	Conc. Promedio ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
4	3	3/4	19:00-07:00	0.61 (1.09)	19:00-07:00	0.50 (0.89)
4	3	4/5	19:00-07:00	0.42 (0.75)	07:00-11:00	0.65 (1.16)
4	3	5/6	19:00-07:00	0.35 (0.62)	11:00-19:00	0.58 (1.04)
4	3	6/7	19:00-07:00	0.42 (0.875)	Conc. Máxima ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
4	3	7/8	19:00-07:00	0.68 (1.22)	0.77 (1.38)	
4	3	3	11:00-19:00	0.77 (1.38)	Conc. Mínima ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
4	3	4	11:00-19:00	0.43 (0.77)	0.35 (0.62)	
4	3	5	11:00-19:00	0.60 (1.07)		
4	3	6	11:00-19:00	0.58 (1.04)		
4	3	7	11:00-19:00	0.51 (0.91)		
4	3	4	07:00-11:00	0.62 (1.11)		
4	3	5	07:00-11:00	0.64 (1.15)		
4	3	6	07:00-11:00	0.70 (1.25)		
4	3	7	07:00-11:00	0.53 (0.95)		
4	3	8	07:00-11:00	0.77 (1.38)		

A.7.3. ACETONA

Muestreo	Mes	Día	Hora	Concentración ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Acetona	
					Hora	Conc. Promedio ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Acetona						
4	3	3/4	19:00-07:00	0.10 (0.23)	19:00-07:00	0.21 (0.49)
4	3	4/5	19:00-07:00	0.07 (0.16)	07:00-11:00	0.80 (1.89)
4	3	5/6	19:00-07:00	0.44 (1.04)	11:00-19:00	0.66 (1.56)
4	3	6/7	19:00-07:00	0.13 (0.30)	Conc. Máxima ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
4	3	7/8	19:00-07:00	0.31 (0.73)	1.27 (3.01)	
4	3	3	11:00-19:00	1.27 (3.01)	Conc. Mínima ppbv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
4	3	4	11:00-19:00	0.22 (0.52)	0.07 (0.16)	
4	3	5	11:00-19:00	0.61 (1.44)		
4	3	6	11:00-19:00	0.53 (1.25)		
4	3	7	11:00-19:00	0.67 (1.58)		
4	3	4	07:00-11:00	0.35 (0.83)		
4	3	5	07:00-11:00	0.97 (2.23)		
4	3	6	07:00-11:00	1.13 (2.68)		
4	3	7	07:00-11:00	0.59 (1.40)		
4	3	8	07:00-11:00	0.95 (2.25)		

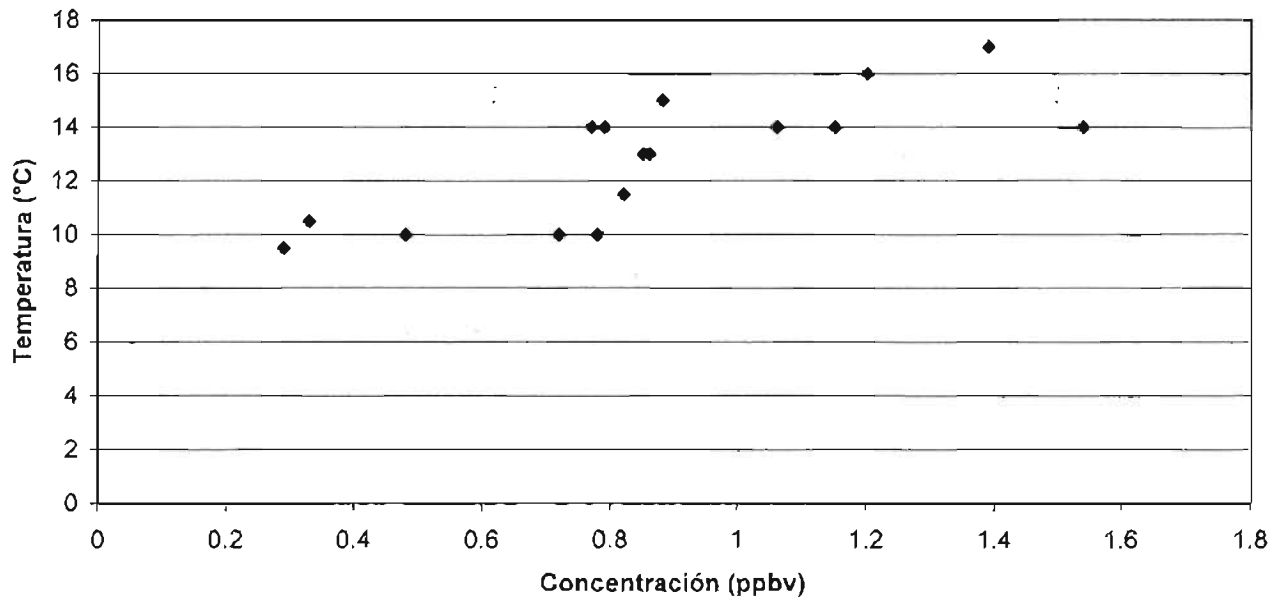
A.8. Variación de las Concentraciones obtenidas con la Temperatura Ambiente.**A.8.1. Campaña de muestreo realizada en Rancho Viejo, Estado de México, del 12 al 18 de Mayo de 2002.****A.8.1.1 Formaldehído.**

Variación de las concentraciones de formaldehído con la temperatura ambiente
Rancho Viejo, Edo. de México del 12 al 18 de Mayo de 2002.



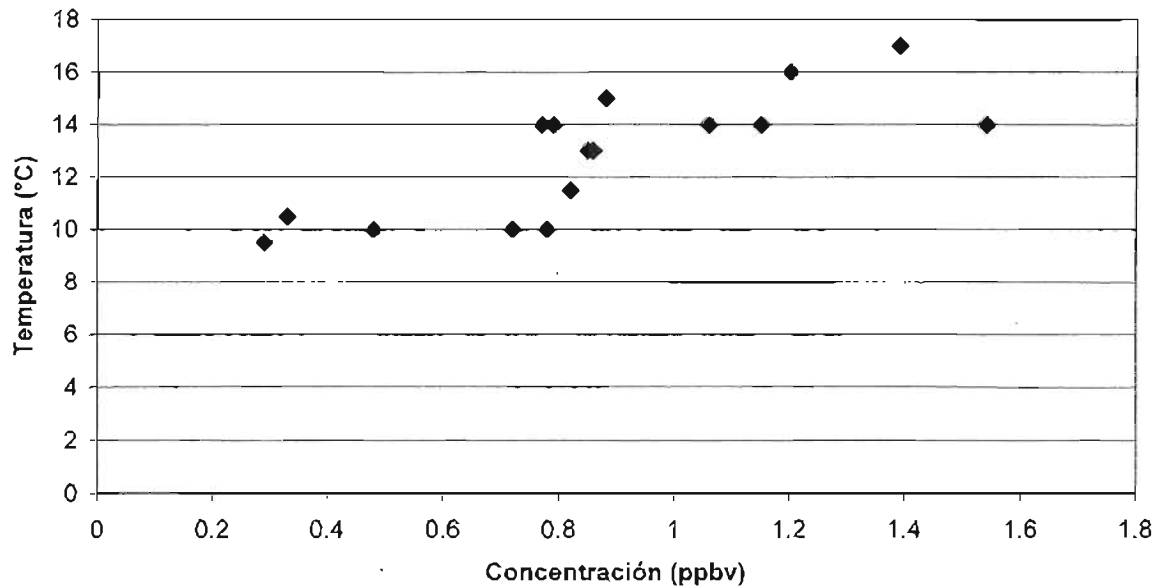
A.8.1.2. Acetaldehído

Variación de las concentraciones de acetaldehído con la temperatura ambiente
Rancho Viejo, Edo. de México del 12 al 18 de Mayo de 2002



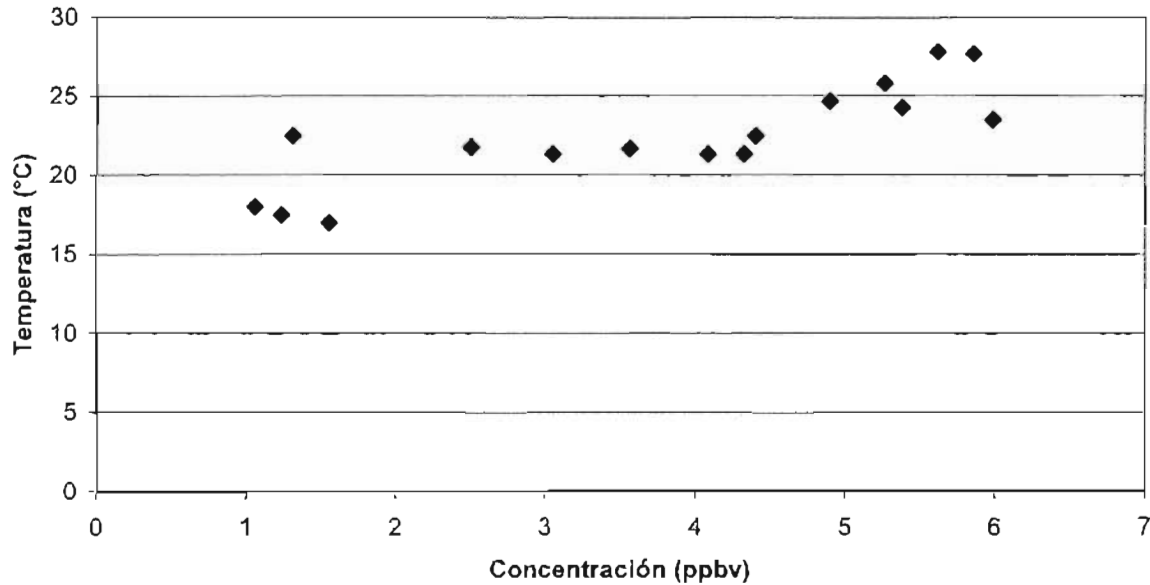
A.8.1.3. Acetona.

Variación de las concentraciones de acetona con la temperatura ambiente
 Rancho Viejo, Edo. de México, del 12 al 18 de Mayo de 2002.



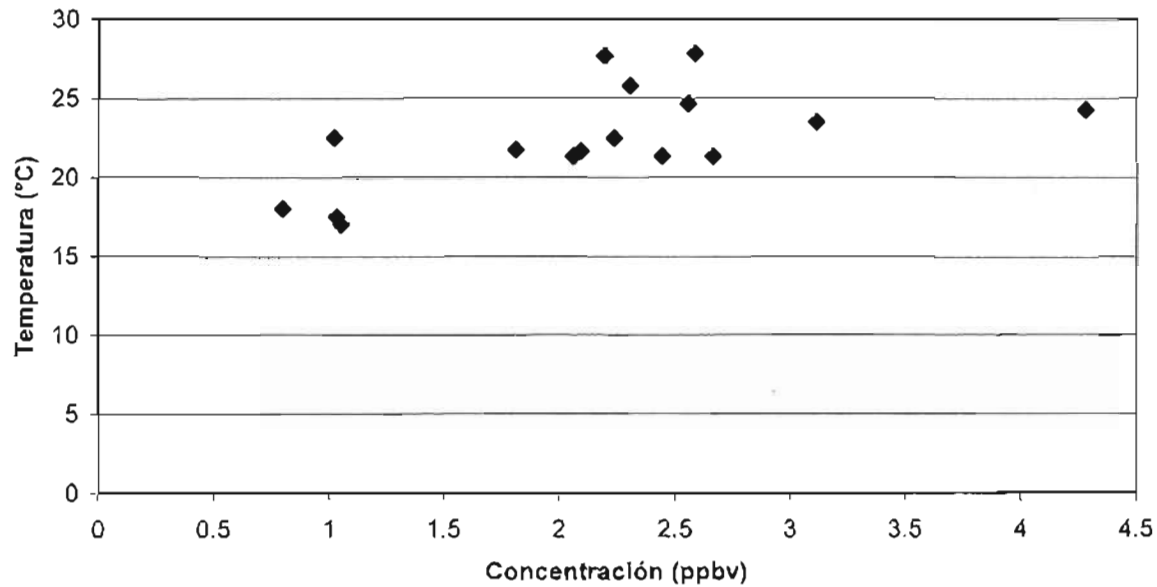
A.8.2. Campaña de muestreo realizada en Temascaltepec, Estado de México del 12 al 18 de Mayo de 2002.

A.8.2.1. Formaldehído.

Variación de las concentraciones de formaldehído con la temperatura ambiente
Temascaltepec, Edo. de México, del 12 al 18 de Mayo de 2002

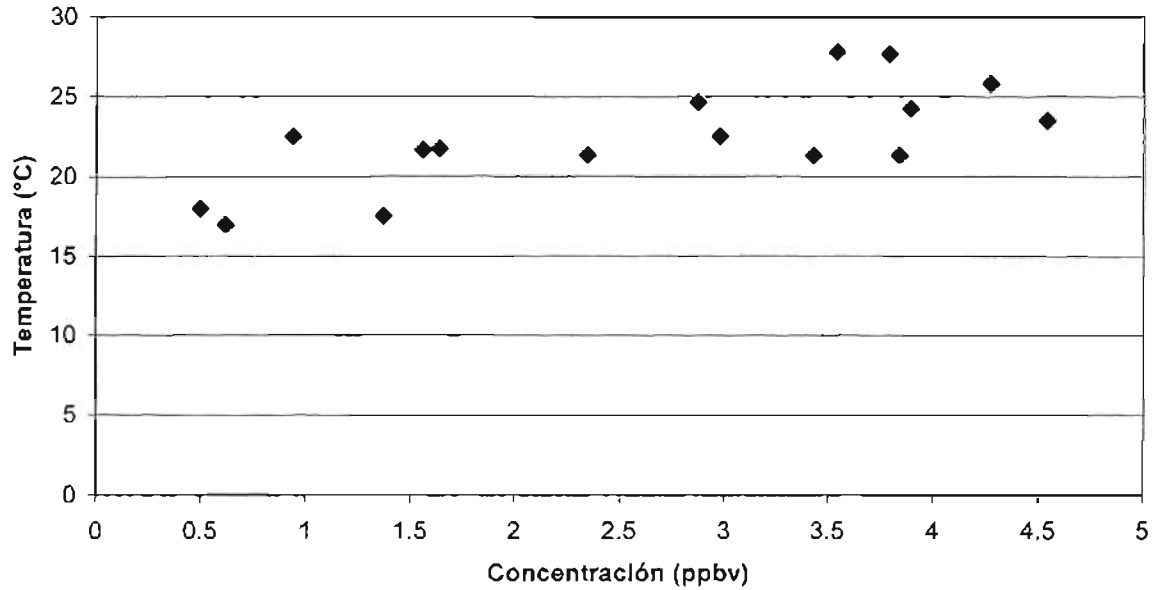
A.8.2.2. Acetaldehído.

Variación de las concentraciones de acetaldehído con la temperatura ambiente
Temascaltepec, Edo. de México, del 12 al 18 de Mayo de 2002



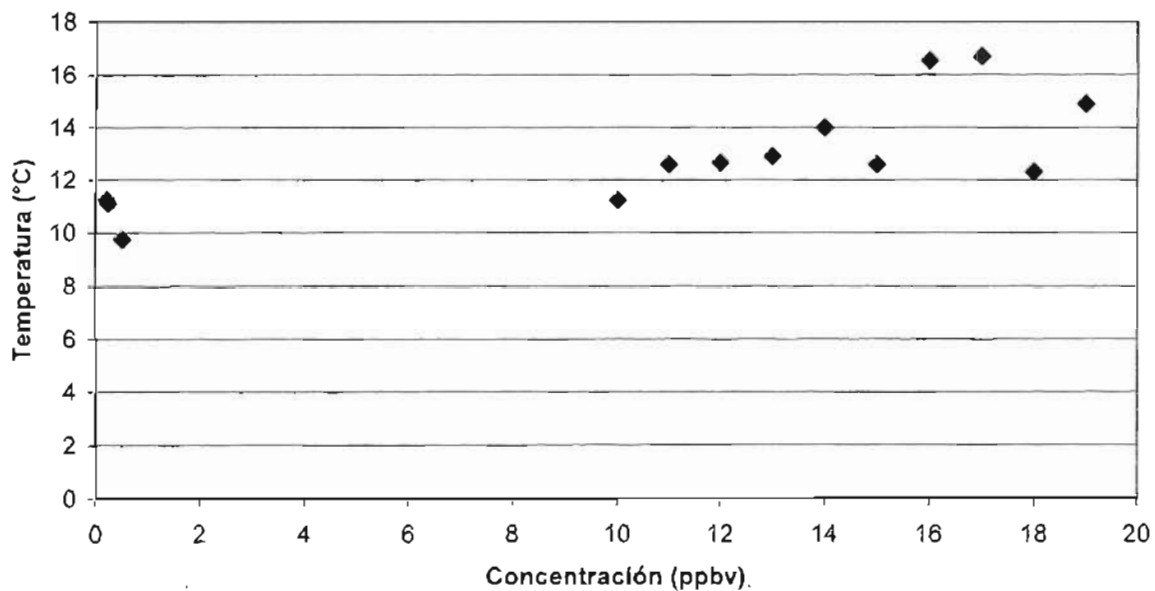
A.8.2.3. Acetona

Variación de las concentraciones de acetona con la temperatura ambiente
Temascaltepec, Edo. De México, del 12 al 18 de Mayo de 2002



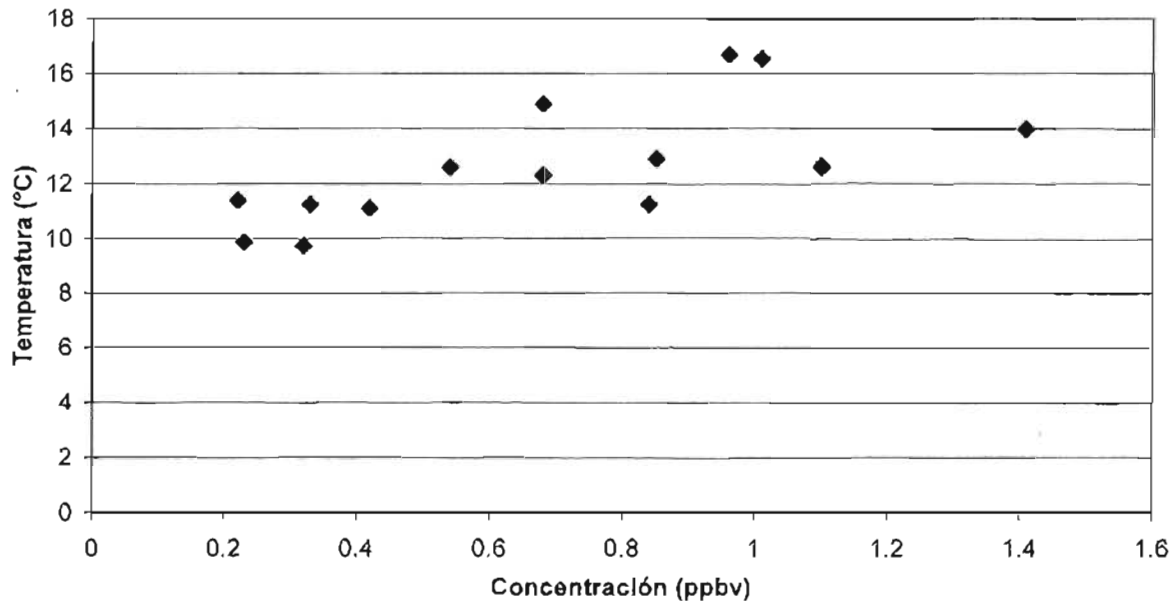
A.8.3. Campaña de muestreo realizada en Rancho Viejo, Estado de México del 21 al 28 de Julio de 2002.

A.8.3.1. Formaldehído.

Variación de las concentraciones de formaldehído con la temperatura ambiente
Rancho Viejo, Edo. de México, del 21 al 28 de Julio de 2002

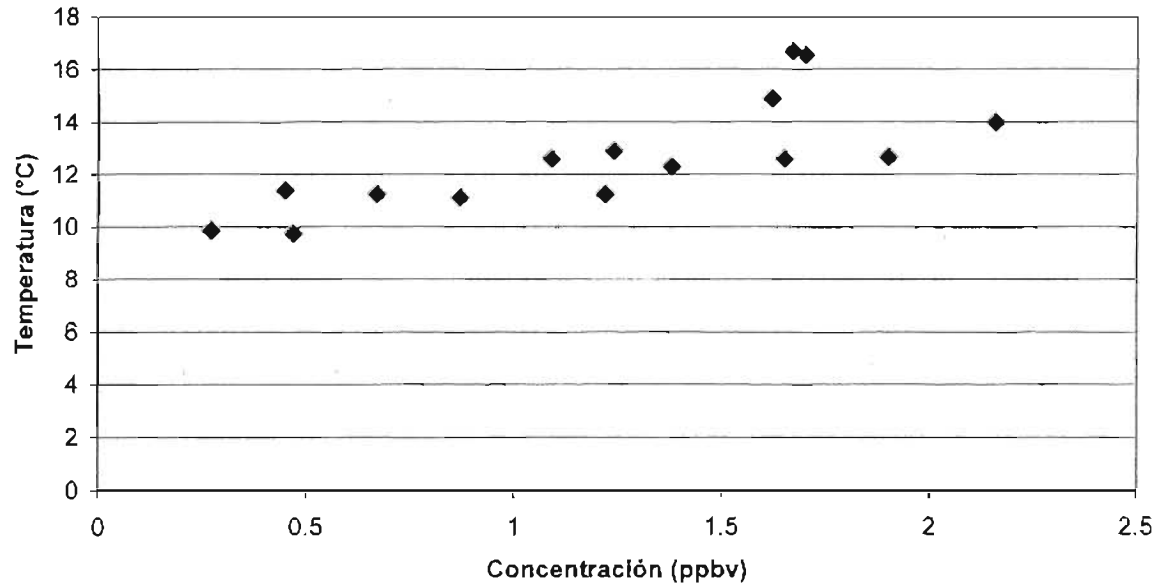
A.8.3.2. Acetaldehído.

Variación de las concentraciones de acetaldehído con la temperatura ambiente
 Rancho Viejo, Edo. de México, del 21 al 28 de Julio de 2002



A.8.3.3. Acetona.

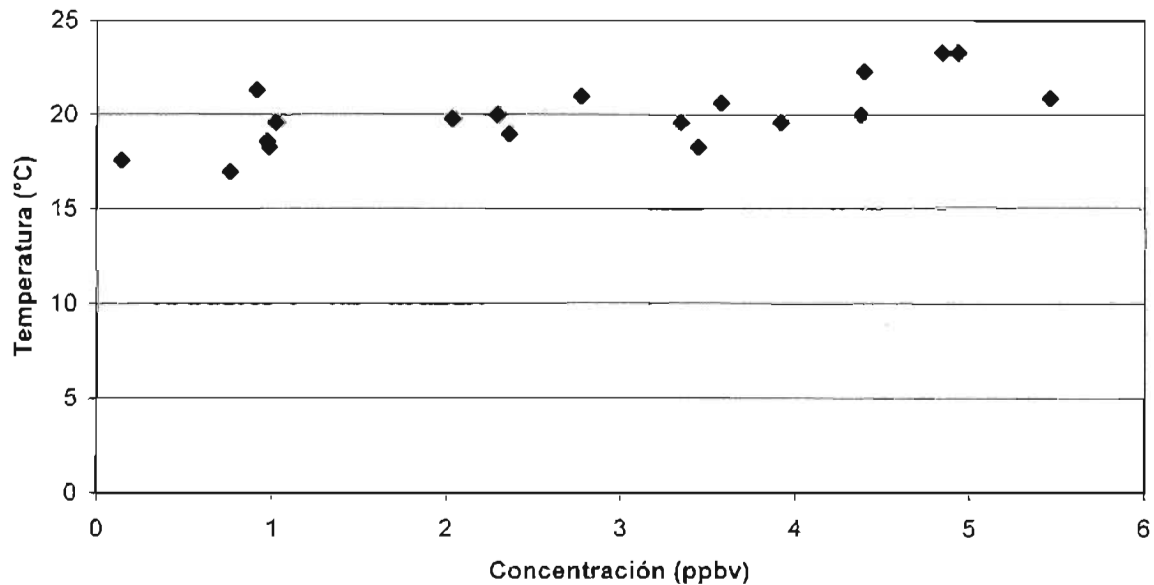
Variación de las concentraciones de acetona con la temperatura ambiente
Rancho Viejo, Edo. De México, del 21 al 28 de Julio de 2002



A.8.4. Campaña de Muestreo realizada en Temascaltepec, Estado de México, del 21 al 28 de Julio de 2002.

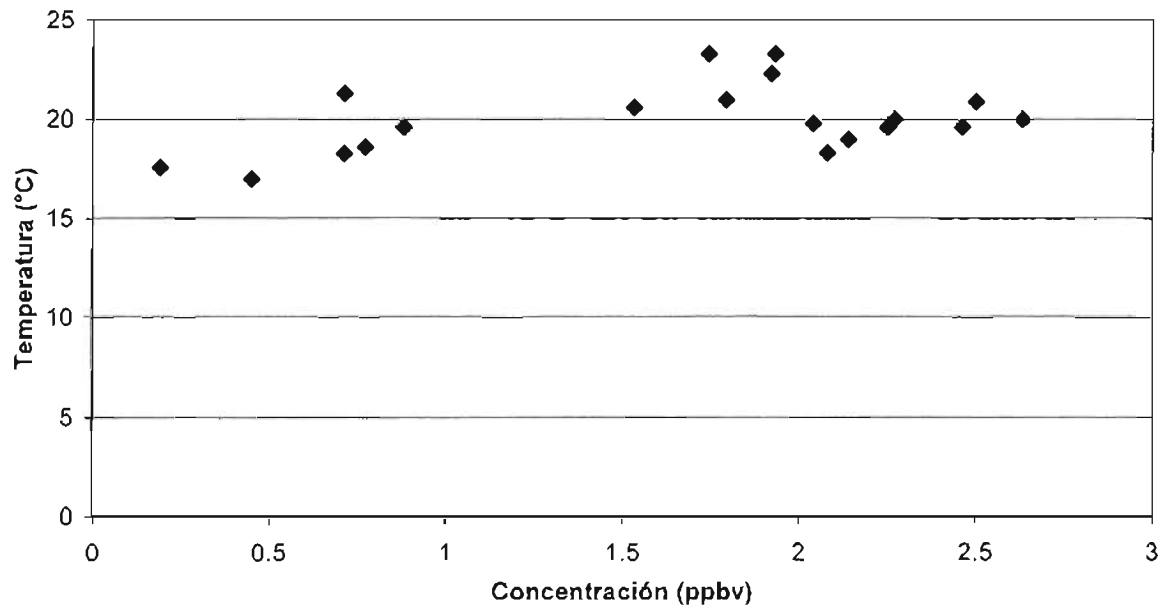
A.8.4.1. Formaldehído.

Variación de las concentraciones de formaldehído con la temperatura ambiente
Temascaltepec, Edo. de México, del 21 al 28 de Julio de 2002



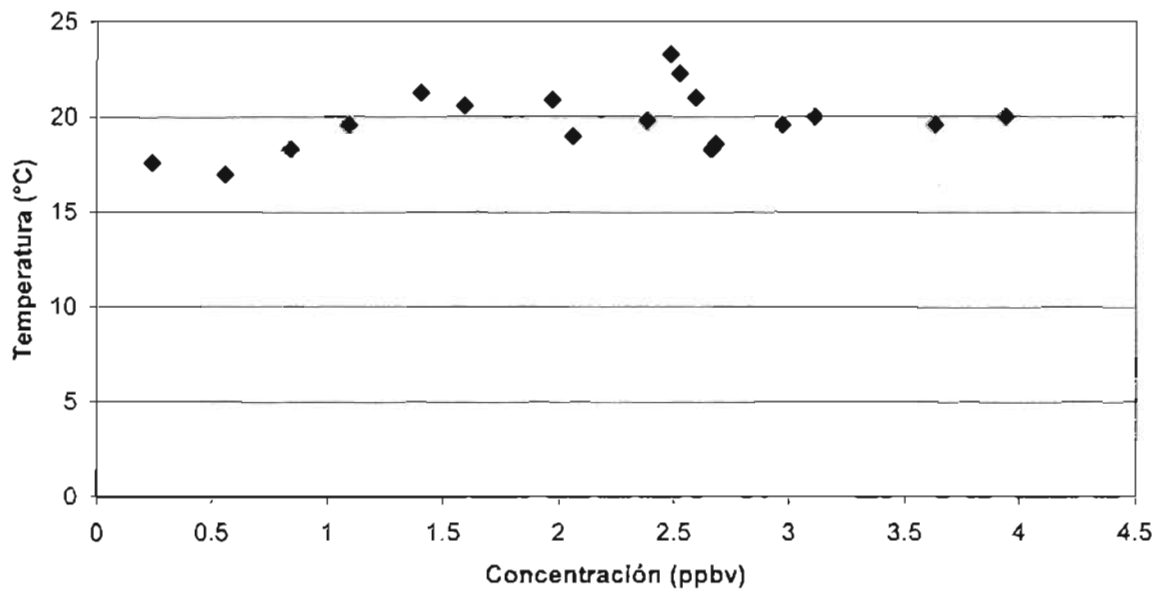
A.8.4.2. Acetaldehído.

Variación de las concentraciones de acetaldehído con la temperatura ambiente
Temascaltepec, Edo. de México, del 21 al 28 de Julio de 2002



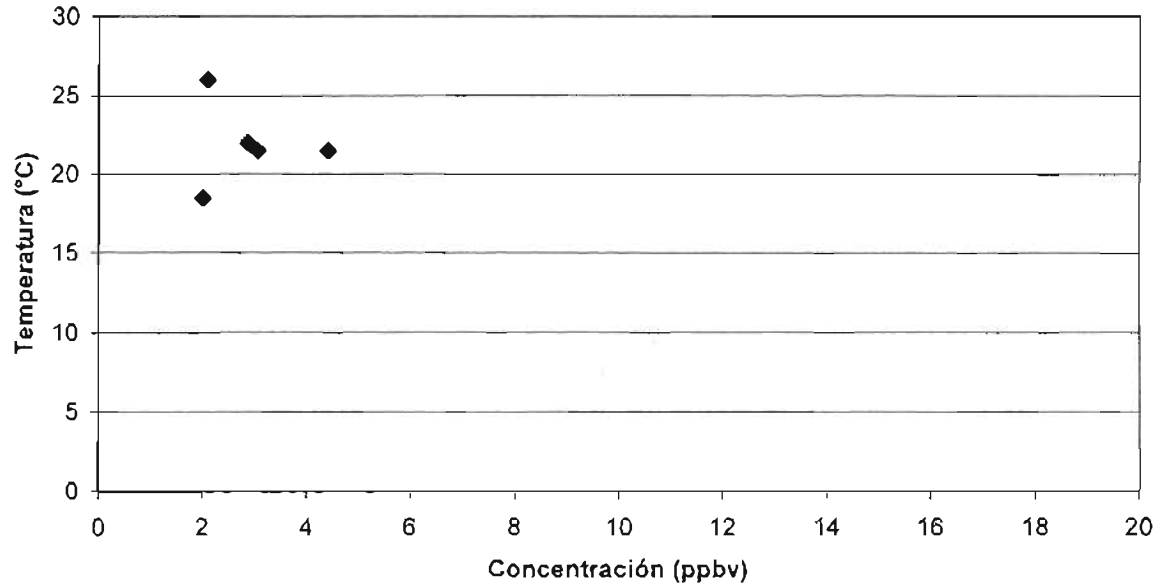
A.8.4.3. Acetona.

Variación de las concentraciones de acetona con la temperatura ambiente
Temascaltepec, Edo. De México, del 21 al 28 de Julio de 2002



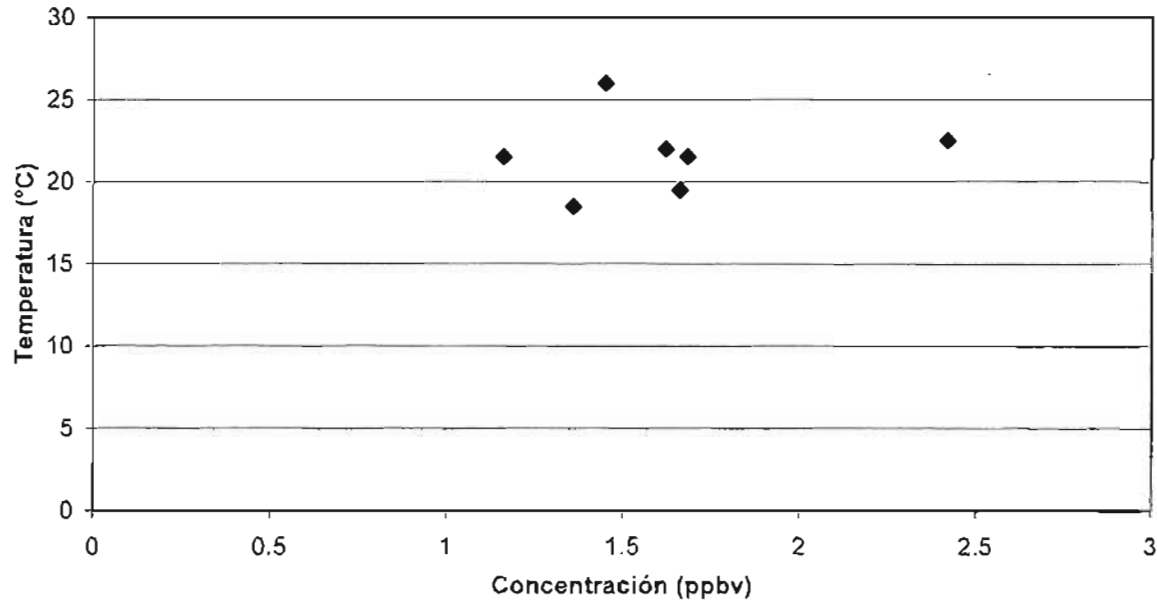
A.8.5. Campaña de Muestreo realizada en Cuetzalan, Puebla del 23 al 27 de Septiembre de 2002.

A.8.5.1. Formaldehído.

Variación de las concentraciones de formaldehído con la temperatura ambiente
Cuetzalan, Puebla del 23 al 27 de Septiembre de 2002

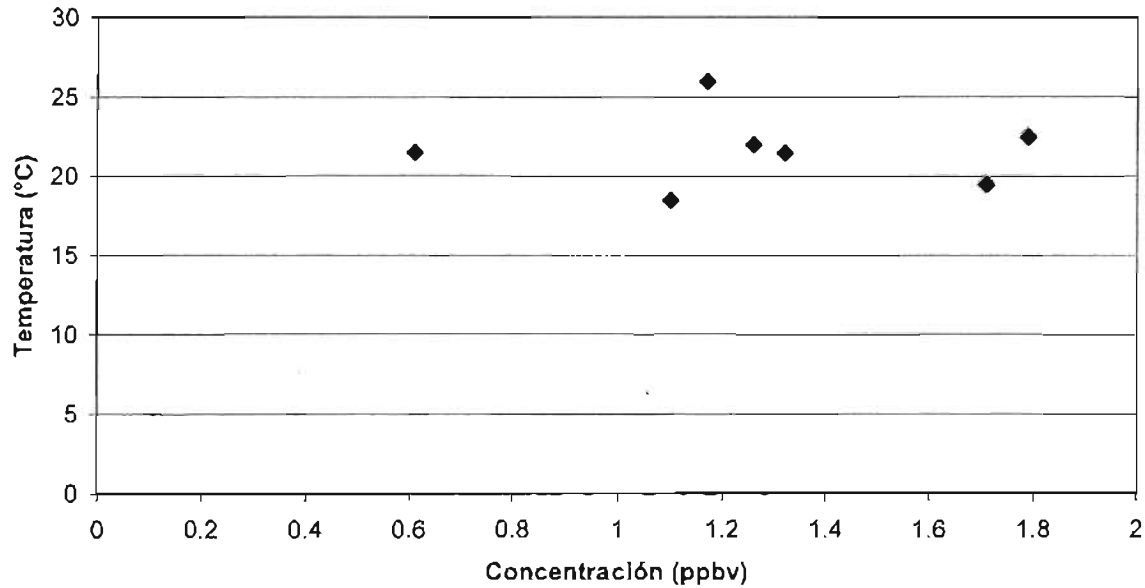
A.8.5.2. Acetaldehído.

Variación de las concentraciones de acetaldehído con la temperatura ambiente
Cuetzalan, Puebla, del 23 al 27 de Septiembre de 2002



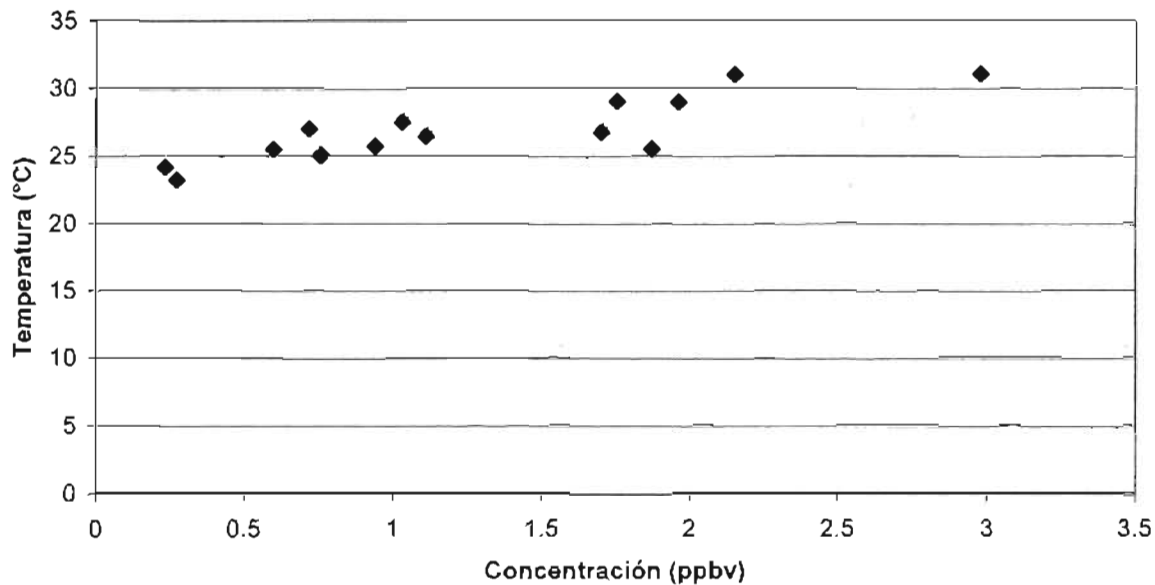
A.8.5.3. Acetona.

Variación de las concentraciones de acetona con la temperatura ambiente
Cuetzalan, Puebla del 23 al 27 de Septiembre de 2002



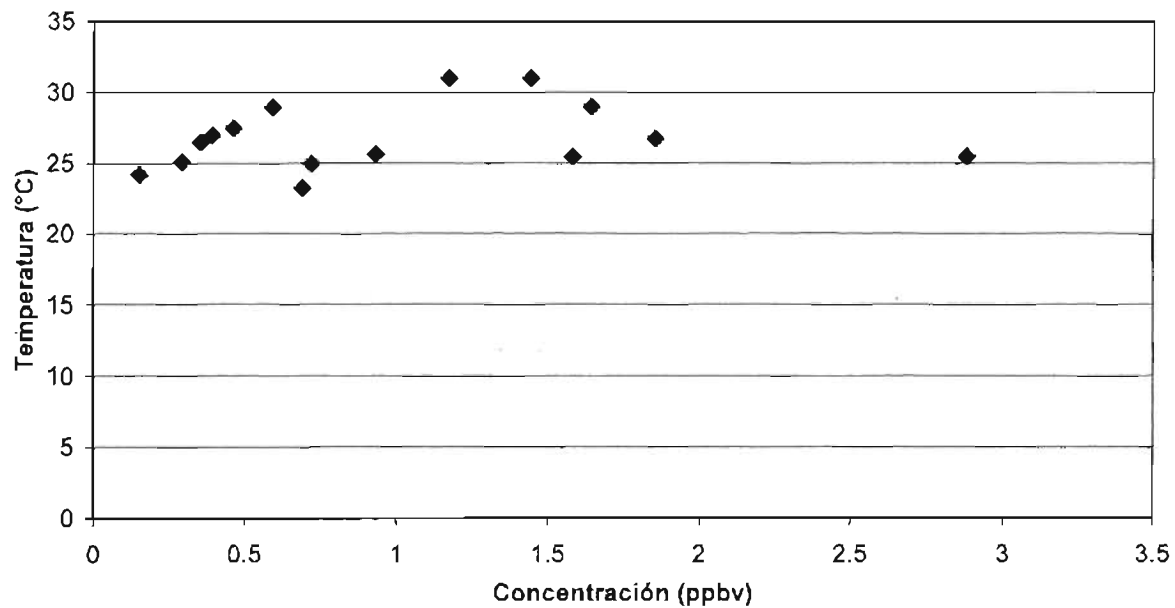
A.8.6. Campaña de muestreo realizada en la Estación de Biología Los Tuxtlas del 3 al 8 de Marzo de 2003.

A.8.6.1. Formaldehído.

Variación de las concentraciones de formaldehído con la temperatura ambiente
Estación de Biología Los Tuxtlas del 3 al 8 de Marzo de 2003

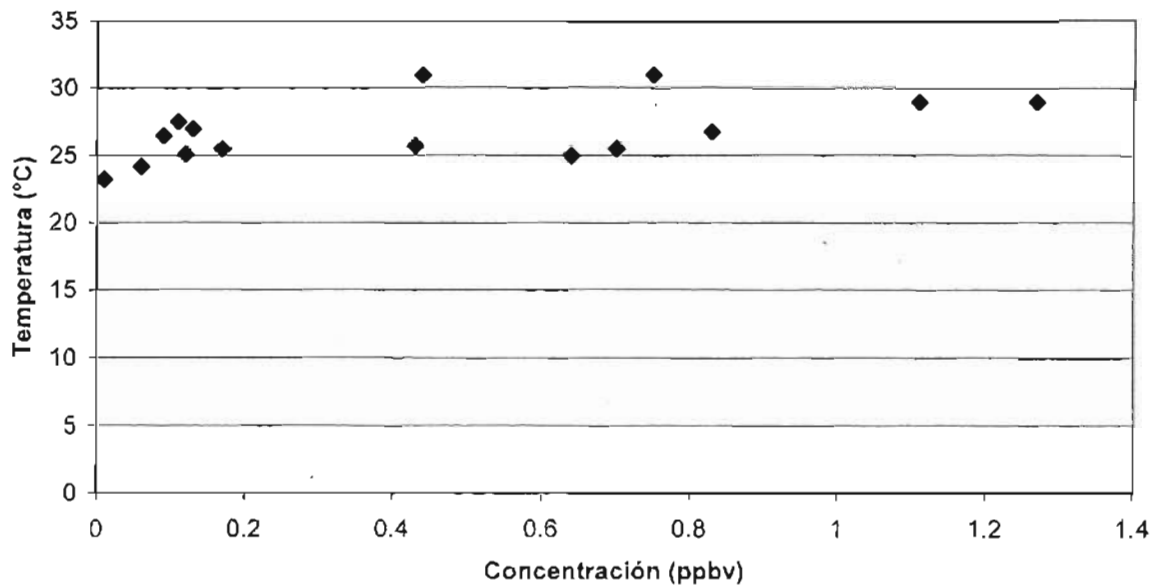
A.8.6.2. Acetaldehído.

Variación de las concentraciones de acetaldehído con la temperatura ambiente
Estación de Biología Los Tuxtlas del 3 al 8 de Marzo de 2003



A.8.6.3. Acetona.

Variación de las concentraciones de acetona con la temperatura ambiente
Estación de Biología Los Tuxtlas del 3 al 8 de Marzo de 2003

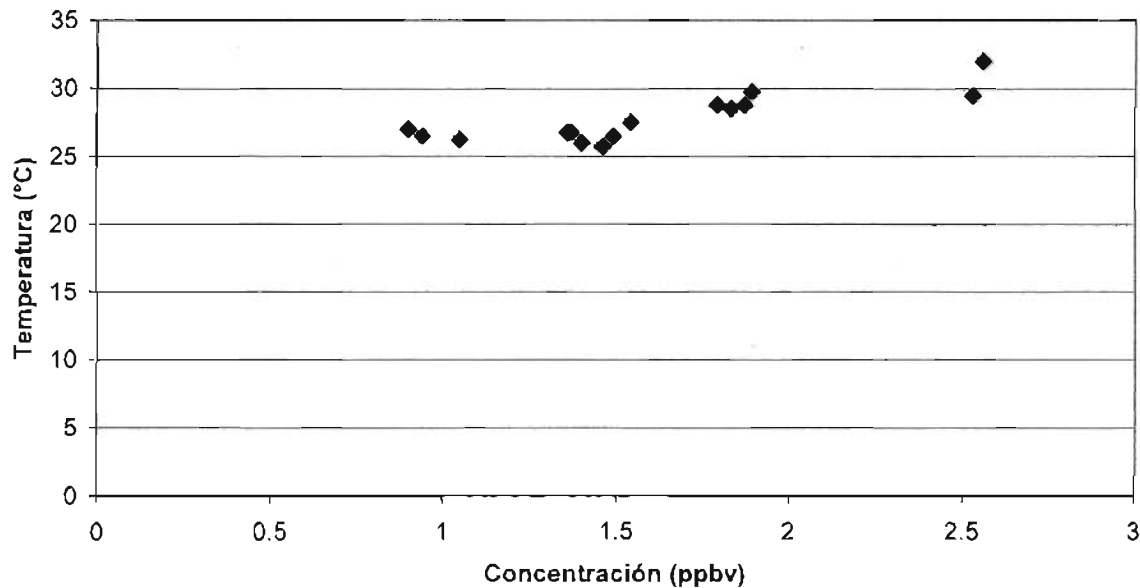


ESTA TESIS NO SALE
 DE LA BIBLIOTECA

A.8.7. Campaña de muestreo realizada en Monte Pío, Veracruz, del 3 al 8 de Marzo de 2003.

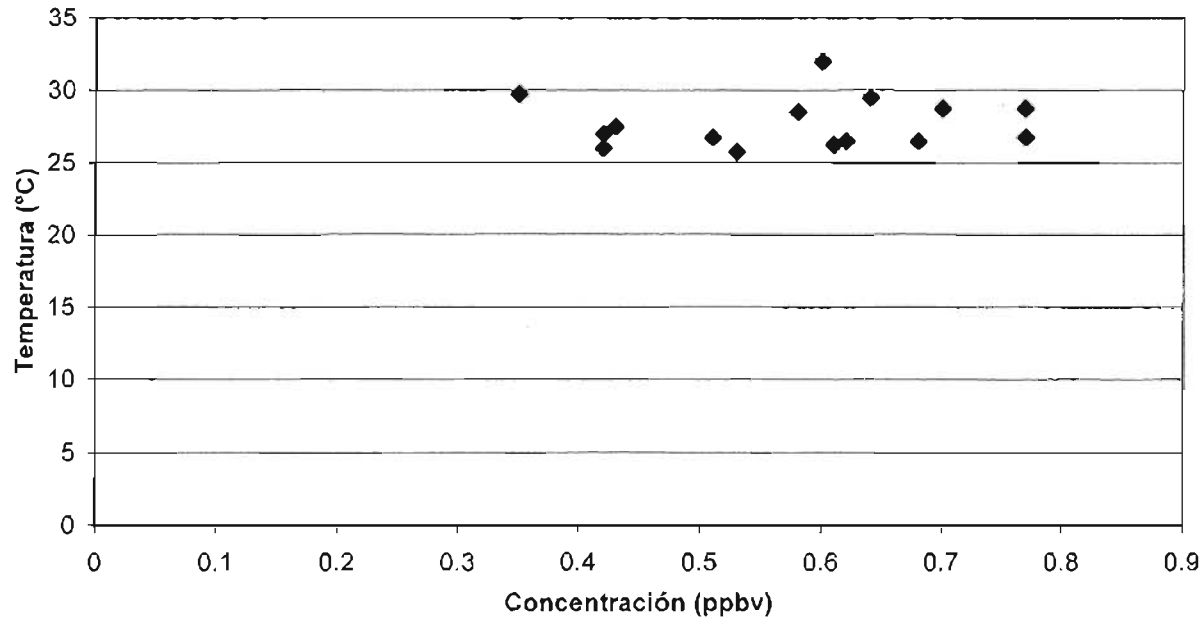
A.8.7.1. Formaldehído.

Variación de las concentraciones de formaldehído con la temperatura ambiente
 Monte Pío, Veracruz, del 3 al 8 de Marzo de 2003



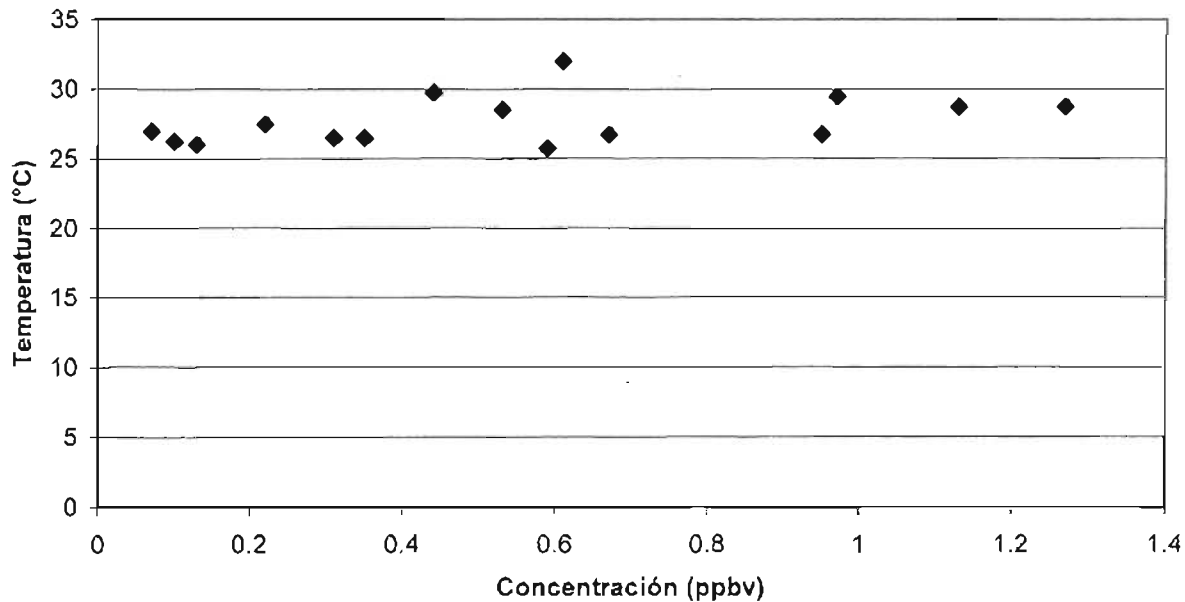
A.8.7.2. Acetaldehído.

Variación de las concentraciones de acetaldehído con la temperatura ambiente
Monte Pío, Veracruz, del 3 al 8 de Marzo de 2003



A.8.7.3. Acetona.

Variación de las concentraciones de acetona con la temperatura ambiente
Monte Pío, Veracruz, del 3 al 8 de Marzo de 2003



APÉNDICE B.
 ECUACIONES CONSIDERADAS EN EL MODELO DE TRAYECTORIA

B.1. Archivos de Datos Meteorológicos

Los archivos de salida de modelos meteorológicos no pueden ser usados directamente por el modelo de dispersión sin ningún procesamiento previo debido a que los datos han sido previamente interpolados en una variedad de diferentes sistemas coordinados verticales. Con el propósito de conservar un cierto grado de flexibilidad dentro de la estructura del modelo de dispersión, por ejemplo la habilidad del modelo para utilizar diferentes bases de datos meteorológicos como fuentes de entrada, se interpolan linealmente los perfiles meteorológicos dentro de un terreno interno del modelo de acuerdo al sistema coordinado σ :

$$\sigma = (Z_{sup} - Z_{msl}) / (Z_{sup} - Z_{gl}) \quad 1)$$

En donde todas las alturas son referidas al nivel medio del mar y donde Z_{sup} es la parte superior del sistema coordinado del modelo. Las alturas internas del modelo por encima del nivel del suelo pueden ser seleccionadas a cualquier intervalo, sin embargo se especifica una ecuación cuadrática entre la altura (z) y el nivel del modelo, de modo que la altura del nivel con respecto al índice interno del modelo, k , se define como:

$$Z = ak^2 + bk + c \quad 2)$$

En donde $a=30$, $b=25$ y $c=5$. Esta relación resulta en un decremento en la resolución a partir de la superficie, con el primer nivel ($k=1$) a 10 m, el segundo nivel a 75 m y el tercer nivel a 200 m, mientras que el nivel 20 a 11500m, la diferencia entre los niveles es de aproximadamente 1200 m. Se puede especificar cualquier resolución cambiando las constantes de la ecuación 2, sin embargo, la resolución interna del modelo debería tener la misma o mejor resolución vertical que los datos de entrada.

La malla horizontal del modelo es idéntica a la de los datos meteorológicos y se consideran tres diferentes proyecciones: Polar Estereográfica, Mercator y Lambert. El intervalo de tiempo entre campos debe ser constante para cada malla definida, así por ejemplo, los datos regionales pueden estar disponibles a intervalos de 3 horas, mientras que los campos del modelo global más burdo pueden estar disponibles cada 6 horas. Los datos meteorológicos se proporcionan a cuatro diferentes sistemas de coordenadas verticales: presión-sigma, presión absoluta, terreno sigma y un híbrido presión absoluta-sigma. El modelo requiere como mínimo las componentes horizontales del viento (U , V), la temperatura (T), la altura (Z) o la presión (P) y la presión superficial (P_0). La humedad y el movimiento vertical son opcionales.

B.1.1. Presión absoluta

Cuando los datos de entrada se dan sobre superficies de presión, el único valor de superficie requerido es la presión. Las alturas de las superficies de presión (Z_p) son referidas al nivel medio del mar.

La temperatura superficial (T_0) es determinada adiabáticamente a partir del nivel más bajo usando los datos de temperatura y presión del nivel 1 (T_1 , P_1):

$$T_0 = T_1(P_1/P_0) - 0.286 \quad 3)$$

La altura superficial al nivel del suelo (Z_g) se interpola directamente a partir del perfil si el nivel del suelo cae entre los niveles de datos de entrada. De otra manera, se estima a partir de la ecuación de estado:

$$Z_g = Z_1 - R_d T_{01} \text{Ln}(P_0/P_1) g^{-1} \quad 4)$$

En donde R_d es la constante de los gases para aire seco (287.04 J/Kg K), T_{01} es la temperatura promedio entre los dos niveles más bajos y g es la aceleración de la gravedad.

Normalmente a nivel del suelo (< 10m) se encuentran disponibles los vientos a partir del modelo meteorológico, en caso de que no se cuenten con estos campos, se estiman los vientos de bajo nivel (U_{modelo}) a todos los niveles del modelo (Z_{modelo}) por debajo del nivel más bajo de datos (Z_{datos}) usando un perfil logarítmico a condiciones neutrales:

$$U_{\text{modelo}} = U_{\text{datos}} \text{Ln}(Z_{\text{modelo}}/Z_0) / \text{Ln}(Z_{\text{datos}}/Z_0) \quad 5)$$

En donde Z_0 es la rugosidad y las condiciones neutrales se asumen debido a que en esta etapa de los cálculos, los datos no han sido todavía procesados. Campos de nivel superior tales como U, V, T y RH son interpolados linealmente a partir de las alturas de los niveles del modelo y de los niveles de los datos.

B.1.2. Presión Sigma

Cuando los datos son dados sobre superficies presión-sigma se asume que estas superficies son la malla nativa del modelo meteorológico, por tanto, se considera la humedad específica y la temperatura seca, por tanto se determina la temperatura a partir de la humedad específica (Q) antes de calcular la temperatura potencial:

$$T_v = T(1 + 0.61Q) \quad 6)$$

Las alturas se calculan para cada nivel debido a que los archivos de datos de presión sigma no contienen alturas. La ecuación isométrica se integra a partir de la superficie para obtener la altura de cada nivel de datos en base a la temperatura virtual promedio de la capa. Por tanto, el incremento de la altura entre los niveles 1 y 2 es:

$$\Delta Z = \text{Ln}(P_1/P_2) R_d T_{v12} g^{-1} \quad 7)$$

La humedad específica se convierte a fracción de humedad relativa (de 0 a 1)

$$RH = QP(0.622E_s)^{-1} \quad 8)$$

A partir de la humedad específica Q y a partir de la razón de mezcla de saturación:

$$E_s = \exp(21.4 - [5351 T^{-1}]) \quad 9)$$

Expresada en hPa.

B.1.3. Terreno-sigma

Se calculan valores de superficie si es necesario, sin embargo, no se requiere la altura de la superficie debido a que los datos de entrada ya están tomando en cuenta la rugosidad del terreno. Los datos de nivel superior se procesan de una manera similar al resto de los sistemas coordinados, pero el sistema coordinado del terreno-sigma de los datos de entrada debe ser convertido al sistema de terreno-sigma del modelo de dispersión con el mismo procedimiento usado para los datos internos del modelo con excepción de que se usa un escalamiento a la parte superior en la altura del modelo meteorológico.

B.1.4. Presión Sigma Absoluta Híbrida

Un sistema coordinado híbrido típico de campos de salida disponibles de la ECMWF (1995) consiste de la presión absoluta añadida al nivel de presión sigma. El proceso de conversión es casi idéntico al descrito previamente para datos de presión sigma. Los datos de entrada son definidos con base a niveles de presión híbrida dados por la relación:

$$P_K = A_K + B_K P_0 \quad (10)$$

En donde k indica el índice del nivel, P la presión, P₀ la presión superficial, A es una presión de compensación y B es un valor sigma (0-1).

B.1.5. Movimiento Vertical

En la mayoría de las circunstancias, los datos meteorológicos de entrada contendrán un campo de movimiento vertical usualmente en unidades de presión y en donde el campo de la velocidad vertical es casi siempre referido al sistema de coordenadas sigma considerando el terreno nativo del modelo. Los modelos de trayectoria y de dispersión pueden usar estos campos de datos directamente debido a que el sistema coordinado interno del modelo siempre considerará el terreno sin importar la forma de los datos de entrada. Esta es una de las principales razones por las cuales los datos de entrada necesitan ser re-mapeados a un sistema coordinado vertical común.

Cuando los campos de movimiento vertical no se tienen o bien cuando existen algunas condiciones especiales requeridas para una simulación, el modelo de dispersión tiene una opción de reemplazar estos campos con una velocidad vertical calculada internamente basada sobre la suposición de que la parcela de contaminantes es transportada sobre alguna otra superficie. Los datos de entrada son re-mapeados a varias superficies calculando la velocidad requerida ($W\eta$) para mantener una parcela sobre la superficie seleccionada (η):

$$W\eta = (-\delta\eta/\delta t - u \delta\eta/\delta x - v \delta\eta/\delta y) / (\delta\eta/\delta z) \quad (11)$$

Dada la pendiente de la superficie y su tasa local de cambio, en donde la superficie η puede ser: isobárica (p), iso-sigma (σ), isopicnico (ρ), o isoentrópico (θ)

B.2. ADVECCIÓN

La base de cualquier modelo Lagrangiano es que la dispersión se calcula siguiendo un modelo de partícula o un modelo puff. Esto es, la advección de una partícula se calcula independientemente. Por tanto, una vez que los datos meteorológicos básicos (U, V, W) han sido procesados e interpolados a la malla interna del modelo, las trayectorias pueden ser calculadas para probar los componentes de advección del modelo (el término de advección integrada de una partícula).

La advección de una partícula o puff se calcula a partir del promedio de los tres vectores de velocidad en tres dimensiones para la posición inicial $P(t)$ y la siguiente posición $P'(t+\Delta t)$. Los vectores de velocidad son linealmente interpolados tanto en espacio como en tiempo:

$$P'(t+\Delta t) = P(t) + V(P, t) \Delta t \quad 12)$$

Y la posición final es:

$$P(t+\Delta t) = P(t) + 0.5[V(P, t) + V(P', t+\Delta t)] \Delta t \quad 13)$$

Las trayectorias finalizan si salen de la parte superior del modelo, pero la advección continúa a lo largo de la superficie si las trayectorias intersectan el suelo. El paso de integración (Δt) puede variar durante la simulación. Este se calcula a partir de que el requerimiento de que la distancia de advección paso de tiempo debería ser menor al espaciado de malla. La velocidad de transporte máxima U_{max} se determina a partir de la velocidad máxima de partícula/transporte puff durante las horas previas. Los pasos de tiempo pueden variar desde un minuto hasta una hora y se calculan a partir de la relación:

$$U_{max}(\text{unidades de malla min}^{-1}) \Delta t(\text{min}) < 0.75 (\text{unidades de malla}) \quad 14)$$

B.3. DISPERSIÓN

Un modelo Lagrangiano puede calcular concentraciones de aire bajo las siguientes suposiciones: un modelo puff o un modelo de partícula. En un modelo puff, la fuente es simulada mediante emisiones puff del contaminante a intervalos regulares durante la emisión. Cada puff contiene la fracción apropiada de la masa del contaminante. El puff sufre advección de acuerdo a la trayectoria de su posición central mientras que el tamaño del puff (tanto horizontal como verticalmente) se expande con el tiempo acorde a la naturaleza dispersiva de una atmósfera turbulenta. En un modelo de partícula la fuente puede ser simulada emitiendo muchas partículas durante la emisión. En adición al movimiento advectivo de cada partícula, un componente aleatorio de movimiento es adicionado a cada paso de acuerdo a la turbulencia atmosférica en un tiempo dado. De esta manera una cadena de partículas emitida en el mismo punto, se expandirá en espacio y tiempo, simulando la naturaleza dispersiva de la atmósfera. Un modelo híbrido desarrollado por Hurley (1994) se incorporó a este modelo, en el cual, el cálculo usa dispersión de partículas en la dirección vertical y dispersión puff en la horizontal. Dependiendo del método a usar, se calcula la estabilidad y los coeficientes de mezclado a partir de los datos meteorológicos.

B.3.1 Estabilidad

Existen dos opciones para calcular la estabilidad de la capa límite: mediante el uso de flujos de calor y de momento proporcionados por el modelo meteorológico, o bien, mediante el uso de los gradientes de temperatura y de viento en cada punto de la malla. En este último caso, se puede tener una situación no ideal si los datos meteorológicos corresponden a superficies mandatorias con grandes distancias entre los niveles cercanos al piso. En dicha situación, se estiman primero la velocidad de fricción y la temperatura, a partir de lo cual se estima la longitud de Obukhov.

La profundidad de la capa límite se calcula en cada punto de la malla. Esta se asume igual a la altura a la cual la temperatura potencial excede al valor del nivel del suelo por 2K. Se analiza entonces el perfil de temperatura de arriba abajo para determinar la profundidad de la capa límite. El método arriba-abajo reduce la influencia de capas estables cerca del suelo. De modo adicional, se asume una profundidad mínima de 250 m para todas las horas. La altura se escoge de acuerdo con la resolución de altura mínima típica de los datos meteorológicos de entrada. La profundidad en tiempo de noche es probablemente sobre-estimada. Cuando se dispone de los flujos superficiales a partir del modelo meteorológico y dependiendo de las variables disponibles en la salida del modelo, se calcula la velocidad de fricción a partir de un coeficiente escalar de intercambio (E):

$$u_* = (E u / \rho)^{0.5} \quad 15)$$

En donde el producto Eu es equivalente al stress ($E = \rho C_D u$, en donde, C_D es el coeficiente de arrastre) el cual se calcula a partir de los flujos de los vectores de momento (F):

$$u_* = (-F / \rho)^{0.5} \quad 16)$$

Los flujos de vectores de momento (N/m^2) se convierten a un escalar antes de calcular la velocidad de fricción. La temperatura de fricción se calcula siempre a partir del flujo de calor sensible (H):

$$T_* = -H(\rho C_p u_*)^{-1} \quad 17)$$

En donde C_p es la capacidad calorífica (1005 J/KgK) para aire seco. La velocidad escalar convectiva es:

$$W_* = (g u_* T_* Z_i T^1)^{1/3} \quad 18)$$

En donde Z_i es la altura de la capa límite convectiva. En este punto, se calcula la longitud de Obukhov, L , a partir de los valores de fricción consistentes con los campos de flujo derivados:

$$z/L = Z_2 k g T_* (u_*^2 T_2)^{-1} \quad -2 \leq z/L \leq 10 \quad 19)$$

En donde Z_2 indica la altura del segundo nivel del modelo, la cual se asume como la profundidad de la capa límite, k es la constante de Von Karman (0.40) y g es la aceleración de la gravedad (9.8 m/s^2).

B.3.2. Estimación de los Flujos de Calor y de Momento

Cuando los flujos no son proporcionados por el modelo meteorológico, Z/L se estima a partir de los perfiles de temperatura y de viento. El sondeo meteorológico se usa para calcular el Número de Richardson:

$$Rb' = g \Delta \theta \Delta Z / \theta_{12} [(\Delta u)^2 + (\Delta v)^2] z^{1/2} \quad 20)$$

En donde Δ indica un gradiente entre los niveles 1 y 2 y θ_{12} es la temperatura potencial promedio de la capa. La $R'b$ es ajustada para aquellos archivos de datos meteorológicos que tienen un espaciado vertical muy disperso, en donde los valores meteorológicos en la parte superior de la capa superficial (Z_2) han sido extrapolados a partir de los niveles de datos de entrada (Z_d) a alturas mucho mayores. En tales casos especiales, se asume que:

$$R_b \approx R_b' (Z_2/Z_d)^2 \quad 21)$$

De modo que se compense el incremento de R_b' conforme se incrementa la profundidad de la capa. El número de Richardson es proporcional al cuadrado de la media geométrica de la altura entre la parte superior e inferior de la capa. El parámetro de estabilidad (Z/L) se calcula a partir de R_b , en donde L es la longitud de Obukhov. Esto se logra interpolando empíricamente funciones ajustadas de Monin-Obukhov para una altura de capa superficial de 75 m:

$$Z/L = R_b (s^2/t - 0.50) \quad R_b \leq 0 \quad 22)$$

$$\frac{Z/L}{[2\beta(1-\beta R_b)]^{-1}} = [-t + 2s\beta R_b + (t^2 - 4st\beta R_b + 4s^2\beta R_b)^{1/2}] \quad 0 > R_b \geq 0.08 \quad 23)$$

$$Z/L = (0.05 s + 41.2) R_b^2 + (1.18 s - 1.5 v - 1.37) R_b \quad R_b \geq 0.08 \quad 24)$$

En donde:

$$s = \ln(z/Z_0 + 1.0) \quad 25)$$

$$t = \ln(z/Z_h + 1.0) \quad 26)$$

$$v = \ln(Z_0/Z_h) \quad 27)$$

En donde Z_h es la longitud de rugosidad debida al calor, Z_0 es la longitud de rugosidad debida al momento y $Z_0/Z_h=10$. El parámetro $\beta=5$, es una solución exacta para un perfil logarítmico-lineal. La velocidad de fricción y la temperatura están dadas por:

$$u_* = kZ_2 \Delta u (\varphi_m \Delta Z) - 1 \quad (28)$$

$$T_* = kZ_2 \Delta \theta (\varphi_h \Delta Z) - 1 \quad (29)$$

En donde k es la constante de Von Karman (0.4) y los perfiles normalizados (φ) para calor (h) y momento (m) propuestos por Beljaars y Holtslag (1991) para una capa superficial estable ($0 \leq z/L \leq 10$):

$$\varphi_m = 1 + z/L [a + b \exp(-d z/L) (1 - d z/L + c)] \quad (30)$$

$$\varphi_h = Pr_n \{1 + z/L [a(1 + ab z/L)^{1/2} + b \exp(-d z/L)(1 - d z/L + c)]\} \quad (31)$$

En donde Pr_n es el número de Prandtl turbulento (0.923) en condiciones neutrales, y $a=1$, $b=2/3$, $c=5$, y $d=0.35$. En una capa superficial inestable ($-2 \leq z/L \leq 0$), Betchkov y Yaglom (1971) y Kadar y Perepelkin (1989) propusieron:

$$\varphi_m = \{[1 + 0.625 (z/L)^2] / (1 - 7.5 z/L)\}^{1/3} \quad (32)$$

$$\varphi_h = 0.64 \{[3 - 2.5 z/L] / [1 - 10 z/L + 50 (z/L)^2]\}^{1/3} \quad (33)$$

B.3.3. Coeficiente de Mezcla Vertical

Se asume que el mezclado vertical de los contaminantes sigue los coeficientes para calor. Dentro de la capa límite, se calculan los coeficientes de mezcla vertical de acuerdo con lo propuesto por Troen y Mahrt (1986) y Holtslag y Boville (1993):

$$K_h = k w_h z (1 - z/Z_i)^2 \quad (34)$$

$$w_h = u_* \varphi_h^{-1} \quad z/Z_i \leq 0.1 \quad (35)$$

$$w_h = w_m Pr^{-1} \quad 1 > z/Z_i > 0.1 \quad (36)$$

El número de Prandtl, con φ_h y φ_m evaluado a $z/Z_i=0.1$, está dado por:

$$Pr = (\varphi_h / \varphi_m) + 7.2 k (z/Z_i) (W_* / w_m) \quad (37)$$

$$W_m = (u_*^3 + 0.6 W_*^3)^{1/3} \quad (38)$$

Y $W_*=0$ para condiciones estables y neutrales.

Una vez que se calcula el perfil K , se calcula un valor promedio simple para la capa límite y este valor reemplaza todos los valores dentro de la capa límite. Cada punto horizontal de la malla tiene un valor diferente. De acuerdo con Beljaars y Betts (1993),

el mezclado a través de la capa de inversión en $z=Z_i$ durante condiciones convectivas ($W_s > 0$) se calcula sobre los parámetros de flujo superficial y la inversión:

$$K_h = C_s H (\rho C_p \delta\theta/\delta z)^{-1} \quad 39)$$

$$K_h = C_s u_* T_* (\delta\theta/\delta z)^{-1} \quad 40)$$

Y $C_s=0.4$. Durante condiciones estables, el mezclado se calcula como se describe a continuación:

Por encima de la capa límite, el mezclado de los contaminantes en el resto de la atmósfera se define por la difusividad vertical para calor utilizando la teoría de longitud de mezclado en donde:

$$K_h = \bar{t}^2 / \delta V / \delta Z / \varphi_h (\nu/L_0)^{-1} \quad 41)$$

En donde, \bar{t} es la longitud de mezcla tipo Blackadar, en metros.

$$\bar{t}^{-1} = k z^{-1} + 150^{-1} \quad 42)$$

y L_0 es la longitud de Obukhov. La función de estabilidad φ_h está dada por la ecuación 31, pero para z/L igual a la razón de la longitud de mezclado:

$$\nu/L_0 = 1.0893 Ri_b \quad 43)$$

Durante condiciones neutrales ($0 \leq Ri_b \leq 0.001$), de otro modo ($0.001 \leq Ri_b \leq 20$):

$$\nu/L_0 = a_1 + Ri_b \{ a_2 + Ri_b [a_3 + Ri_b (a_4 + a_5 Ri_b)] \} \quad 44)$$

y en donde, $a_1=0.2828 \times 10^{-3}$, $a_2=0.8049$, $a_3=1.6583$, $a_4=0.5090 \times 10^{-2}$, y $a_5=1.0063 \times 10^{-3}$.

B.3.4. Coeficiente de mezcla horizontal

El coeficiente de mezcla horizontal a escala submalla es calculado a partir de la velocidad de deformación (Smagorinsky, 1963; Deardorff, 1973):

$$K_{hor} = 2^{-0.5} (cX)^2 [(\delta v / \delta x + \delta u / \delta y)^2 + (\delta u / \delta x - \delta v / \delta y)^2]^{0.5} \quad 45)$$

En donde X es el tamaño de malla de los datos meteorológicos y c tiene un valor de 0.14. La dispersión a escala de malla se simula mediante la dispersión horizontal de puff y de partícula en diferentes regímenes de viento.

B.3.5. Dispersión de Partícula

Tanto las ecuaciones de dispersión de partícula como de puff se encuentran formuladas en términos de los componentes de la velocidad turbulenta, las cuales son función de las difusividades turbulentas. En la implementación del modelo de partícula, el proceso de dispersión se representa mediante la adición de un componente turbulento a la velocidad media obtenida a partir de datos meteorológicos. El modelo de partícula puede ser aplicado en las direcciones horizontal, vertical o en ambas y sigue la metodología de Fay et al. (1995).

Después del cálculo de la nueva posición en un paso de tiempo debido a la advección media del viento, un componente turbulento es adicionado a las posiciones medias de la partícula (X,Z):

$$X_{final}(t+\Delta t) = X_{media}(t+\Delta t) + U'(t+\Delta t) \Delta t G \quad 46)$$

$$Z_{final}(t+\Delta t) = Z_{media}(t+\Delta t) + W'(t+\Delta t) \Delta t Z_{sup}^{-1} \quad 47)$$

En donde las posiciones horizontal y vertical están dadas en la malla en unidades sigma, mientras que los componentes de la velocidad turbulenta están en m/s. G y Z_{sup} son los factores de conversión de unidades requeridos. La contribución de los componentes turbulentos del viento (U'-horizontal, W'-vertical) se adicionan a la posición media (debido solo al flujo medio) para dar una posición final a partir de la cual se calcula la advección al siguiente paso de tiempo. Se asume reflexión completa para partículas que intersectan el nivel del suelo o la parte superior del modelo. El paso de integración se calcula a partir del requerimiento del cambio en la dimensión vertical de la pluma:

$$\Delta z_p < 0.5 \Delta z \quad 48)$$

En donde Δz es el espaciado de malla vertical, y por tanto:

$$\Delta t = (\Delta z)^2 / (8 \sigma_w^2 T_{Lw}) \quad 49)$$

La varianza de la velocidad vertical, σ_w^2 y el escalar Lagrangiano de tiempo, T_{Lw} se discuten con más detalle abajo.

Los componentes de velocidad turbulenta horizontal $U'(t+\Delta t)$ se calculan a partir de los componentes de velocidad turbulenta en el tiempo previo $U'(t)$, un coeficiente de autocorrelación (R) que depende del paso de tiempo, el escalar de tiempo Lagrangiano y un componente aleatorio generado por la computadora (""), por tanto:

$$U'(t+\Delta t) = R(\Delta t)U'(t) + U''(1-R(\Delta t)^2)^{0.5} \quad 50)$$

Y para la velocidad turbulenta vertical:

$$\frac{W'/\sigma_w(t+\Delta t) - R(\Delta t) (W'(t)/\sigma_w(t) + (W''/\sigma_w(t))(1-R(\Delta t))^{0.5} + T_{Lw}(1-R(\Delta t))\delta\sigma_w(t)/\delta z)}{R(\Delta t)} \quad (51)$$

Y como se definió por Wilson et al. (1983):

$$\sigma_w(t + \Delta t) = \sigma_w + W'(t) \Delta t \delta\sigma_w(t)/\delta z \quad (52)$$

El término de gradiente de varianza de velocidad sobre la velocidad turbulenta vertical se aplica para prevenir la acumulación de partículas en regiones de baja turbulencia. La importancia de este último término es reducida debido al promedio del perfil de difusividad dentro de la capa límite. En el cálculo de la turbulencia, se asume una autocorrelación de velocidad exponencial:

$$R(\Delta t) = \exp(-\Delta t/T_{Ll}) \quad (53)$$

De modo que $T_{li} = [T_{Lw} \text{ o } T_{lu}]$ y en donde T_{lw} (vertical) = 100 s y T_{lu} (horizontal) = 10800s ($\approx 1/f$) se asumen constantes por conveniencia. Estos valores resultan en un camino aleatorio ($R \approx 0$) de dispersión vertical para la mayor parte de los pasos de tiempo grandes. La componente aleatoria gaussiana U'' o W'' proviene del número aleatorio generado por la computadora, de modo que para cualquier componente direccional:

$$U'' \text{ (o } W'') = \sigma_i \lambda \quad (54)$$

En donde, λ es un número aleatorio gaussiano con media de 0 y una desviación estándar de 1. La desviación estándar de las velocidades turbulentas se estima a partir de las difusividades horizontal y vertical previamente calculadas (K_h y K_{hor}):

$$\sigma_i = (K_i/T_{li})^{0.5} \quad (55)$$

B.3.6. Dispersión Puff

La dispersión Puff se trata en dos dominios, cuando el puff es más pequeño que el tamaño de malla del modelo meteorológico y cuando es de un tamaño mayor. En el último caso, se asume que el modelo meteorológico es capaz de resolver movimientos turbulentos a esa escala. Los puffs gaussiano y top-hat se trata casi de manera idéntica.

Cuando los puffs tienen dimensiones menores que el espaciado de malla meteorológico, se asume que la tasa de crecimiento vertical del puff es:

$$d\sigma_z^2/dt = \sqrt{2} \sigma_u \quad (56)$$

y la tasa de crecimiento horizontal es:

$$d\sigma_h/dt = \sqrt{2} \sigma_u \quad (57)$$

Las varianzas de velocidad turbulenta se calculan como en el caso del modelo de partícula. Se logran variaciones adicionales a las tasas de crecimiento a través de un proceso de división del puff conforme el puff crece en diferentes regiones de mezclado.

En la dirección vertical, siempre se asume una distribución del puff del tipo top-hat, es decir un valor constante dentro del puff y cero en la parte exterior del puff. El *edge*? De un puff tipo top-hat se asume que tiene un valor de abcisa de $1.54 \sigma_z$, el punto sobre una distribución gaussiana en donde las áreas por encima y por debajo de la ordenada correspondiente son iguales. Las tasas de crecimiento vertical se calculan en la parte superior (t) y en la parte inferior (b) del puff ($\pm 1.54 \sigma$), de modo que:

$$\sigma_{zt}^2(t + \Delta t) = \sigma_z^2(t) + 2 \sigma_{wt}^2(t) T_L \Delta t \quad 58)$$

$$\sigma_{zb}^2(t + \Delta t) = \sigma_z^2(t) + 2 \sigma_{wb}^2(t) T_L \Delta t \quad 59)$$

La desviación estándar del puff vertical final es el promedio de los dos:

$$\sigma_z(t + \Delta t) = 0.5 [\sigma_{zt}(t + \Delta t) + \sigma_{zb}(t + \Delta t)] \quad 60)$$

A cada paso de tiempo, cerca de los límites del dominio del modelo, σ_z es truncado, de modo que el puff no puede crecer por debajo de la superficie del suelo ni por encima de la parte superior del modelo. La desviación estándar del puff horizontal es evaluada a partir del componente de velocidad turbulenta a la posición central del puff.

$$\sigma_h(t + \Delta t) = \sigma_h(t) + \sqrt{2} \sigma_u(t) \Delta t \quad 61)$$

Cuando un puff se expande cubriendo algunos puntos meteorológicos de la malla, el puff tipo top-hat se divide en cuatro puffs, cada uno con un 25% de la masa, cuando $1.54 \sigma_h > L_h$ a las posiciones ($x \pm 0.5 \sigma_h$, $y \pm 0.5 \sigma_h$) y en donde L_h es el tamaño de la malla del modelo meteorológico. Un puff gaussiano grande se divide en cinco puffs más pequeños cuando $3\sigma_h > L_h$ a las mismas posiciones como el tipo top-hat y con un puff adicional en la posición central. El puff central logra un 60% de la masa mientras que los cuatro puffs exteriores logran un 10% de la masa cada uno de ellos. El puff se divide verticalmente e "n" componentes cuando $\pm 1.54 \sigma_z > 2\Delta Z$, en donde ΔZ es el tamaño de malla vertical y "n" es el número de capas ΔZ dentro de $\pm 1.54 \sigma_z$. Cada nuevo puff tiene una posición $P_n(z)$ a la altura del centro de "n" capas de profundidad $\pm 1.54 \sigma_z/n$.

La partición del puff puede rápidamente exceder las dimensiones del espacio del arreglo. Hay tres mecanismos para remover puff excesivos. 1) Cada hora, los puffs son espacialmente tipificados, de modo que los puffs cercanos entre sí en locaciones contiguas son agrupados. Los puffs cuyos centros se encuentran entre $1.0 \sigma_h$ y $0.5 \sigma_z$, y con su valor de σ_h de 0.1 con respecto al otro son combinados. Los coeficientes de dispersión de los nuevos puff son sumados ponderados en masa a partir de la contribución de puffs individuales. 2) Cada seis horas todos los puffs son tipificados con respecto a la masa, y aquellos puffs cuya masa acumulada sea menor al 10% del

total de la masa son otra vez tipificados por posición y combinados con un criterio menos restringido, por ejemplo, los centros dentro de $1.75 \sigma_h$ y $2.0 \sigma_z$ y valores de σ_h dentro de 0.2. 3) De modo adicional se pueden establecer límites de acuerdo a la edad máxima del contaminante y la masa mínima que se le permite retener a cualquier puff. Estos límites pueden modificarse de acuerdo al problema que se esté tratando.

B.4 REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.

Beljaars, A.C.M., and A.K. Betts (1993). Validation of the boundary layer representation in the ECMWF model. *Proceedings, ECMWF Seminar on Validation of Models over Europe*, Vol. II, 7-11 September, 1992. European Centre for Medium Range Weather Forecasts, Shinfield Park, UK, 159-195.

Beljaars, A.C.M., and A.A.M. Holtslag (1991). Flux parameterizations over land surfaces for atmospheric models. *J. App. Meteorol.*, **30**, 327-341.

Betchov, R., and M. Yaglom. (1971). Comments on the theory of similarity as applied to turbulence in an unstably stratified fluid. *Atmos. Oceanic Phys.* **7**, 829-832.

Deardorff, J.W. (1973). Three-dimensional numerical modeling of the planetary boundary layer. In *Workshop in Micrometeorology*, D.A. Haugen (Ed.), American Meteorology Society, Boston, 271-311.

Fay, B., H. Glaab., I. Jacobsen., and R. Schrodin. (1995). Evaluation of Eulerian and Lagrangian Atmospheric transport models at the Deutscher Wetterdienst using ANATEX surface tracer data. *Atmos. Environ.* **29**, 2485-2497.

Holtslag, A.A.M. and B.A. Boville. (1993). Local versus non-local boundary layer diffusion in a global climate model. *J. Climate*, **6**, 1825-1842.

Hurley, P. (1994). PARTPUFF. A Lagrangian particle-puff approach for plume dispersion modeling applications. *J. Appl. Meteorol.* **33**, 285-294.

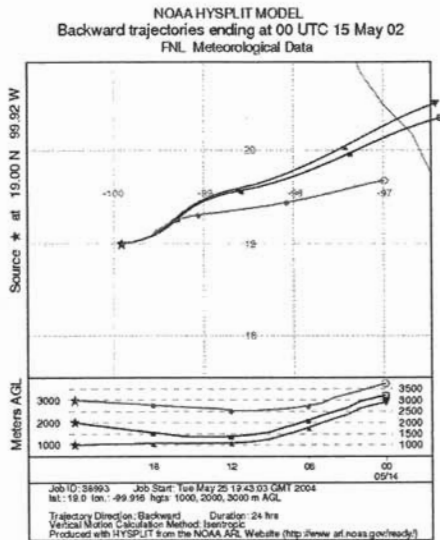
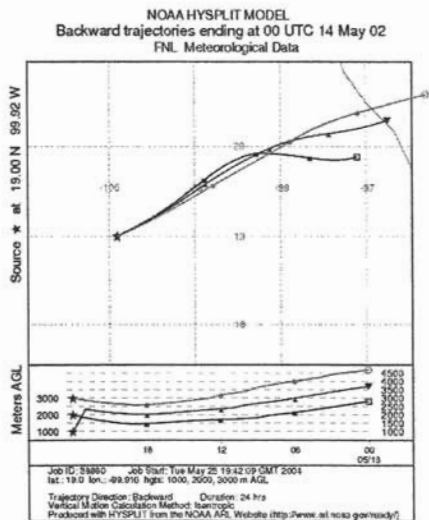
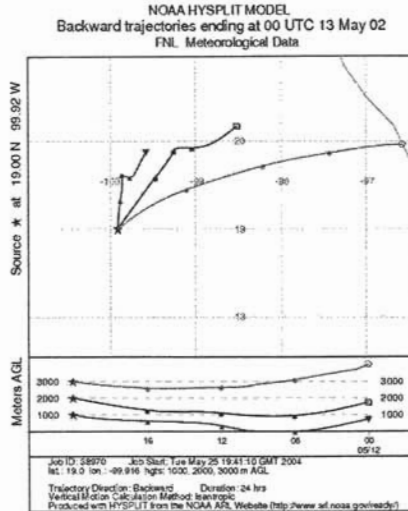
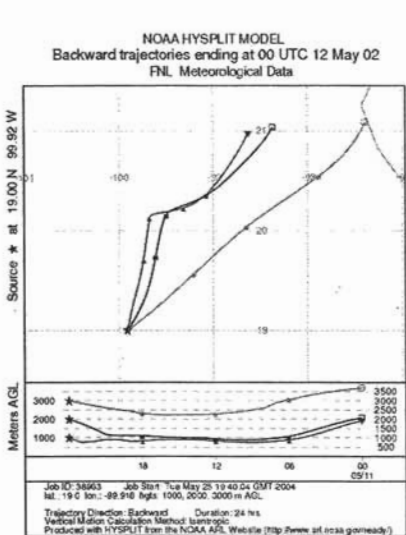
Smagorinsky, J. (1963). General circulation experiments with the primitive equations: 1. The basic experiment. *Mon. Weather Rev.* **91**, 99-164.

Troen, I., and L. Marth. (1986). A simple model of the atmospheric boundary layer: sensitivity to surface evaporation. *Boundary-Layer Meteorol.*, **37**, 129-148.

Wilson, J.D., B.J. Legg., and D.J. Thomson. (1983). Calculation of particle trajectories in the presence of a gradient in turbulent velocity variance. *B. Layer Meteorol.* **27**, 163-169.

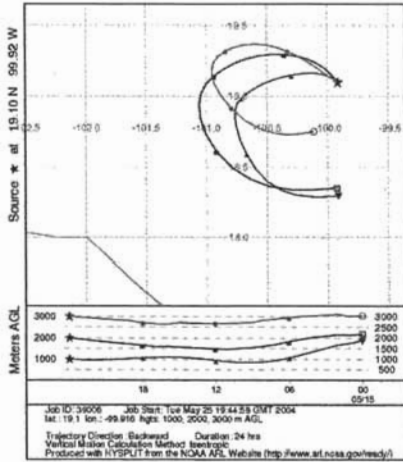
APÉNDICE C.
MAPAS DE TRAYECTORIA DE LAS MASAS DE AIRE

C.1. Rancho Viejo. Primera Campaña de muestreo del 12 al 18 de Mayo de 2002.

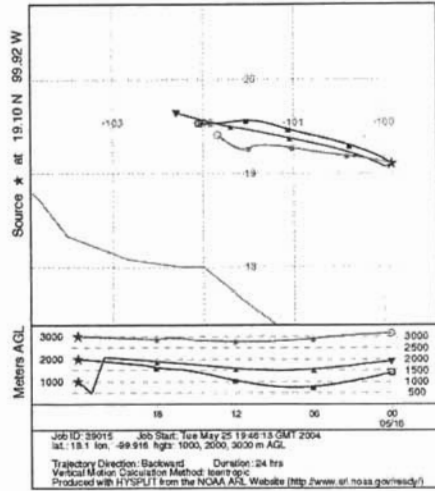


CONCENTRACIÓN DE CARBONILOS EN REGIONES BOSCOSAS DE MÉXICO

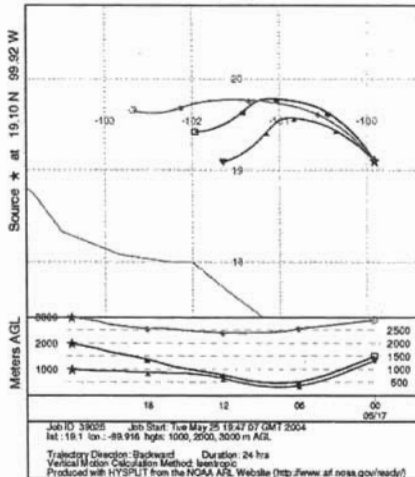
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 00 UTC 16 May 02
FNL Meteorological Data



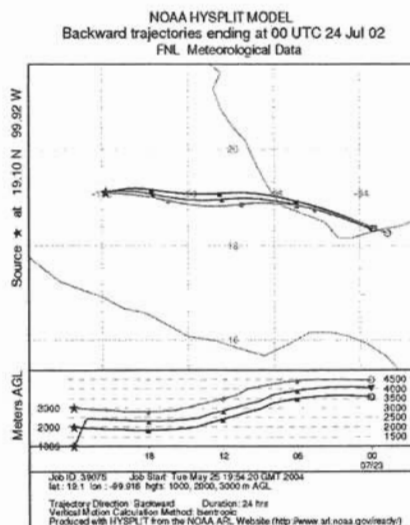
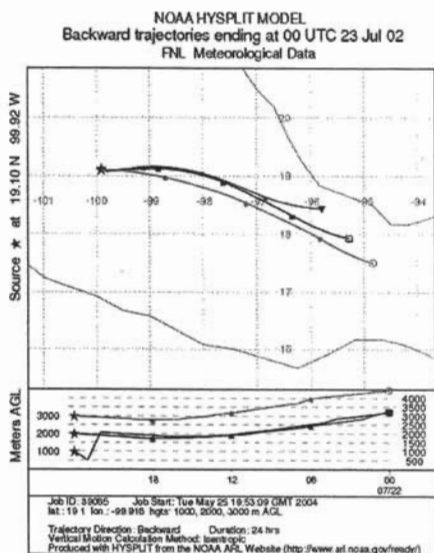
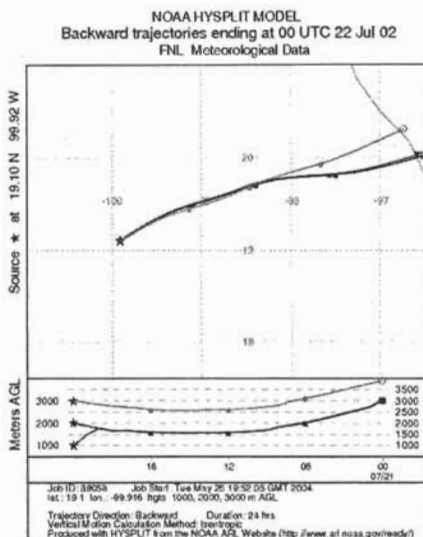
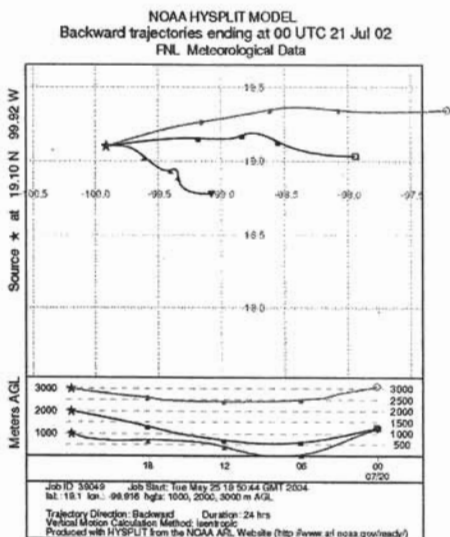
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 00 UTC 17 May 02
FNL Meteorological Data



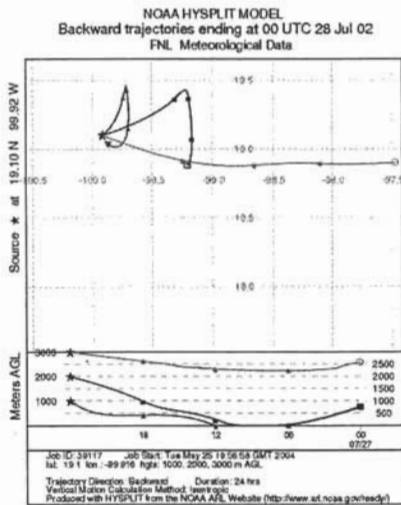
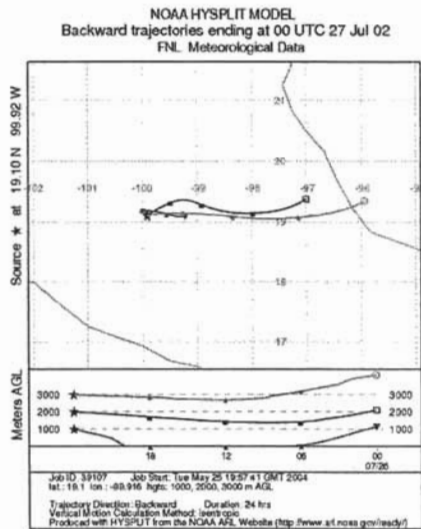
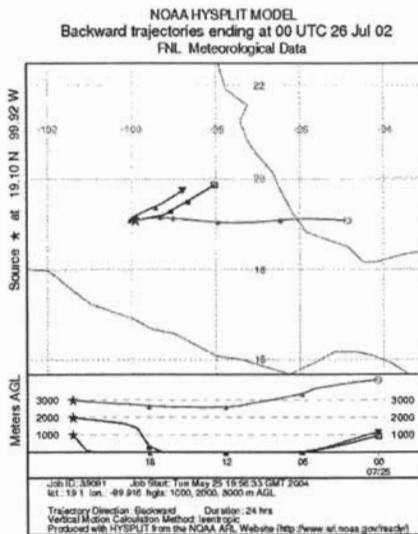
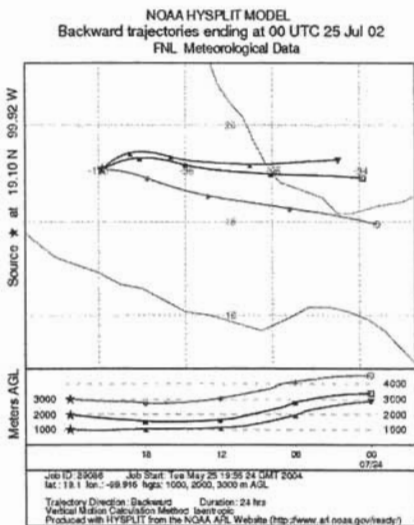
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 00 UTC 18 May 02
FNL Meteorological Data



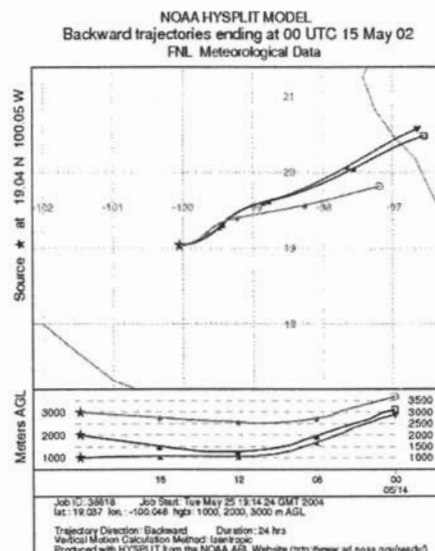
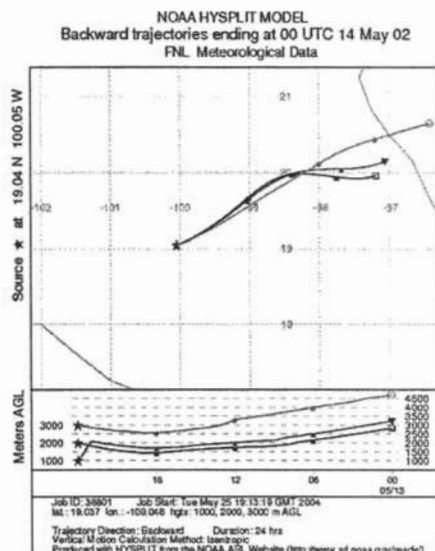
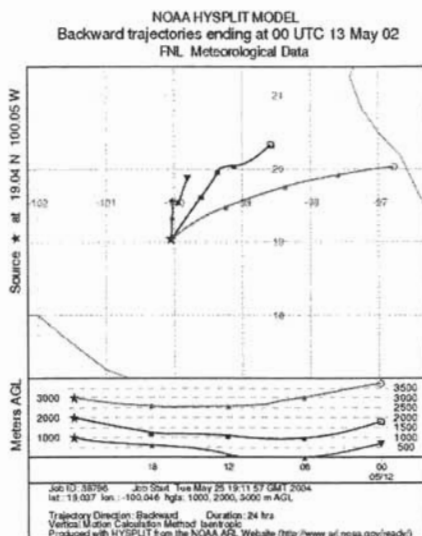
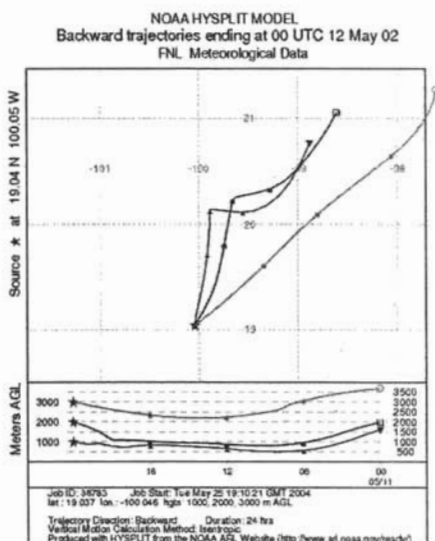
C.Z. Rancho Viejo. Segunda Campaña de muestreo del 21 al 28 de Julio de 2002.



CONCENTRACIÓN DE CARBONILOS EN REGIONES BOSCOSAS DE MÉXICO

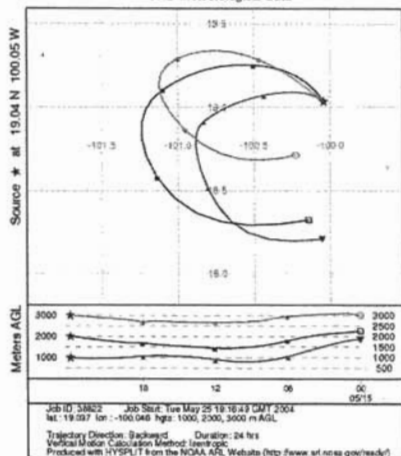


C.3. Temascaltepec. Primera Campaña de muestreo del 12 al 18 de Mayo de 2002.

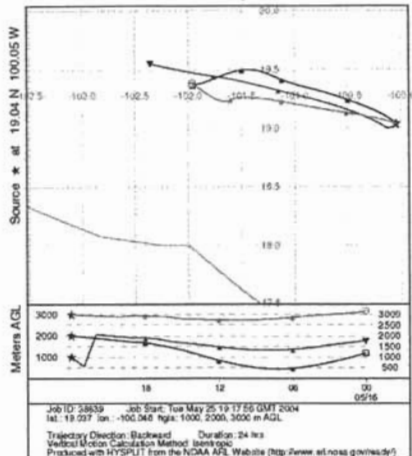


CONCENTRACIÓN DE CARBONIOS EN REGIONES BOSCOSAS DE MÉXICO

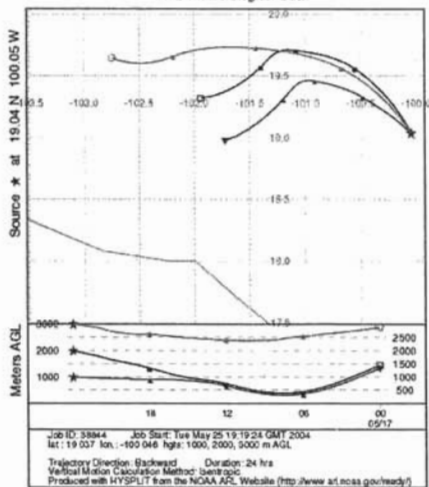
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 00 UTC 16 May 02
FNL Meteorological Data



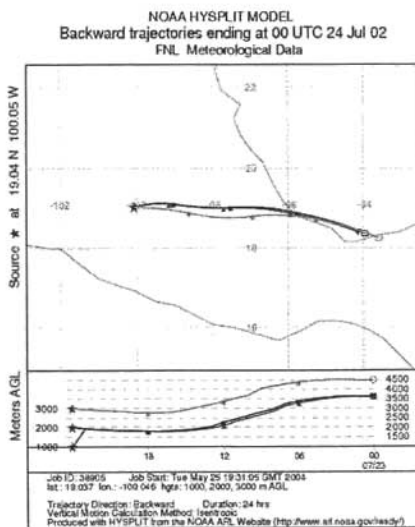
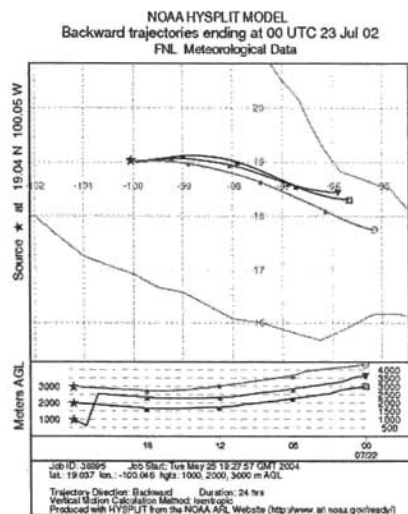
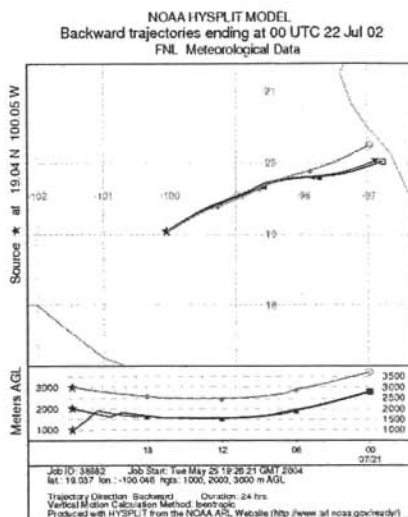
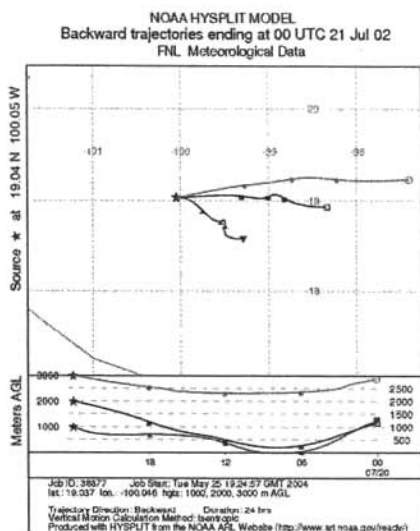
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 00 UTC 17 May 02
FNL Meteorological Data



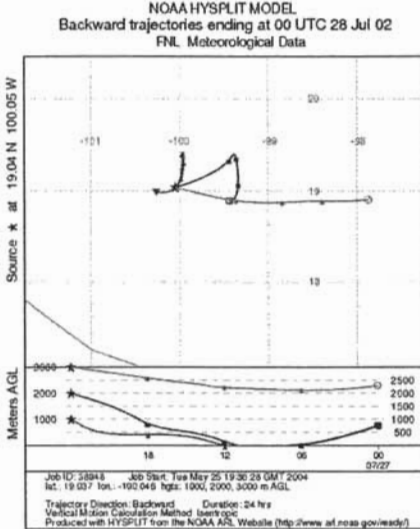
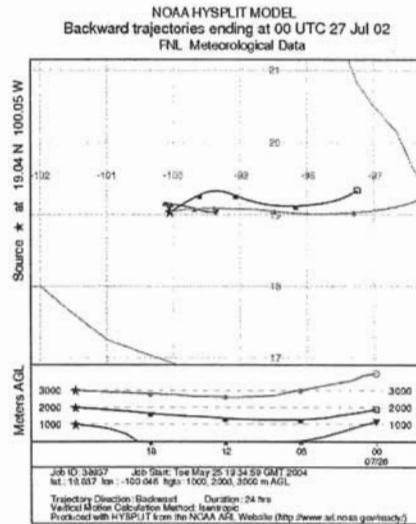
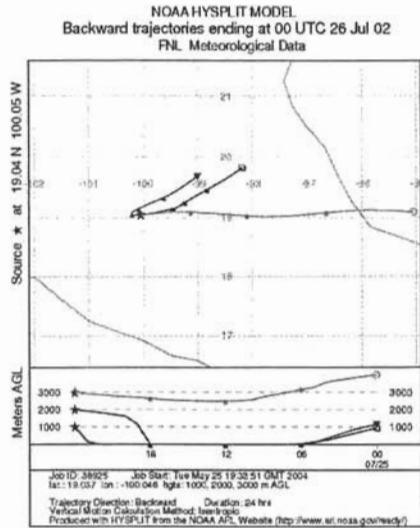
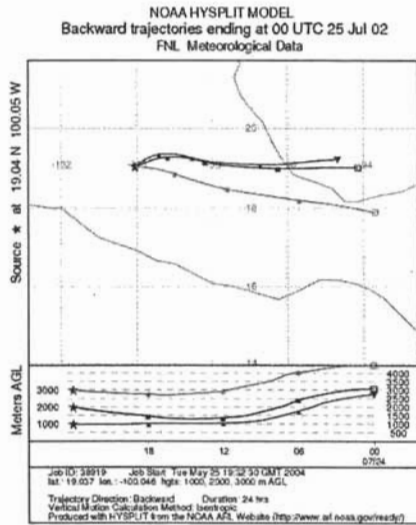
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 00 UTC 18 May 02
FNL Meteorological Data



C.4. Temascaltepec. Segunda Campaña de muestreo del 21 al 28 de Julio de 2002.



CONCENTRACIÓN DE CARBONIOS EN REGIONES BOSCOSAS DE MÉXICO



C.5. Cuetzalan. Tercera Campaña de muestreo del 23 al 27 de Septiembre de 2002.

