



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA

ANÁLISIS DE LA CALIDAD DEL AIRE ALREDEDOR DEL COMPLEJO
INDUSTRIAL EN TULA DURANTE EL 2008

TESIS

QUE COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS DE LA TIERRA

PRESENTA

ARTURO MENDOZA FLORES

JURADO EXAMINADOR

- 1) DR. MICHEL GRUTTER DE LA MORA
- 2) DR. RICARDO TORRES JARDÓN
- 3) DRA. ANN WELLENS PURNAL
- 4) DR. ERNESTO CAETANO NETO
- 5) DR. JOSÉ AGUSTÍN GARCÍA REYNOSO



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

Al *Posgrado en Ciencias de la Tierra* y al *Centro de Ciencias de la Atmósfera* de la UNAM por ser el lugar donde realicé mis estudios de posgrado.

Al *Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT)* por el apoyo económico otorgado para la realización de esta investigación durante mis estudios de maestría.

Al *Dr. Michel Grutter* por haber sido mi asesor durante este proyecto y brindarme su apoyo en todo momento.

Al *Dr. Ricardo Torres Jardón* por sus amplias asesorías y apoyo en la realización de este trabajo y en las campañas de muestreo.

Al grupo de trabajo de *Espectroscopía de la Atmósfera* por su apoyo.

Al *Comité Examinador* por sus valiosos aportes a este trabajo.

Y a todos los que contribuyeron de alguna forma en la realización de esta tesis.

Tabla de contenido

Resumen	5
1. Introducción	6
2. Antecedentes	9
2.1 Contaminación del aire.....	9
2.2 Características y comportamiento químico de los gases	10
2.3 Partículas suspendidas	12
2.4 Situación actual en Tula.....	15
2.5 Estudios previos relacionados con la calidad del aire cerca de zonas industriales.....	19
3. Objetivos	26
4. Análisis de datos de monitoreo de la calidad del aire	27
4.1 Análisis de datos de monitoreo	27
4.2 Interpretación de datos de calidad del aire.....	32
4.3 Estándares de calidad del aire	38
5. Metodologías de la investigación realizada.....	48
5.1 Descripción de la zona de estudio.....	48
5.2 Descripción de sitios de medición y de instrumentación	49
5.3 Medición de gases.....	51
5.4 Muestreo de partículas.....	58
5.5 Modelo estadístico para relacionar mediciones con estándares de calidad del aire	66
6. Análisis de resultados y discusión	71
6.1 Meteorología	71
6.2 Gases	91
6.2.1 Series de tiempo.....	91
6.2.2 Correlación entre los diferentes gases e histogramas de frecuencia.....	100
6.2.3 Pruebas de bondad de ajuste para datos de contaminantes atmosféricos	101
6.2.4 Modelo estadístico para relacionar mediciones con estándares de calidad del aire.....	103
6.3 Rosas de viento de contaminantes	112
6.3.1 Eventos de concentraciones altas de SO ₂ en la región de Tula de Allende	115
6.4 Partículas	118

6.4.1 Series de tiempo para la concentración másica de partículas PM ₁₀	118
6.4.2 Aniones	122
6.4.3 Cationes	124
6.4.4 Metales en partículas	126
7. Conclusiones	128
8. Referencias bibliográficas.....	131
9. Anexos.....	135
9.1 Cálculo del estadístico D para la prueba de bondad de ajuste de Smirnov-Kolmogorov.....	135
9.2 Cálculo del estadístico A ² para la prueba de bondad de ajuste de Anderson-Darling	136
9.3 Histogramas de frecuencia y gráficas P-P.....	137

Resumen

Este estudio es un análisis detallado de la calidad del aire alrededor del complejo industrial en Tula durante el año 2008 pues éste genera la mayor parte de las emisiones en el estado Hidalgo y son dispersadas por lo general hacia el sector sur-suroeste debido a la predominancia de los vientos del N y NE. Se midieron continuamente concentraciones ambientales en superficie de partículas atmosféricas en las fracciones PM_{10} y $PM_{2.5}$, los gases: ozono, dióxido de nitrógeno, óxido nítrico, óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono y dióxido de azufre. Los datos de las concentraciones de gases se registraron de abril a noviembre mediante unidades móviles (UM). El muestreo de partículas inició el 24 de mayo y finalizó el 14 de noviembre, siguiendo un calendario de una muestra cada sexto día de acuerdo a recomendaciones de la US EPA. Los datos meteorológicos se obtuvieron a partir de estaciones ubicadas en las UM, así como dentro de la central termoeléctrica CTFPR. La medición continua de SO_2 y NO_x es muy importante dado que representan los indicadores más importantes de las emisiones del complejo industrial de Tula. Otras especies como O_3 y CO permitieron establecer un panorama más completo de la calidad del aire en el entorno. Se presentan las series de tiempo, estadística básica en una escala de tiempo mensual, diurna y horaria, rosas de contaminantes, y la aplicación de un modelo matemático para el análisis de datos no continuos, de frecuencias y cálculo de la concentración máxima esperada a diferentes tiempos promedio para cada gas medido. Según el estándar de la OMS para 8 h, la concentración de 50 ppb de O_3 se rebasa en el 10% de las mediciones, y de acuerdo a la norma mexicana y de la EPA, los máximos de las concentraciones promedio de 1 h y 8 h no son excedidos, con excepción de cuando se registraron valores de 122 ppb y 84 ppb respectivamente, representando el 0.01% de las mediciones. El estándar anual de NO_2 de la EPA y el valor guía recomendado por la OMS, no son excedidos registrando un valor de 13 ppb. El estándar de 1 h nunca fue rebasado, con un máximo de 62 ppb. Ninguno de los estándares para CO es excedido, registrándose máximos de 3.11 ppm, 2.93 ppm, 2.47 ppm y 1.50 ppm, para promedios de 15, 30, 60 minutos y 8 horas respectivamente. Para el SO_2 el estándar de 10 minutos de la OMS se rebasó el 10% del tiempo, alcanzando un valor máximo de 764 ppb. El estándar de 1 h de la EPA, es excedido en entre el 1 y 5% de las mediciones y se observa que las concentraciones por arriba de 250 ppb se registraron del NE y ENE coincidiendo con la ubicación del complejo industrial, por lo que se puede atribuir directamente a la pluma de emisión del complejo Industrial en Tula de Allende.

Introducción

El corredor industrial Tula-Vito-Apaxco en el suroeste del Estado de Hidalgo y Norte del Estado de México, es considerado como zona crítica en materia de contaminación atmosférica debido a la cantidad de emisiones de contaminantes que son generadas por la actividad industrial de la región (Norma Oficial Mexicana NOM-085-SEMARNAT-1994). En particular, el complejo industrial de Tula ubicado 5-9 km al este de la Ciudad Tula de Allende y sobre la carretera Federal Jorobas-Tula, genera la mayor parte de dichas emisiones en el estado y éstas son dispersadas por lo general hacia el sector sur-suroeste debido a la predominancia de los vientos del N y NE (Rivera et al., 2009; Barrera, 2010). No obstante, hay eventuales cambios en la dirección de los vientos hacia la población de Tula, Hidalgo con el potencial asociado de impacto a la calidad del aire. Esta situación ha generado un gran interés sobre el estado de la calidad del aire de la región, en particular Tula y otras poblaciones menores ubicadas en torno al complejo, dado que mientras que algunos reportes basados en información oficial de monitoreo sugieren poca afectación a la calidad del aire (Lucho-Constantino, 2008; García-López, 2008), otros estudios utilizando modelos de dispersión indican que el impacto es un hecho tangible aún siendo basados en aproximaciones teóricas con gran incertidumbre (CEPAL, 2007; Wöhrnschimmel, 2008). Más aún, si bien tomando como base la magnitud de las emisiones se puede inferir cuál actividad industrial es la que más contribuye, es difícil identificar con mediciones en superficie cuáles de estos emisores son los responsables del posible impacto en la calidad del aire (Henry, 2002; Dorvedic, 2008). Lo anterior se debe a que los procesos atmosféricos de dispersión no dependen solamente de la magnitud de la emisión, sino que también están involucrados otros factores como: la altura a la cuál es efectuada la emisión, el número y tipo de fuentes similares, su distribución espacial y la intensidad y dirección del viento que a diferentes alturas pueda existir. De esta forma, el alcance de estudios de monitoreo típicos pero adecuadamente realizados, pueden proporcionar más información sobre el estado real de la calidad del aire en general, además de aportar un mejor conocimiento de la dinámica de dispersión de las emisiones locales que permita a tomadores de decisión, tanto de las propias empresas emisoras, como de las autoridades responsable, definir mejores planes de control de emisiones.

Con el interés de establecer una evaluación objetiva del estado de la calidad del aire de la población de Tula y de fortalecer el conocimiento que la dinámica atmosférica que influye en la dispersión de las emisiones de esta región, el Centro de Ciencias de la Atmósfera de la Universidad Nacional Autónoma de México (CCA-UNAM), llevó a cabo un estudio de

monitoreo durante 8 meses del año 2008 bajo un convenio de colaboración con la Comisión Federal de Electricidad (CFE).

El planteamiento se basó en medir con métodos automáticos, pasivos, e integrados las concentraciones de los contaminantes criterio: bióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, monóxido de carbono, ozono, y partículas PM_{10} y $PM_{2.5}$ en dos sitios estratégicos de la región (Tula y Tepeji del Río), para posteriormente integrar esta información con la mejor metodología estadística aplicable a los datos validados y disponibles en formatos de concentración/exposición apropiados para su comparación con normas de calidad del aire y otras recomendaciones internacionales reconocidas.

El trabajo realizado se apoyó en metodologías y recomendaciones de monitoreo y muestreo de la calidad del aire dictadas por la normatividad ambiental nacional y por recomendaciones de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos para el muestreo y análisis de los indicadores antes mencionados (Espinoza, 2007; US EPA, 1994). Los datos de concentraciones de contaminantes atmosféricos fueron posteriormente cotejados con normas y recomendaciones de calidad del aire (SMA, 2010; OMS, 2006; US EPA, 2010). Las normas de calidad del aire establecen niveles recomendados de contaminantes que son expresados en términos de la concentración medida para cada contaminante y de la duración de la exposición a los mismos, razón por la cuál es necesario integrar esta información en periodos tan cortos como 1 hora hasta valores promedio de un año, dependiendo del contaminante.

Sin embargo, muchas de las veces que se realizan estudios de este tipo, en los que se desplaza infraestructura instrumental a sitios no construidos específicamente para este objeto, surgen diversos aspectos de tipo operativo que van desde periodos de medición y muestreo diferentes, cortes de energía eléctrica, problemas electromecánicos de los equipos, e incluso hasta vandalismo de entre otros, lo que hace que las bases de datos de los registros requieran de un tratamiento apropiado para dar certeza a las mediciones y a los valores integrados que van a ser utilizados para la comparación con normas.

En el estudio realizado por el CCA-UNAM, como en cualquier otro estudio de monitoreo de campo, se tuvieron ambos casos, bases de datos con periodos sin registros y periodos de muestreo diferentes, por lo que fue necesario validarlos y en su caso, completarlos a periodos completos, mediante procedimientos y modelos estadísticos apropiados (Larsen,

1971). Estos procedimientos están basados en las características y propiedades de los registros de contaminantes siguientes:

1. Las concentraciones de los contaminantes se distribuyen logarítmicamente para todos los tiempos de promediación.
2. Las concentraciones medias son proporcionales al tiempo de promediación elevado a un exponente.
3. Las concentraciones máximas son en una aproximación, inversamente proporcionales a los tiempos de promediación elevados a un exponente.

En esta tesis, se presentan los resultados del estudio de monitoreo de la calidad del aire en Tula, Hidalgo, con énfasis en la aplicación de diversos procedimientos estadísticos para completar y validar la base de datos obtenida durante el estudio a periodos que permitiesen estimar valores de concentración comparables con normas de calidad del aire y de esta forma, establecer un diagnóstico objetivo de la misma. Así mismo, se presentan resultados de correlaciones entre los diferentes contaminantes atmosféricos y parámetros meteorológicos aplicados al entendimiento de la dinámica de dispersión de la zona de estudio.

2. Antecedentes

2.1 Contaminación del aire

La contaminación del aire puede ser definida como un estado en el que gases y partículas son emitidos antropogénicamente, creando concentraciones suficientemente altas para causar daño directo o indirecto a las plantas, animales, ecosistemas, estructuras, e incluso piezas de arte materiales (Jacobson, 2002). La calidad del aire es la medida de la concentración de los contaminantes gaseosos y de la materia particulada. Como se sabe, esto tiene un gran número de implicaciones incluyendo:

- Salud humana, (ej. enfermedades respiratorias, cáncer, alergias, etc.),
- Ecosistemas (pérdida de biodiversidad, erosión de suelos.),
- Patrimonio cultural (deterioro de monumentos, edificios y construcciones),
- Clima regional (los aerosoles y el ozono exhiben fuerte regionalidad en el forzamiento del clima).

A pesar de que la calidad del aire es una medida de la perturbación antropogénica a la atmósfera “natural”, debe considerarse en un contexto más amplio de interacciones entre las emisiones biogénicas y otras emisiones naturales, ya que éstas podrían tener aportaciones importantes con la composición atmosférica y el clima.

La Organización Mundial de la Salud (OMS) estima que mueren 2.4 millones de personas cada año por causas directamente atribuibles a la contaminación del aire, y 1.5 millones de estas muertes son causadas por contaminación del aire en interiores (WHO, 2002)

Por ejemplo, en la Unión Europea se asocian 21,400 muertes prematuras asociadas al O₃ mientras que para la materia particulada (PM) el promedio de pérdida de esperanza de vida debido a exposición frecuente de (25 µg/m³), se estima en nueve meses (EA, 2007). La exposición a los contaminantes del aire está más allá del control de los individuos y requiere de medidas de prevención y protección adicionales por parte de las autoridades, a nivel local, regional e internacional.

El uso de combustibles fósiles en el transporte, la generación de energía eléctrica y el sector industrial representan las principales fuentes de emisión de contaminantes a la atmósfera. Una vez que estos son liberados, los gases y las partículas suspendidas se mezclan en la atmósfera y son transportados a grandes distancias de su lugar de origen

según las condiciones meteorológicas presentes. Algunos incluso pueden reaccionar entre ellos favorecidos por la energía solar generando otros contaminantes con otras características y potencial de afectación. El impacto final de la dispersión de estas emisiones dependerá tanto de la magnitud de las mismas, como de su tiempo de residencia en el aire, y de la situación geográfica de las condiciones meteorológicas. En consecuencia, una adecuada estrategia de control deberá establecerse en base a un buen conocimiento de todos los factores involucrados en la problemática.

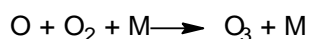
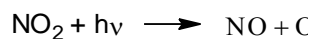
No obstante, sin un diagnóstico adecuado de las condiciones iniciales de la calidad del aire en una zona de interés, cualquier propuesta de control de la contaminación tendrá poca certidumbre, y por lo tanto, un costo-beneficio posiblemente irreal.

2.2 Características y comportamiento químico de los gases

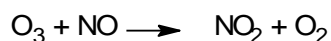
2.2.1 Ozono

El ozono se forma en la atmósfera por medio de reacciones fotoquímicas en la presencia de luz solar y contaminantes precursores, tales como óxidos de nitrógeno (NO_x) y compuestos orgánicos volátiles (VOC's). Es destruido mediante la reacción con NO y se deposita en el suelo. Muchos estudios han demostrado que la concentración de ozono se correlaciona con otros oxidantes fotoquímicos que provienen de fuentes similares, incluyendo nitratos de peroxiacilo, ácido nítrico y peróxido de hidrógeno. Las medidas para disminuir la concentración de ozono troposférico se enfocan básicamente en el control de sus gases precursores (WHO, 2005). Si bien el ozono ha disminuido en la estratósfera (1980-1990), su concentración ha aumentado en la tropósfera. Por tal motivo es importante entender las reacciones fotoquímicas involucradas para controlar su formación (IPCC, 2007).

En la tropósfera, cuando están presentes el NO y NO_2 en la luz solar, ocurre la formación de ozono como consecuencia de la fotólisis del NO_2 en longitudes de onda <424 nm (Seinfeld & Pandis, 2006).



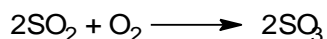
El mecanismo anterior es la fuente de ozono más significativo en esta capa de la atmósfera. Cuando éste se ha producido, reacciona con NO para regenerar el NO_2 .



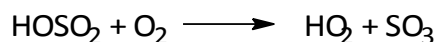
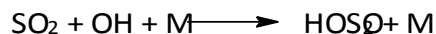
2.2.2 Dióxido de azufre

El dióxido de azufre (SO₂) es el contaminante gaseoso predominante en el aire entre las especies que contienen azufre. La razón de mezcla de fondo en zonas continentales varía de 20 ppt a 1 ppb, pero en zonas urbanas puede alcanzar valores de varios cientos de ppb (WHO, 2002).

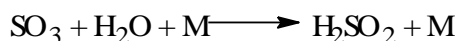
Desde un punto de vista termodinámico, el SO₂ tiene tendencia a reaccionar con oxígeno en el aire, mediante la reacción estequiométrica:



La velocidad de esta reacción en fase gaseosa es tan lenta sin catálisis que puede ser desechada completamente como fuente de SO₃ atmosférico. El SO₂ reacciona en condiciones troposféricas tanto por la vía gaseosa como acuosa y también se remueve físicamente mediante deposición seca y húmeda. En cuanto a las reacciones en fase gaseosa, aquella con el radical OH es la más dominante.



El trióxido de azufre, en presencia de vapor de agua se convierte rápidamente en ácido sulfúrico.



La vida del SO₂ basada en la reacción con el radical OH, en concentraciones típicas de este radical en la atmósfera, es de aproximadamente una semana. El SO₂ es uno de los gases que son removidos de la atmósfera mediante deposición seca (con una velocidad de deposición de 1 cm s⁻¹), el tiempo de residencia del SO₂ con respecto al mecanismo de remoción vía deposición seca en una capa límite de 1 km es de 1 día. Cuando hay nubes presentes la remoción de SO₂ es aún mayor (Seinfeld & Pandis, 2006).

2.2.3 Óxidos de nitrógeno

La familia de los NO_x comprende NO y NO₂. Durante el día ambos se interconvierten mediante el ciclo mostrado en la figura 2.3.

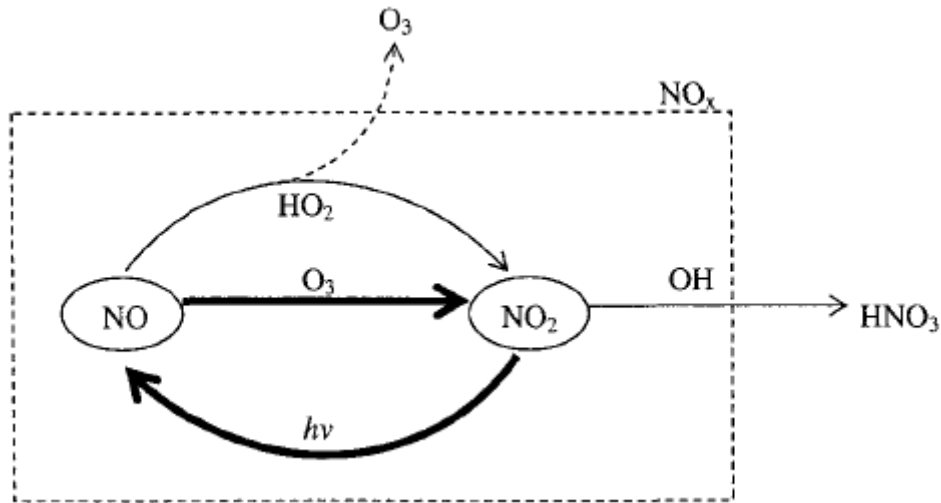


Figura 2.1 Reacciones atmosféricas que involucran a los NO_x.

La ecuación del estado estacionario que representa la razón de NO/NO₂ se muestra a continuación:

$$\frac{[NO]}{[NO_2]} = \frac{jNO_2}{k_{NO+O_3} + [O_3]}$$

A 298 K, en condiciones urbanas típicas y sol vespertino, se estima que la concentración de NO_x = 100 ppb, O₃ = 100 ppb, jNO₂ = 0.015 s⁻¹, [M] = 2.5 × 10¹⁹ moléculas cm⁻³, y k_{NO+O₃} = 1.9 × 10⁻¹⁴ cm³ moléculas⁻¹ s⁻¹. Entonces, el cociente [NO]/[NO₂] es aproximadamente 0.32, por lo tanto NO=24 ppb y NO₂= 76 ppb. Por la tarde, j NO₂ se encuentra en un máximo, entonces el NO constituye el componente más abundante de la fracción de NO_x.

En la noche, el NO₂ no se fotoliza y como resultado, la química de los NO_x es completamente diferente entre el día y la noche. Cualquier cantidad de NO presente en la noche reacciona rápidamente con O₃ (k_{NO+O₃} = 1.9 × 10⁻¹⁴ cm³ moléculas⁻¹ s⁻¹ at 298 K); como resultado, casi todos los NO_x son convertidos a NO₂ durante la noche (Seinfeld & Pandis, 2006).

2.3 Partículas suspendidas

La materia particulada en la atmósfera tiene muchos efectos ambientales importantes. Existen riesgos a la salud altos, sobretodo en el aparato respiratorio a concentraciones altas de partículas en ambientes urbanos. También absorben y dispersan la luz visible, limitando

la visibilidad. Afectan el clima de la Tierra directamente absorbiendo y dispersando la radiación, e indirectamente sirviendo como núcleos para la formación de nubes. Las partículas también proveen sitios para que se lleven a cabo en la atmósfera reacciones de química superficial y química en fase condensada. (Jacob, 1999; Seinfeld & Pandis, 2006).

En ambientes “naturales” las partículas pueden ser formadas por condensación de vapor de agua; la condensación de vapores orgánicos naturales; las partículas de sales resultantes de la evaporación de agua de la brisa marina; polen, hongos, musgos, algas, bacterias y restos de plantas y animales muertos; partículas formadas por erosión de suelos (playas, desiertos, rocas); erupciones volcánicas y otras erupciones geotermales y de incendios forestales que se ocasionaban a partir de rayos; y partículas que pueden incluso entrar desde el espacio. Por estas razones, la concentración de fondo de partículas en la atmósfera es muy variable.

La mayoría de los contaminantes se clasifican primero en base a sus propiedades químicas, pero en el caso de las partículas, esta clasificación se realiza en base a sus propiedades físicas. La materia particulada (PM por sus siglas en inglés, “particulate matter”) no es una entidad química, sino una mezcla de partículas de diferentes fuentes, tamaños, composiciones y propiedades. Contienen un gran número de componentes, según su origen: ácidos, sulfatos y nitratos, compuestos orgánicos, metales, suelos y polvo. La composición química de las partículas es determinante en su grado de peligrosidad pero esto sólo cuando ya entran al organismo. Es su tamaño el que está ligado directamente a su potencial para causar problemas de salud (US EPA, 1996). Las partículas de diámetro igual o inferior a 10 μm (PM_{10}) son las que, por lo general, pasan a través de la nariz y la garganta y llegan hasta los alveolos pulmonares. Las $\text{PM}_{2.5}$ (partículas con diámetro igual o inferior a 2.5 μm), tienden a penetrar a las regiones del pulmón donde se efectúa el intercambio de gases; y las partículas muy finas (< 100 nanómetros) pueden pasar a través de los pulmones afectando otros órganos. Una vez inhaladas, pueden afectar incluso al corazón y causar graves problemas de salud.

La EPA ha clasificado estas partículas en dos grupos: (1) partículas gruesas inhalables, cuyo diámetro es menor 10 μm a pero mayor a 2.5 μm ; éstas se encuentran cerca de las carreteras y en industrias generadoras de polvo y, (2) las partículas finas, de diámetro igual o inferior a 2.5 μm que pueden emitirse directamente desde alguna fuente (como incendios forestales) o formarse en la atmósfera a partir de reacciones entre gases emitidos en

plantas termoeléctricas, industrias o automóviles. Las partículas finas de aerosol (menores a $1 \mu\text{m}$) se originan casi exclusivamente de la condensación de gases precursores.

También existe otra clasificación de las partículas dependiendo de su origen. Las partículas primarias son emitidas directamente de las fuentes, mientras que las partículas secundarias se forman en la atmósfera a partir de la combinación de gases precursores como: dióxido de azufre, óxidos de nitrógeno, amoníaco y gases orgánicos pesados, usualmente de 8 o más átomos de carbono. Un precursor clave en la formación de partículas o aerosoles secundarios es el ácido sulfúrico (H_2SO_4), el cual se produce en la atmósfera mediante la oxidación del SO_2 emitido de la quema de combustibles fósiles, volcanes y otras fuentes. El H_2SO_4 tiene una presión de vapor más baja que las disoluciones de $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, por lo que se condensa en cualesquiera sean las condiciones atmosféricas para formar partículas acuosas de sulfato. La composición de las partículas de sulfato puede ser modificada por la condensación de otros gases con baja presión de vapor, incluyendo NH_3 , HNO_3 y compuestos orgánicos. La formación de los aerosoles secundarios puede ocurrir bajo condiciones de estabilidad atmosférica, después de que las emisiones de diferentes fuentes se han mezclado y envejecido o cuando los contaminantes de días previos se han acumulado o viajado debido al viento o a inversiones (Vega, Romero, Barbiux, García, & Ruiz, 1995). El carbono orgánico representa una fracción importante en el aerosol fino y se forma principalmente por la condensación de grandes hidrocarburos de origen biogénico y antropogénico. En general, el comportamiento de las partículas en el día tiende a seguir un patrón similar al de otros contaminantes primarios como el CO y los mayores niveles se registran en zonas industriales y/o zonas con mucho tráfico urbano (US EPA, 1996).

Una vez en el aire, las partículas pueden cambiar su tamaño y composición mediante la condensación de otras especies o por evaporación, mediante coagulación con otras partículas, por medio de reacciones químicas o por la activación en presencia de sobresaturación de agua para convertirse en neblina o gotas de lluvia (Seinfeld & Pandis, 2006).

Las partículas son eventualmente removidas de la atmósfera mediante dos mecanismos: deposición en la superficie terrestre (deposición seca) y la incorporación a gotas de lluvia durante su formación o precipitación (deposición húmeda). Debido a que la deposición húmeda y seca ocasionan un tiempo de residencia corto de las partículas en la tropósfera y debido a que la distribución geográfica de las fuentes de partículas es muy heterogénea, los

aerosoles troposféricos varían ampliamente en concentración y composición en la atmósfera. Mientras que los gases trazas tiene tiempos de vida que van de menos de un segundo a un siglo o más, las partículas en la atmósfera sólo existen en períodos de días a semanas.

2.3.1 Metales pesados y Elementos Traza

El interés más común en la composición elemental de las partículas, se deriva de la importancia en la salud y la utilidad de estos elementos para rastrear las fuentes de las partículas suspendidas o gases. Los metales traza son la principal fuente de los problemas de toxicidad debidos a metales puesto que la mayoría de los organismos no se adaptan a ellos cuando se encuentran a altas concentraciones. En el sentido geológico, los elementos traza se definen como los que se encuentran en una concentración mínima en la corteza de la Tierra. Sólo doce elementos no entran en esta clasificación: oxígeno, silicio, aluminio, hierro, calcio, sodio, potasio, magnesio, titanio, hidrógeno, fósforo y manganeso. Los metales traza pueden dividirse en: pesados (con densidades mayores a 5 g/cm^3), y ligeros (con densidades inferiores a 5 g/cm^3). Muchos metales traza son esenciales para la vida normal en bajas concentraciones. Los niveles excesivos de metales traza pueden producirse como resultado de fenómenos geológicos normales como la meteorización de rocas o la lixiviación de entre otros. Sin embargo, las actividades antropogénicas liberan más metales quemando combustibles fósiles, extrayendo y procesando minerales, o incluso, mediante el rodamiento de llantas, además de otras actividades. La US EPA ha definido nueve metales como peligrosos (bario, cadmio, plomo, manganeso, níquel, cinc, vanadio y estaño), aunque sólo hay norma de calidad del aire para plomo (US EPA, 1996). Todos éstos, excepto el bario, son metales pesados. Debido a que es posible asociar la emisión de un elemento o metal o conjunto de ellos a una actividad específica, es posible utilizar sus concentraciones o relaciones entre trazadores para identificar la posible fuente de emisión. Por lo general habrá mayor concentración de metales en zonas industriales que en zonas urbanas.

2.4 Situación actual en Tula

El complejo Industrial Tula está localizado en el noroeste de la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM), en el estado de Hidalgo. Se encuentra cercano a un considerable número de otras industrias del corredor industrial Tula-Vito-Asasco. Las principales fuentes emisoras son: la Refinería Miguel Hidalgo y la termoeléctrica Francisco Pérez Ríos (CTFPR)

(SEMARNAT, 2002). Otras industrias tales como cementeras, minas al aire libre y actividades agrícolas también son responsables de emisiones considerables de materia particulada hacia la atmósfera.



Figura 2.3 Zona crítica Tula-Tepeji-Atitalaquia en el Estado de Hidalgo.
(Estado de Hidalgo, 2002)

Se ha clasificado al corredor Tula-Vito-Apaxco (Municipios de Tula de Allende, Tepeji del Río de Ocampo, Tlahuelilpan, Atitalaquia, Atotonilco de Tula, Tlaxcoapan y Apaxco) como zona crítica en materia de contaminación atmosférica (Norma Oficial Mexicana NOM-085-SEMARNAT-1994), lo anterior en virtud de la actividad industrial y a los tipos y cantidad de fuentes emisoras de contaminantes atmosféricos. En esta zona se asienta el mayor desarrollo industrial del estado de Hidalgo (incluye industria petroquímica, cementera, refinería de petróleo, calderas y fundidoras, química, generación de electricidad y textil), que en conjunto representa aproximadamente 250 industrias, de las cuales 28 corresponden a Apaxco, Estado de México.

En general, el problema de la calidad del aire en la zona de estudio es de extensión regional. Afecta no sólo al municipio de Tula de Allende, sino que involucra a otras poblaciones de los estados de Hidalgo y del Valle de México. (Estado de Hidalgo, 2002).



Figura 2.2 Ubicación de sitios industriales en el estado de Hidalgo.
(Estado de Hidalgo, 2002)

De acuerdo con el último informe ambiental de las autoridades del Estado de Hidalgo, se liberan 347 kilotoneladas por año (kt/a) de SO₂ y 52 kt/a de NO_x en esta región.

Sector	Emisiones [t/año]				
	PM10	SO2	CO	NOX	HC
Industria	16,565	346,205	5,693	35,644	172
Transporte	1,291	765	244,603	15,942	24,510
Servicios	1,515	74	8,556	1,348	32,007
Total	19,371	347,044	258,852	52,934	56,689

Tabla 2.1 Inventario Oficial de Emisiones del Estado de Hidalgo, 2002

De este inventario, se observa que la generación de energía y la industria del petróleo y petroquímica domina con más del 90% las emisiones de PM₁₀ y SO₂, según se muestra en la Tabla siguiente.

Sector	Emisión (ton/año)				
	PM ₁₀	SO ₂	CO	NOx	HC
Generación de energía eléctrica	7,115	150,700	2,702	16,361	89
Industria del petróleo y petroquímica	8,159	173,428	2,530	16,937	61
Total	15,274	324,128	5,232	33,298	150

Tabla 2.2 Inventario Oficial de Emisiones del Estado de Hidalgo, 2002.

En general se observa de la información disponible que las operaciones de la refinería podrían generar más emisiones que la CTFPR. Sin embargo, existe controversia sobre la magnitud de error que pudieran tener las emisiones del complejo industrial. Rivera y colaboradores (2009) estimaron indirectamente con un método de medición óptico alterno las emisiones de SO₂ y NOx de esta zona industrial y encuentran una gran diferencia con los diferentes inventarios que se han desarrollado en los últimos 10 años. Rivera y su grupo reportan las siguientes emisiones para el complejo industrial en su conjunto::

SO₂: 155,803 ± 120,702 ton/año

NOx: 9,142 ± 8,496 ton/año

Las instalaciones de la CTFPR tienen una capacidad de 2000 megawatts (MW), distribuida en 9 unidades combinando tecnologías de vapor y de ciclo combinado. Por otro lado, la refinería Miguel Hidalgo de Tula cuenta actualmente con una capacidad de refinación de 325,000 barriles por día. El área productiva está integrada por 10 sectores de proceso e incluye procesos de destilación, reformación, isomerización, alquilación, desulfuración, desintegración catalítica, producción de oxigenados, estabilización, recuperación de azufre y reducción de viscosidad. Dentro de la refinería se ubica la Petroquímica Tula, S. A. de C. V., con una planta de acrilonitrilo la cual está diseñada para producir 50 mil toneladas métricas de acrilonitrilo y 6 mil toneladas métricas de ácido cianhídrico por año. Se identifican poco más de 20 puntos de emisión de contaminantes de la refinería, incluyendo calentadores de fuego directo, turbogeneradores y quemadores de gases de venteo (Angeles, 2002; UANL, 2010).

Debido a la magnitud de sus emisiones, se ha sugerido que el Complejo Industrial Tula puede afectar la calidad del aire en la ZMVM. Desde el 2000, la Red Automática de Monitoreo Atmosférico de la Ciudad de México ha reportado concentraciones inusuales altas de SO₂ durante la noche en la parte norte de la ZMVM. De acuerdo a un reporte del 2003 perteneciente al “Programa para Mejorar la Calidad del Aire en la Zona Metropolitana en la Ciudad de México 2002-2010” (CAM, 2003), en algunas ocasiones la concentración de SO₂ ha excedido la Norma Mexicana de Calidad del Aire (0.14 ppm, promedio de 24 h). Sin embargo, no ha sido posible atribuir esto a operaciones irregulares en las industrias cercanas. Por esta razón, se ha cuestionado si la zona industrial en Tula es responsable de algunos de los eventos extremos detectados en la ZMVM. Trabajos de modelación combinados con métodos de identificación de posibles fuentes de emisión con trazadores, indican la posibilidad de que ocasionalmente pueda darse el caso de que las emisiones de este complejo pudieran llegar a afectar la calidad del aire de algunas zonas de la ZMVM (Johnson, et al., 2006; de Foy, et al., 2007; Rivera et al., 2009). Sin embargo, estos estudios no han sido concluyentes.

2.5 Estudios previos relacionados con la calidad del aire cerca de zonas industriales.

De acuerdo a la información disponible, desde el año 2004 se ha mantenido en operación una Red Manual de Muestreo de Partículas en la zona Tula-Vito-Apaxco, conformada por 5 estaciones, ubicadas en los municipios de: Atotonilco de Tula, Tula de Allende, Tlaxcoapan, Tepeji del Río y Atitalaquia. Estas estaciones están integradas con cinco muestreadores de alto volumen para PST y tres para PM10. Además de la Red Manual, a partir de 2007 se contaba con dos estaciones de monitoreo automáticas fijas, ubicadas ambas en el municipio de Tula de Allende, que fue adicionada con dos más en 2009 (INE, 2010).

Por otro lado, en el año 2004, la Comisión Económica para América Latina y el Caribe (CEPAL), realizó un estudio basado en modelaciones con el propósito de estimar las externalidades del sector energía con base en la concentración estimada de los contaminantes, en donde se incluyó a Tula, en el estado de Hidalgo, y Salamanca, en el estado de Guanajuato. En ambas zonas se cuenta con una central termoeléctrica y una refinería de petróleo (CEPAL, 2007).

A fin de evaluar dichas externalidades, se utilizó la Metodología de Vías de Impacto que consistió en: 1) uso del sistema de modelos AERMOD de la Agencia de Protección Ambiental (EPA) de Estados Unidos, para simular la dispersión local; 2) uso del modelo Windrose Model Interpreter (WMI) para la modelación del dominio regional; 3) utilización de una base de datos de la CEPAL con información regional de meteorología y de contaminantes; 4) un conjunto actualizado de funciones exposición-respuesta para estimar los impactos en la salud humana; y 5) la aplicación de la metodología de pérdida de expectativa de vida en México para evaluar el impacto de la mortalidad y para su valoración económica.

El análisis consideró las emisiones de partículas, de bióxido de azufre (SO_2), y de óxidos de nitrógeno (NO_x). La concentración estimada en este estudio para SO_2 en el dominio local sugirió que se excede el valor establecido por la norma de calidad del aire en un número alto de receptores en ambas zonas. Por su parte, las concentraciones promedio estimadas para PM_{10} y NO_x en el dominio local se ubicaron, de acuerdo a este mismo estudio, dentro de la norma de salud de referencia. El contaminante de mayor impacto fue el SO_2 . Su aporte, como contaminante primario y secundario en forma de sulfatos, fue establecido por este modelo en un 87% de los costos externos en Tula. No obstante, la aplicación de esta metodología requirió del uso de una gran cantidad de valores supuestos (“default”) dada la limitación de información real tanto meteorológica como de emisiones y concentraciones de contaminantes en la zona.

Lucho-Constantino (2008) hizo una evaluación de la tendencia de la calidad del aire por gases en esa zona basado en información de las dos estaciones automáticas ubicadas en la población de Tula para dos periodos entre 2006 y 2007. De acuerdo a este autor, entre junio y noviembre de 2006 y entre julio y agosto de 2007, los registros promedio de entre 1-min y 30-min de SO_2 alcanzaron máximos cercanos a 0.5 ppm en varios meses de los 8 que funcionaron los equipos. Sin embargo, los registros de SO_2 no fueron evaluados en el mismo tiempo promedio que maneja la norma.

Para el caso de NO_2 , el autor reporta que sólo un día en diciembre de 2006 se rebasó la respectiva norma de calidad del aire. El resto del tiempo los valores se mantuvieron por debajo de ella. Los promedios mensuales de los registros indican que no hay una tendencia neta a aumentar o a disminuir con el tiempo, y que en los meses fríos los promedios fueron ligeramente mayores, mientras que en los meses de lluvia estos niveles bajaron. Con referencia al análisis para ozono que también abarcó el periodo junio de 2006 y agosto de 2007, prácticamente todos los meses se rebasó la respectiva norma de calidad del aire. Para

CO no es posible discutir los resultados de estos periodos por no presentarse esta información.

Lucho-Constantino (2008) presenta un análisis de la tendencia en los niveles de PST registrados en cinco estaciones de la región. De esta información se compara la norma respectiva de 24 horas contra promedios mensuales, lo que impide evaluar la tendencia en valores mayores al valor recomendado. Sin embargo, los promedios mensuales de las PST muestran durante 2006 los sitios Atotonilco, Atilaquia y Tlaxcoapan registraron los mayores niveles, mientras que Tula presentó los promedios más bajos. También se muestra que los meses invernales fueron caracterizados por niveles muy altos. Cabe mencionar que los sitios con mayores concentraciones de PST se ubican en zonas donde se localizan las principales industrias de procesamiento de minerales como caleras y cementeras.

Lucho-Constantino (2008) reporta que en 2004 todos los sitios, incluyendo Tula y Tepeji excedieron el valor de referencia de PST, siendo los más altos en los sitios antes mencionados. Para 2005 y 2006, los sitios Atotonilco y Atitalaquia mantuvieron promedios anuales de hasta 3 veces mayores al recomendado. También hace un análisis similar al de las PST para las PM_{10} en tres sitios del área: Tula, UTT y Tlaxcoapan. La tendencia de los promedios mensuales indica que noviembre fue el mes más crítico en 2004 en todos los sitios y que la temporada de lluvias influyó en una reducción sensible en estos promedios. En 2005 sólo hay dos sitios (Tula y Tlaxcoapan) y sólo para Tula se aprecia una elevación en el promedio de las PM_{10} en noviembre. Para 2006 no se observan cambios en los valores típicos mensuales. Con respecto a estas misma PM_{10} , García-López (2008) reporta que en el año 2004 se rebaso la norma de 24 horas en 5 ocasiones en todos los sitios; para el año 2005 se incumplió con esta norma en 4 veces y que en 2006 sólo se sobrepaso en 1 ocasión.

Durante los meses de octubre 2005 y junio 2006 la UNAM llevó a cabo otro estudio (CCA-UNAM, 2006) que consistió en dos campañas de mediciones en la zona industrial de Tula con el fin de evaluar la representatividad del pronóstico de la dispersión de las emisiones del complejo industrial en Tula con el modelo gaussiano AERMOD (Cabrera Vivas, 2008). Para este objeto, se utilizó la técnica espectroscópica DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy) para evaluar en forma indirecta las emisiones de SO_2 del complejo, se montaron varias estaciones meteorológicas a diferentes alturas y se ubicó una estación automática de monitoreo de SO_2 , NO_x y CO directamente viento abajo de la pluma dominante de las emisiones en un sitio despoblado. Mientras que el modelo gaussiano

AERMOD es ampliamente utilizado a nivel mundial para estimar la dispersión atmosférica de emisiones industriales, la utilización de un DOAS móvil permite determinar experimentalmente la distribución espacial de las emisiones alrededor de una fuente, ofreciendo además la posibilidad de estimar las tasas de emisión de manera indirecta. Los resultados de este estudio indicaron que el modelo gaussiano AERMOD describe de manera adecuada la dispersión de la pluma a excepción de algunos casos en donde la dirección del viento era hacia el sur y sur-suroeste, cuando el viento se dirigía a una elevación de terreno importante de la zona lo que desviaba la pluma hacia otra dirección, situación que no pudo simular el modelo.

Otro estudio, realizado como parte de la campaña MILAGRO, del 24 de Marzo al 17 de abril del 2006, se enfocó a la medición de las columnas diferenciales verticales de NO_2 y SO_2 en las trayectorias de las plumas alrededor del Complejo Industrial de Tula usando un DOAS móvil como en el estudio descrito anteriormente, y a la correspondiente inferencia de la magnitud de las emisiones del complejo de Tula. Los perfiles verticales de intensidad de viento fueron obtenidos usando globos y radiosondeos. A partir de estos datos se calcularon las emisiones de NO_2 y SO_2 (Rivera, Sosa, Wöhrnschimmel, de Foy, Johansson, & Galle, 2009). De acuerdo a las mediciones realizadas en dicho proyecto, las emisiones de estos gases fueron 384 ± 103 y 24 ± 7 t/día respectivamente. Las desviaciones estándar en las mediciones se pudieron deber a variaciones en la operación horaria tanto de la termoeléctrica, así como a la incertidumbre de los registros de viento en el momento exacto de la medición.

También dentro de la campaña MILAGRO, Querol y colaboradores (Querol, et. al., 2008), obtuvieron muestras de 24 horas de partículas PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ en la comunidad de Jasso, a unos 6 km al sur viento abajo del complejo, entre marzo y abril de 2006, y evaluaron las concentraciones en masa y de su contenido en material carbonáceo, iones solubles y metales traza. Estos investigadores reportan que las $\text{PM}_{2.5}$ representaron cerca del 41% de las PM_{10} . Los autores no reportan si hubo excedencias a las respectivas normas de 24 horas. Los promedios a lo largo del estudio de PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ fueron $75 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $28 \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente. El material de origen geológico y la materia orgánica carbonácea y el carbón de hollín dominaron en ambas fracciones. Los sulfatos y nitratos dominaron en las PM_{10} con respecto a las $\text{PM}_{2.5}$. De los metales analizados, los que pudieron ser analizados por estar ligeramente arriba del límite de detección analítico fueron en orden de dominancia: $\text{V} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cr} > \text{Cu}$, dominando en general su contenido en las PM_{10} . Mientras que las

concentraciones de V y el Cr en Jasso fueron unas dos veces mayores que los respectivos valores medidos en el norte de la Ciudad de México, el Zn, el Cu y el Pb fueron casi 10 veces mayores en la ciudad que en Jasso, lo que sugiere la influencia de las emisiones del complejo industrial en las partículas locales. Este mismo estudio concluye que la influencia de las emisiones del complejo en los niveles de V y Ni en otros sitios de la ZMVM sólo es esporádica y únicamente bajo condiciones muy especiales de transporte atmosférico.

En el año 2008, Henry Wöhrnschimmel y colaboradores llevaron a cabo un estudio por parte del CENICA, el cual consistió en la aplicación de modelos de simulación en Salamanca, Gto., así como en Tula, Hidalgo (CENICA, 2008). Se modeló la dispersión de los contaminantes atmosféricos SO_2 , NO_x , PM_{10} y $PM_{2.5}$ durante un año calendario, usando los modelos ISC-Hybrid y el ISC-ST3. Sin embargo, los resultados indican que ambos modelos sobreestiman las mediciones realizadas en las estaciones automáticas de monitoreo atmosférico en la ciudad de Salamanca Guanajuato por hasta el doble. Con el uso de la modelación se estimó que en Tula: a) las concentraciones promedio anuales alrededor de refinería y la CTFPR son > 0.0762 ppm ($200 \mu\text{g}/\text{m}^3$); b) Cruz Azul impacta con concentraciones promedio anuales > 0.038 ppm ($100 \mu\text{g}/\text{m}^3$); c) de todas las fuentes, el subgrupo de CFE contribuye con la mayor proporción de SO_2 , seguida de las cementeras y la refinería; d) para $PM_{2.5}$ la principal fuente es la termoeléctrica, seguida de la refinería y el grupo de cementeras; e) para PM_{10} , la principal fuente es la termoeléctrica, seguida del grupo de cementeras y la refinería. Se observaron considerables diferencias entre ambos modelos, así como entre modelo y medición. Para SO_2 en la estación Cruz Roja, el monitoreo registró $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$, mientras que los modelos ISC hybrid y ST3 calcularon 195 y $160 \mu\text{g}/\text{m}^3$ respectivamente. Para PM_{10} se midieron concentraciones de $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$, pero los modelos sólo predicen concentraciones menores a $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Por lo tanto, la modelación no es suficiente y hace falta validar los resultados de modelación con mayores datos del monitoreo continuo en varios sitios.

El Gobierno Federal, a través del Instituto Nacional de Ecología, en conjunto con los Gobiernos de los Estados de México, de Hidalgo y del Distrito Federal, así como con Petróleos Mexicanos y la Comisión Federal de Electricidad, diseñaron un proyecto de monitoreo atmosférico con seis estaciones recopilando información del 20 de octubre al 5 de diciembre del 2008, para atender la problemática de calidad del aire en la región Tula-Tepeji- Zumpango (INE, 2010). El estudio consistió en un análisis de la base de datos de calidad del aire y meteorología registrada por seis unidades móviles de monitoreo ubicadas en la región denominada Tula-Tepeji-Zumpango.

El propósito del estudio fue determinar los mecanismos potenciales del transporte por los vientos de contaminantes de la zona industrial de Tula hacia la Zona Metropolitana de Valle de México (ZMVM). En general, se encontró que el problema de la calidad del aire en la zona de estudio es de extensión regional. Afecta no sólo al municipio de Tula de Allende, sino que involucra a otras poblaciones de los estados de Hidalgo y del Valle de México. Durante los 45 días de monitoreo se registraron con frecuencia elevadas concentraciones (registros de 1-min promedio) de dióxido de azufre (SO_2) y óxido nítrico (NO), siendo los sitios Antenas (Tepeji del Río), Parque Industrial Tepeji y Tlaxcoapan en donde se registraron las mayores concentraciones. Se identificaron dos vías de acceso de la pluma de SO_2 de Tula a la ZMVM. La más frecuente dispersa la pluma sobre la ladera poniente de las montañas que rodean la Ciudad de México, mientras que la segunda por el norte de la ZMVM. No hay mayor información con respecto a una estimación de la calidad del aire.

En el año 2008, el Centro de Ciencias de la Atmósfera (CCA) de la UNAM realizó otro estudio en convenio con la CFE, cuyo objetivo fue medir las emisiones a la atmósfera del Complejo Industrial en Tula; determinar las concentraciones de gases y partículas en ambiente; y modelar la dispersión de los contaminantes entre abril y noviembre del año 2008 (CCA-UNAM, 2008). Las emisiones totales de SO_2 del complejo fueron calculadas en forma indirecta mediante la medición de la concentración de esta especie en la columna de aire con la técnica DOAS-pasiva de percepción remota. Como resultado, se logró estimar que las emisiones de SO_2 del Complejo Industrial de Tula fueron de 190 ± 15 mil t/año.

La calidad del aire en Tula y viento abajo del Complejo Industrial de Tula se evaluó durante con dos unidades móviles. Los indicadores de calidad del aire registrados fueron: SO_2 y NO_x en periodos discontinuos a lo largo del periodo de estudio en Tepeji, y SO_2 , NO_x , O_3 y CO en forma continua y materia particulada en las fracciones PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ en Tula en programas de muestreo de 1 muestra de 24 horas cada 6 días y 1 cada 24 horas en varias campañas cortas intensivas respectivamente. Adicionalmente, y con objeto de clarificar la distribución espacial de las concentraciones de SO_2 y NO_x en la región se colocó una red de muestreadores pasivos.

La modelación de las dispersiones se realizó a dos escalas con dos modelos: el modelo AERMOD para la escala corta, y el modelo modelo MCCM (Multiscale Climate Chemistry Model. A partir de la modelación realizada se observó que la dispersión de los contaminantes es muy variada lo cual favorece a que no se tenga una acumulación de

contaminantes localizada en áreas lejanas de la fuente. En general, la dispersión de SO₂ fue simulada de manera aceptable tanto por el modelo local como el regional. No obstante, se identificaron zonas en donde posiblemente, por la insuficiencia de datos de muchas otras fuentes de emisión locales no registradas en los inventarios de emisión disponibles no fue posible reproducir los valores registrados.

Aunque se estableció una evaluación preliminar del comportamiento temporal y estacional de las concentraciones registradas por las unidades de monitoreo, básicamente para evaluar el desempeño de los modelos de dispersión, no se profundizó en el diagnóstico propio de la calidad del aire durante el estudio, lo cual es el propósito de esta tesis. Más recientemente, Martínez-Carrillo y colaboradores (2010) realizaron un estudio de la composición de partículas PM₁₀ colectadas con el método Minivol en el sitio Tlaxcoapan ubicado a poco menos de 10 km al norte viento arriba del complejo. En este estudio, se colectaron 41 muestras entre junio y diciembre de 2007 y además del análisis gravimétrico, se realizó el análisis elemental en estos filtros por el método PIXE (Particle Induced X-ray Emission) con apoyo del Instituto de Física de la UNAM. El reporte de Martínez-Carrillo y su grupo no proporciona mayor detalle en cuanto a la ocurrencia de excedencias a la respectiva norma de calidad del aire y sólo presenta promedios de las concentraciones encontradas. De acuerdo al mencionado reporte, la concentración promedio de PM₁₀ fue de 45 µg/m³ a lo largo del periodo de muestreo. El análisis elemental del material colectado en los filtros mostró una dominancia de elementos de origen mineral y suelo, principalmente de polvos fugitivos de las diversas plantas de cal del área. Los metales traza siguieron una dominancia de acuerdo a: Fe>Ti>V>Pb>Zn>Mn>Ni>Cr>Cu. La relación V/Ni obtenida con los respectivos promedios resulta en ~ 3.2 que es cercana a la respectiva relación en combustóleo (Torres-Jardón, 2010). No se reporta alguna comparación contra normas de calidad del aire.

3. Objetivos

Objetivo principal

- Establecer una evaluación detallada de la calidad del aire en Tula, Hidalgo, a partir de las mediciones realizadas en 2008 por el CCA-UNAM.

Objetivos particulares

- Realizar un análisis estadístico de las variaciones temporales de los contaminantes del aire en forma de partículas suspendidas (PM_{10} y $PM_{2.5}$), gases (O_3 , NO_x , CO y SO_2) y de parámetros meteorológicos asociados a su dispersión medidos en sitios representativos de la región de Tula durante el 2008.
- Aplicar y demostrar la utilización de un modelo estadístico para estimar concentraciones máximas y promedio de contaminantes en periodos extendidos a partir de una base de datos parcialmente limitada y/o discontinua.
- Investigar correlaciones entre contaminantes y con respecto a parámetros meteorológicos que permitan identificar condiciones conducentes a eventos y situaciones crónicas de contaminación del aire.
- Realizar un diagnóstico confiable de la calidad del aire en Tula que sirva como base de evaluación de la tendencia de esta condición a futuros estudios en la región.

4. Análisis de datos de monitoreo de la calidad del aire

4.1 Análisis de datos de monitoreo

4.1.1 Introducción

Los datos de calidad del aire o las mediciones de calidad del aire, son una serie de mediciones de la concentración de contaminantes tomadas de manera continua o intermitente. Pudieron haber sido colectadas en un periodo corto o largo, provenientes de una sola estación o de una serie de éstas. Cada concentración individual, representa una concentración promedio a lo largo de cierto periodo de tiempo. Ya que los niveles de concentración para un contaminante determinado en un sitio específico pueden variar de manera pronunciada en función del tiempo, es importante reportar el tiempo promedio usado para obtener determinado conjunto de datos.

El análisis de datos y su interpretación no son sólo función de los objetivos de un programa de monitoreo, sino también de la naturaleza específica de los datos disponibles. Por ejemplo, el análisis diurno de las variaciones de los contaminantes relacionados con la actividad humana, fuentes de emisión y ciclos meteorológicos o biológicos es sólo posible si el tiempo promedio es corto. Conforme el tiempo promedio se incrementa, por ejemplo de 30 minutos a un mes, la variabilidad en el tiempo es excedida, es decir, se pierden estos ciclos de corto plazo.

Cada proyecto de monitoreo tiene sus propios fines, y por tanto, el análisis debe estar enfocado a ellos. Es recomendable que la planeación del análisis se realice antes de empezar a coleccionar las mediciones.

La evaluación crítica y la validación de los datos es el primer paso a realizar cuando se analizan los datos. Se deben buscar cambios abruptos que puedan representar fenómenos inusuales. Los cambios rápidos o extremos en las concentraciones de los contaminantes o en las variables meteorológicas necesitan especial atención, especialmente cuando estos ocurren de forma inusual y localizada.

4.1.2 Limitaciones de conjuntos incompletos de datos

La falta de datos en un conjunto puede general dos tipos de fenómenos. Primero, los datos pueden estar incompletos debido a un mal funcionamiento de los aparatos, si esto pasa

constantemente por periodos prolongados, los datos requerirán especial atención. Por otro lado, si la falta de datos está distribuida aleatoriamente, la mayoría de las técnicas estadísticas seguirán siendo aplicables.

Independientemente del enfoque estadístico que se elija, se debe tener un conocimiento previo de la distribución de los datos. Generalmente se asume una distribución lognormal en estos casos, que se discutirá más adelante.

Es evidente que la exactitud de los indicadores estadísticos (la media aritmética, media geométrica, desviación estándar, etc.) disminuirá si la frecuencia de las muestras disminuye y la variabilidad de la población de la que las muestras fueron tomadas se incrementa. Por lo tanto, el establecimiento de los valores de estándares puede causar problemas, por ejemplo, con conjuntos incompletos de datos de contaminación del aire la máxima es generalmente subestimada.

Para estos casos, existen dos soluciones: (1) incrementar el número de mediciones y (2) usar ecuaciones matemáticas para estimar los valores máximos. (WHO, *Analysing and Interpreting Air Monitoring Data*, 1980)

4.1.3 Distribuciones de datos de contaminación del aire

La distribución de frecuencias y la distribución de frecuencias acumulada describen adecuadamente la situación actual de un contaminante específico en un sitio determinado para un periodo dado.

La media aritmética y la desviación estándar correspondiente describen completamente la distribución normal o Gaussiana, mientras que la media geométrica y la desviación estándar geométrica cumplen la misma función para la distribución lognormal de 2 parámetros. Esto quiere decir que, si el conjunto de datos sigue una distribución específica, se necesitan un número pequeño y limitado de parámetros para caracterizarla y describir la situación de la contaminación del aire.

La mayoría de los conjuntos de datos de contaminación del aire tienen distribuciones sesgadas, es decir, un histograma asimétrico que resulta de graficar la concentración en función de la frecuencia. Para solucionar este problema, los datos se transforman en una distribución normal tomando logaritmos.

Una propiedad muy importante de la distribución lognormal es que la distribución de frecuencias acumuladas es una línea recta cuando se grafica en ejes logarítmicos. Esta

propiedad es útil como un método rápido para observar si determinado conjunto de datos sigue esta distribución. La desviación de este comportamiento ocurre generalmente en los percentiles más bajos y más altos.

El amplio uso de distribuciones lognormales en el análisis de datos de contaminación del aire puede ser atribuido principalmente a 3 factores: (1) describe adecuadamente el comportamiento general de los contaminantes; (2) puede ser visualizado en una escala logarítmica; y (3) es útil para resolver problemas relacionados con datos de calidad del aire.

Análisis en un tiempo promedio

Los datos de calidad del aire son generalmente reportados en promedios de 1 hora o 24 horas. Aunque en ocasiones es necesario saber cuál hubiera sido la concentración de cierto contaminante para otros tiempos promedio o cuál sería la concentración máxima esperada si las muestras se hubieran colectado diario en vez de cada seis días. Si los datos siguen una distribución lognormal, esto puede hacerse.

4.1.4 Series de tiempo

Una serie de tiempo es un conjunto de observaciones tomadas en tiempos específicos, usualmente en intervalos iguales. Cuando se grafican las series de tiempo de manera correcta, éstas son muy útiles para detectar posibles anomalías en los datos, para comparar dos sitios de monitoreo diferentes en la misma región y para identificar mediciones individuales que requieren especial atención o análisis más profundo.

Las series de tiempo para conjuntos de datos de calidad del aire se pueden dividir en dos tipos: ciclos y tendencias. Los ciclos más comunes de contaminantes atmosféricos son diurnos, semanales y estacionales. Los ciclos diurnos son causados por la combinación de factores meteorológicos y cambios en las tasas de emisión de contaminantes.

Cuando se analizan ciclos, es muy útil que la meteorología o los datos de emisión estén en la misma escala de tiempo que las concentraciones. Por ejemplo, el inverso de la temperatura diaria puede mostrar un patrón similar al de SO_2 a lo largo del mismo año en una zona urbana.

Tabla 3.1 Ciclos urbanos típicos para los contaminantes atmosféricos principales.

Contaminante	Ciclo urbano	
	Diurno	Estacional
Materia particulada suspendida	Depende de la fuente y la ubicación.	Mayor en invierno, menor en verano
Dióxido de azufre	Mayor al inicio de la mañana	Mayor en invierno, menor en verano
Monóxido de carbono	Mayor en la mañana y en las horas de tráfico vespertino	Mayor en verano cerca de carreteras. Mayor en otoño en zonas industriales
Óxido nítrico	Mayor en la mañana y en las horas de tráfico vespertino	Mayor en invierno
Dióxido de nitrógeno		Mayor en verano
Ozono	Mayor en la tarde	Mayor en verano

4.1.5 Análisis de datos de contaminación atmosférica en función de las condiciones meteorológicas.

La interpretación de mediciones de contaminación del aire requiere información de las características de la atmósfera. Los datos meteorológicos y climatológicos son usados usualmente con este fin.

Por ejemplo, una gráfica de serie de tiempo para un contaminante y la meteorología, puede ilustrar cierta relación funcional o estadística. Este análisis es usualmente complicado ya que generalmente, no depende sólo de la meteorología instantánea, sino del tiempo que prevalezcan y de las emisiones. Entonces, se usa el análisis de correlaciones y regresiones para confirmar la relación entre parámetros meteorológicos y de calidad del aire, esta combinación es llamada “rosa de contaminantes”.

Una rosa de contaminantes, para un sitio en específico, contaminante y periodo, es obtenida agrupando las mediciones de concentración del contaminante de acuerdo a la

dirección del viento presente en el momento de la medición. Cuando esto se hace para un periodo de tiempo considerable, se tienen suficientes valores para iniciar un análisis estadístico. Para cada clase, se calcula la distribución de frecuencias acumuladas, los valores extremos, media y desviación estándar. Se sugiere ordenar todo en una tabla para mejor visualización.

Antes de usar un diagrama de rosa se debe estar seguro que los datos de dirección de viento son representativos para el sitio de monitoreo. Un análisis detallado de los diagramas de rosa es posible cuando se cuentan con mediciones de tiempos promedio pequeños (30 minutos a 3 horas).

Cuando este análisis se realiza en un periodo largo de tiempo, se obtiene una cantidad de datos suficiente para cada dirección de viento, y se pueden calcular promedios para cada dirección de viento. Al graficar los resultados como función de la dirección de viento, en la misma manera como se haría con una rosa viento, obtenemos una rosa de contaminantes.

4.1.6 Técnicas de correlación y regresión

En muchas situaciones es deseable y útil determinar si hay relación estadística o funcional entre dos o más parámetros observados en las estaciones de monitoreo. El grado de relación entre esas variables es evaluado mediante la teoría de correlación, y la expresión matemática para dicha relación es obtenida mediante técnicas de análisis de regresión.

La técnica más simple y más frecuentemente usada en contaminación del aire es la regresión lineal y la técnica de correlación. Las aplicaciones posibles son:

- (1) Comparación de los resultados entre diferentes técnicas de análisis para medir el mismo contaminante.
- (2) Reproducibilidad de pruebas en condiciones de campo o laboratorio.
- (3) Comparación de los niveles de diferentes contaminantes en el mismo sitio o entre niveles del mismo contaminante en diferentes sitios.
- (4) Validación matemática de modelos de dispersión usados.
- (5) Optimización de redes de monitoreo.

4.2 Interpretación de datos de calidad del aire

4.2.1 Introducción

Una vez que las mediciones fueron tomadas y analizadas, los resultados deben interpretarse. Por ejemplo, si el objetivo principal era coleccionar datos para la determinación de tendencias, tanto el análisis como la interpretación deben estar enfocados a esto.

Para el análisis de los datos y su interpretación, debe tenerse en cuenta el alcance y la aplicación de los parámetros estadísticos calculados en base al tiempo promedio usado. A continuación se resumen algunos de los parámetros estadísticos usados comúnmente.

Tabla 3.2 Parámetros estadísticos típicos y alcance de aplicación.

Parámetro	Aplicación	Tipo de dato	Indicadores
Máximo	Señala los eventos extremos. Es sensible a cualquier suceso extraordinario (incendios, desfogues industriales, eventos meteorológicos, etc.).	Promedio máximo de 5 minutos	SO ₂ , NO _x
		Promedio máximo horario	O ₃ , NO ₂ , CO, SO ₂
		Promedio máximo diario	CO, SO ₂
TOP 30	Señala los eventos extremos recurrentes, mitiga la influencia de sucesos extraordinarios.	Promedio horario máximo diario	O ₃
Percentiles	Al ordenar una población de datos de menor a mayor, un percentil señala la concentración que acumula un determinado porcentaje del total. Se representa de la siguiente forma	Promedio 5 minutos Promedio horario Promedio diario	O ₃ , NO ₂ , CO, SO ₂
Percentil 90	Concentración que acumula 90% de los registros. Caracteriza el comportamiento de los registros máximos de un contaminante, evita la influencia de eventos extraordinarios.		

Percentil 75	Concentración que acumula el 75% de los registros. Caracteriza el comportamiento de registros cotidianos de un contaminante, al evitar los valores altos.		
Percentil 50 (mediana)	Concentración que divide en dos al total de registros. Caracteriza el comportamiento de registros cotidianos, evidencia aumentos generales.		
Promedio aritmético	Permite evaluar el comportamiento secuencial de las especies; el cumplimiento de normas de protección a la salud; y su comparación con recomendaciones internacionales de cuidado y protección al medio ambiente. Es sensible a valores extremos	Promedio horario	O ₃ , NO ₂
		Promedio máximo de 3 horas	SO ₂
		Promedio móvil de 8 horas	CO, O ₃
		Promedio diario	SO ₂

(EPA, 2000), (WHO, 2002)

4.2.2 Análisis de distribución de frecuencias

Una vez calculados los diferentes percentiles para un conjunto de datos de calidad del aire, estos pueden ser graficados de manera logarítmica. Para un tiempo promedio igual los valores de cada percentil son graficados como puntos individuales. Se generan líneas rectas basadas en la media geométrica y la desviación estándar geométrica. La bondad del ajuste basada en los percentiles reportados muestra que tan bien se ajusta la distribución lognormal a los datos.

4.2.3 Propiedades estadísticas de datos

Tiempo de exposición

Los efectos que pueden causar los contaminantes dependen del tiempo de exposición. Por ejemplo, el olor puede ser detectado en 1 segundo, mientras que, se requeriría una exposición mayor al monóxido de carbono para provocar un efecto diferente, como deterioro del juicio. Una exposición de 8 horas al CO en concentraciones entre 12 y 17 mg/m³ podría causar este tipo de efecto. Así mismo, la vegetación puede ser dañada con una exposición de menos de 1 hora a un oxidante, tal como el ozono, o algunos otros que son altamente tóxicos; sin embargo, debido al patrón de la variación de la concentración de los contaminantes en las atmósferas urbanas, el daño a las plantas es usualmente causado por exposición larga (8 horas) a bajas concentraciones. La Tabla 3.2 presenta un

condensado de diversos efectos de contaminantes a diferentes tiempos de exposición. De esta tabla, es aparente que para relacionar los efectos de los contaminantes con sus concentraciones, éstas deben ser analizadas en función de la duración de la exposición. Esto puede ser logrado promediando las concentraciones de los contaminantes en periodos de una hora, día, cada año, etc.

Tiempo aproximado de exposición	Efecto	Contaminante			
		Monóxido de carbono	Ozono	Materia particulada	Óxidos de azufre
1 segundo	Olor	---	X	---	X
	Sabor	---	---	---	X
	Irritación de ojos	---	X	---	---
1 hora	Rendimiento alterado	---	X	---	---
	Visibilidad reducida	---	X	X	X
8 horas	Juicio alterado	X	---	---	---
	Afectaciones cardiacas	X	---	---	---
	Vegetación dañada	---	X	---	X
1 día	Salud alterada	---	---	X	X
	Sedimentación en suelo	---	---	X	---
4 días	Salud alterada	---	---	---	X
1 año	Salud alterada	---	---	X	X
	Vegetación dañada	---	---	X	X
	Corrosión	---	---	X	X
	Sedimentación en suelo	---	---	X	---

Tabla 3.3 Relación entre la exposición a algunos contaminantes del aire y sus efectos. (WHO, 1987)

De la tabla 3.3, es aparente que para relacionar los efectos de los contaminantes con sus concentraciones, éstas deben ser analizadas en función de la duración de la exposición. Esto puede ser logrado promediando las concentraciones de los contaminantes en periodos de una hora, día, cada año, etc.

Frecuencia

La concentración de contaminantes del aire varía en función de la meteorología y el número, magnitud de emisión y ubicación de las fuentes con relación a un sitio particular de muestreo. La frecuencia con la cual la concentración de un contaminante es excedida determina la frecuencia con que puede esperarse cierto efecto.

Por lo tanto, para relacionar la concentración con los efectos, los datos deben ser analizados no sólo dentro de un tiempo promedio, sino también en base a la frecuencia.

Distribución Normal de Frecuencia

Supongamos que la temperatura fue medida en un sitio a lo largo de algunos años. Estos datos pueden caracterizarse matemáticamente tomando momentos. En el caso de la temperatura, supongamos que un valor de 30°C ocurrió un estimado de 860 horas durante un periodo determinado, entonces el momento para 30°C es 25800. Para obtener la media aritmética de la temperatura, todos los momentos de todas las temperaturas se suman y se dividen entre el número de horas en que las mediciones están disponibles. El mismo resultado puede obtenerse sumando todas las observaciones por hora y dividiendo entre el número de observaciones.

$$m = \frac{\sum x}{n} \quad (1)$$

Donde m= media aritmética.

$\sum x$ = La suma de todos los valores de temperatura, y

n= el número de temperaturas observadas

Este cálculo da un parámetro muy útil, la temperatura media en dicho sitio; pero no dice mucho de cómo fluctúa la temperatura con respecto a la media. Para obtener dicha información, es necesario un segundo parámetro, la desviación estándar:

$$s = \left(\frac{\sum x^2}{n} \right)^{0.5} \quad (2)$$

Donde,

s= la desviación estándar,

$\sum x^2$ = la sumatoria de los cuadrados de cada observación menos la media de la temperatura y,

n = el número de observaciones.

Si graficáramos la temperatura, obtendríamos probablemente una distribución con una forma de campana, pues muchas variables tienden a aproximarse a esta forma, el número de datos esperados para cada valor puede ser expresado por la ecuación normal o Gaussiana:

$$y = \frac{n}{s(2\pi)^{0.5}} \exp\left[-\left(\frac{x-m}{s}\right)^2\right] \quad (3)$$

Donde y = el número de muestras que se espera tengan un valor cercano a x ,

n = el número de muestras,

s = desviación estándar

\exp = la base del logaritmo natural, 2.718, elevado al exponente en corchetes,

x = el valor para el cual se desea la frecuencia, y

m = la media aritmética.

El área bajo cualquier curva de tipo normal puede ser igualada a la unidad o a 100%. De tal manera que se pueden graficar las frecuencias acumuladas en función del número de desviaciones estándar que un valor de x determinado se aleja de la media. Estos valores pueden ser usados para graficar una distribución de frecuencias acumulada para un conjunto de datos determinado.

Distribución lognormal

Si graficáramos en un histograma de frecuencias la concentración por hora de dióxido de carbono, no obtendríamos la misma forma que con la temperatura. El lado izquierdo sería más pequeño, el pico estaría cargado hacia la izquierda y el lado derecho sería muy largo. Una forma así indicaría que hay muchas concentraciones cercanas a cero y algunas con valores muy altos. Este tipo de distribuciones sesgadas hacia la izquierda pueden ser normalizadas satisfactoriamente graficando la distribución de frecuencia de los logaritmos de las concentraciones en vez de sólo las concentraciones. Entonces, las ecuaciones 1,2 y 3 pueden ser modificadas agregando logaritmos. Posteriormente se calculan antilogaritmos

para obtener los dos parámetros que describen la distribución log-normal: la media geométrica y la desviación estándar geométrica.

$$m_g = \left(\frac{\sum \ln c}{n} \right) \quad (4)$$

$$s_g = \exp \left[\frac{\sum (\ln c - \ln m_g)^2}{n} \right]^{0.5} \quad (5)$$

donde m_g = la media geométrica,

exp= la base del logaritmo natural, 2.718, elevado a la potencia indicada,

$\sum \ln c$ = la suma de los logaritmos de las concentraciones

Para una distribución lognormal, la media aritmética (m), la media geométrica (m_g), la desviación estándar y la desviación estándar geométrica (s_g) se relacionan como sigue:

$$s_g = \exp \left[\ln^{0.5} \left(\frac{s^2}{m^2} \right) + 1 \right] \quad (6)$$

$$m_g = \frac{m}{\exp(0.5 \ln^2 s_g)} \quad (7)$$

Y tomando antilogaritmos:

$$\ln m_g = \ln m - 0.5 \ln^2 s_g \quad (8)$$

Arreglando la ecuación para resolver $\ln m$ tenemos:

$$\ln m = \ln m_g + 0.5 \ln^2 s_g \quad (9)$$

Distribución de Frecuencias Acumuladas

Los datos puede ser evaluados mucho mejor cuando son graficados de tal manera que se produzca una línea recta cuando la distribución es lognormal. Esto es posible graficando en una escala logarítmica tanto la concentración (eje y), como la frecuencia (eje x). Debido a que la información más valiosa es qué tan frecuente la concentración de un contaminante iguala o excede cierto valor, se usa el eje de las abscisas para graficar la distribución de frecuencia acumulada, es decir, la frecuencia con que cierta concentración es igualada o excedida.

La siguiente ecuación es usada para determinar qué valor debe ser graficado en una frecuencia particular:

$$r = \frac{f n}{100\%} + 0.999 \quad (10)$$

Donde r =la posición de la observación, ordenados de mayor a menor (r es redondeado para dar un valor entero),

f = la frecuencia seleccionada, en porciento,

n = el número de observaciones, y

0.999= una constante ligeramente mayor a 1, usada para dar uniformidad a los resultados computacionales.

Si sólo se tuviera una muestra, por ejemplo, un promedio de 1 año para un año de datos, dicha concentración se graficaría como la frecuencia del 50%.

Por ejemplo, la distribución de frecuencias para promedios de 1 hora para un sitio, se obtendría de la siguiente manera. Supongamos que se tienen el 70% de las mediciones de SO_2 para un periodo de 7 años, es decir, de las 61 300 observaciones posibles se tendrían 43,000 horas. El arreglo de datos de ordena de mayor a menor. Entonces, una frecuencia de 0.1% sería una de las primeras en la lista. Se sustituye dicha frecuencia en la ecuación 10, obteniendo un valor de 43. Entonces se selecciona el 43° valor, es decir el valor de la casilla 43 en la ordenación, y dicha magnitud es seleccionada como el punto para la frecuencia de 0.1 %. Este proceso se continúa para cada uno de los percentiles deseados.

El mismo procedimiento puede aplicarse para otros gases como: monóxido de carbono, óxido nítrico y óxido nitroso, ozono y partículas.

4.3 Estándares de Calidad del Aire

El aire limpio es considerado como un requerimiento básico para la salud y el bienestar humano. Sin embargo, la contaminación sigue representando una amenaza para la salud alrededor del mundo. De acuerdo con un estudio de la OMS acerca del número de enfermedades debidas a la contaminación del aire, ocurren más de 2 millones de muertes prematuras al año, atribuidas a los efectos de la contaminación exterior e interior

(ocasionada por combustibles fósiles). Más de la mitad de éstas ocurren en las poblaciones de países en desarrollo (WHO, 2002).

Las guías acerca de la calidad del aire de la OMS, están diseñadas para ofrecer sugerencias en la reducción del impacto de la contaminación del aire a la salud. Fueron elaboradas en 1987 (WHO, 1987), y actualizadas posteriormente en 1997 (WHO, 2000), éstas guías están basadas en la evaluación de expertos de evidencias científicas. Dado la aparición de nuevos estudios y publicaciones acerca del tema, la Organización Mundial de la Salud ha recopilado la información y considerado sus implicaciones en los estándares de calidad del aire.

La actualización publicada en el 2005, incluye información relacionada a cuatro contaminantes del aire: materia particulada (PM), ozono (O₃), dióxido de nitrógeno (NO₂) y dióxido de azufre (SO₂).

En México, en materia de efectos del ambiente en la salud, la Ley General de Salud contempla el establecimiento de normas, medidas y actividades tendientes a la protección a la salud humana ante los riesgos y daños que representa el deterioro ambiental; así como la determinación de valores de concentración máxima de los contaminantes en el ambiente para el ser humano.

4.3.1 Materia particulada

El nombre de partículas suspendidas se refiere a una diversidad de sustancias que existen en forma de material sólido o líquido finamente particulado con un amplio intervalo de tamaño (0.005 µm a 100 µm), suspendido en el aire. Las partículas son generadas por una gran variedad de fuentes antropogénicas y naturales. Pueden ser emitidas directamente a la atmósfera (partículas primarias) o formarse por la transformación de emisiones gaseosas (partículas secundarias) como los óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno y compuestos orgánicos volátiles.

La toxicidad de las partículas está determinada por sus características físicas y químicas. El tamaño, que se mide en términos de diámetro aerodinámico, es un parámetro importante para caracterizar su comportamiento, ya que de él depende la capacidad de penetración y retención en diversas regiones de las vías aéreas respiratorias; también determina su tiempo de residencia en la atmósfera y por ende la concentración a la que puede estar expuesta la población.

La composición química de las partículas es también muy importante con relación a los daños específicos a la salud. La mayoría de los estudios sobre efectos a la salud descritos en la literatura son de tipo epidemiológico y analizan las asociaciones encontradas entre las concentraciones de partículas en el aire y los daños a la salud. Sin embargo, actualmente se están haciendo esfuerzos muy importantes para conocer el papel que la composición química y biológica de las partículas tiene en este daño a la salud y cuáles son sus mecanismos fisiopatológicos.

Los efectos nocivos de las partículas suspendidas no se limitan al aparato respiratorio, sino que pueden dañar otros aparatos y sistemas como el sistema cardiovascular. Los efectos pueden ser inmediatos o presentarse después de varios días de exposición a esos contaminantes.

Los daños a la salud inducidos por las partículas han sido estudiados en muchos países y los resultados obtenidos en todos ellos son consistentes y coherentes entre sí.

De hecho, se ha demostrado que el límite inferior de concentración en la cual se presentan efectos adversos a la salud no es mucho mayor a la concentración de fondo de partículas, que para el diámetro aerodinámico menor a $2.5 \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2.5}$) ha sido estimado entre $3\text{-}5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ tanto en Estados Unidos de América como en Europa.

Ya que los umbrales de afectación no han sido identificados, y dado que existe variabilidad entre la exposición y la respuesta, es poco probable que un valor estándar o guía brinde una protección completa para cada individuo contra todos los posibles efectos adversos de la materia particulada. Entonces, los estándares deben enfocarse en establecer las mínimas concentraciones posibles según el contexto local, posibilidades y prioridades de salud.

La elección de indicador para la materia particulada, requiere consideración. Actualmente, la mayoría de los sistemas rutinarios de monitoreo ambiental generan datos basados en la medición de PM_{10} . Consecuentemente, la mayoría de los estudios epidemiológicos usan PM_{10} , como el indicador de exposición. La fracción PM_{10} representa la masa de partículas que entra al tracto respiratorio, además, incluye tanto la fracción gruesa (tamaño de partícula entre 2.5 y $10 \mu\text{m}$) y la fracción fina (menos de $2.5 \mu\text{m}$) que son consideradas como las que contribuyen a los efectos adversos de salud observados en el ambiente.

Basado en los efectos de salud, los estándares a corto (24-horas) y largo plazo (media anual) se necesitan para ambos indicadores de particulada.

Exposición a largo plazo

Se estableció una concentración anual promedio de $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ como valor estándar para $\text{PM}_{2.5}$ y de $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para PM_{10} . Esto representa el límite inferior en el cual se observan efectos significantes en un estudio realizado por la Sociedad de Cáncer Americana (Pope & al., 2002). Aunque los efectos adversos en la salud no pueden ser descartados por debajo de estas concentraciones, el promedio anual que establecen las Guías de Calidad del Aire de la OMS representan una concentración que sí puede ser alcanzada en áreas urbanas muy grandes en países desarrollados y además que reducen los riesgos.

Exposición a corto plazo

Cuando se evalúan los estándares de la OMS y sus metas de reducción de partículas, es generalmente recomendado que la norma anual tenga precedente en el promedio de 24 horas, ya que, a bajos niveles dentro de este tiempo de promediación, habría menos preocupación por episodios críticos. Al cumplir con el estándar de 24 horas se prevendrían máximos de contaminación que conllevarían a un exceso sustancial de morbilidad o mortalidad. Es recomendado que los países con áreas que no cumplen la norma de 24 horas tomen medidas inmediatas para alcanzar estos niveles en el menor tiempo posible.

Para PM_{10} , el estándar de 24 horas establecido por la OMS es de $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y refleja la relación entre la distribución de medias de 24 horas (y su percentil 99°) y las concentraciones promedio anuales.

Estándar	
$\text{PM}_{2.5}$:	$10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ media anual
	$25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ media de 24 horas
PM_{10} :	$20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ media anual
	$50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ media de 24 horas

Tabla 4.3 Valores estándar de la Guías de Calidad del Aire de la OMS. (WHO, 2005)

En México, también existen normas para materia particulada y se establecen los valores permisibles para la concentración de partículas suspendidas totales PST, partículas menores de 10 micrómetros PM_{10} y partículas menores de 2.5 micrómetros $\text{PM}_{2.5}$ de la calidad del aire ambiente (NOM-025-SSA1, 1993).

Para efectos de protección a la salud de la población más susceptible, se establecen los valores de concentración máxima para PST, PM₁₀ y PM_{2.5} en el aire ambiente:

Estándar	
PST:	210 µg/m ³ promedio de 24 horas. 120 µg/m ³ promedio de 24 horas.
PM ₁₀ :	50 µg/m ³ promedio anual.
PM _{2.5} :	• 65 µg/m ³ promedio de 24 horas. • 15 µg/m ³ promedio anual.

Tabla 4.4 Valores de concentración máxima para materia particulada en la NOM-025-SSA1.

La Junta del Aire Limpio, que fue llevada a cabo por última vez en EUA en el año de 1990, determinó que la EPA estableciera Estándares Nacionales para la calidad del Aire para contaminantes considerados como nocivos para la salud pública y el ambiente. Se establecieron dos tipos de estándares. Los estándares primarios establecen límites para proteger la salud pública, incluyendo la salud de poblaciones sensibles, tales como asmáticos, niños o los ancianos. Los estándares secundarios establecen límites para proteger el bienestar común, incluyendo la visibilidad, daño a animales, cosechas, vegetación y edificios.

Contaminante	Estándares primarios		Estándares secundarios	
	Nivel	Tiempo de promediación	Nivel	Tiempo de promediación
PM ₁₀	150 µg/m ³	24-horas	Igual que el primario	
PM _{2.5}	15.0 µg/m ³	Annual (media aritmética)	Igual que el primario	
	35 µg/m ³	24- horas	Igual que el primario	

Tabla 4.5 Estándares Nacionales de la calidad del Aire en EUA para material particulada (EPA).

4.3.2 Ozono

Desde la publicación de la segunda edición de las Guías para la Calidad del aire de la OMS, que establece el valor máximo permitido para ozono en $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para un promedio diario de 8 horas, se ha obtenido muy poca información extra acerca de los efectos a la salud. Los últimos estudios en Europa y Norte América han mostrado que la reacción individual de las personas al ozono es muy variable, por lo tanto se ha reducido el valor de la norma a $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (WHO, 2005).

Contaminante	Estándar
Ozono	$100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ promedio de 8 horas

Tabla 4.6 Guía de la OMS para ozono. (WHO, 2005)

La Norma Oficial Mexicana NOM-020-SSA1-1993 de Salud ambiental establece los criterios para evaluar la calidad del aire con respecto al ozono (O_3). La Secretaría de Salud inició en 1996 un estudio de las contingencias atmosféricas, en la zona metropolitana del Valle de México. Los datos preliminares obtenidos de más de 519,000 individuos entrevistados mostraron que al rebasarse las 0.281 ppm de ozono, se incrementó por arriba de los valores basales la proporción de signos y síntomas oculares y respiratorios entre la población. Esos resultados preliminares permitieron en 1998 ajustar el Programa de Contingencias Ambientales Atmosféricas en el Valle de México.

La concentración de ozono, como contaminante atmosférico, debe ser menor o igual a 0.110 ppm, promedio horario, para no ser rebasado una vez al año.

La concentración del promedio de ocho horas de ozono, como contaminante atmosférico, debe ser menor o igual a 0.080 ppm, en un periodo de un año.

La EPA establece como límite para la concentración de ozono:

Contaminante	Estándares primarios		Estándares secundarios	
	Nivel	Tiempo de promediación	Nivel	Tiempo de promediación
Ozono	0.075 ppm (2008)	8-horas	Igual que el primario	
	0.08 ppm (1997)	8-horas	Igual que el primario	
	0.12 ppm	1-hora	Igual que el primario	

Tabla 4.7 Estándares Nacionales de la calidad del Aire en EUA para ozono.

4.3.3 Dióxido de Nitrógeno

Como contaminante del aire, el NO₂ tiene múltiples roles, los cuales son a veces complicados o imposibles de separar uno de otro.

Algunos experimentos indican que concentraciones que excedan 200 µg/m³ a corto plazo, es un gas tóxico que provoca efectos adversos en la salud. De igual manera ocurre con concentraciones por encima de la ambiente a largo plazo.

El NO₂ sirve como marcador para emisiones de contaminantes, en especial aquéllos emitidos por el tráfico, o fuentes de combustión en interiores.

El NO₂ atmosférico es emitido como NO, el cual es rápidamente oxidado por el ozono a NO₂. Es la principal fuente de ozono troposférico y del nitrato en los aerosoles, que forman una fracción importante de las partículas PM_{2.5}.

La concentración actual establecida como estándar o valor guía por la OMS es de 40 µg/m³ promedio anual, la cual protege la salud pública de los efectos del NO₂ gaseoso a largo

plazo. A corto plazo, se han observado efectos en personas asmáticas a concentraciones de 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ por lo que se estableció este valor promedio como estándar para una hora.

Contaminante	Estándar
Dióxido de nitrógeno	40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ promedio anual
	200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ promedio de 1 hora

Tabla 4.8 Valores guía de la OMS para dióxido de nitrógeno. (WHO, 2005)

La acumulación del NO_2 constituye un riesgo para las vías respiratorias ya que se ha comprobado que inicia el proceso inflamatorio, lo reactiva en casos de bronquitis crónica y también puede alterar la capacidad de respuesta de las células.

Los valores criterio de calidad del aire que establece la Norma Mexicana (NOM-023-SSA1, 1993) para el NO_2 como contaminante atmosférico, no debe rebasar el valor permisible de 0.21 ppm (395 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), en una hora una vez al año, como protección a la salud de la población susceptible.

La EPA establece como valores límite para NO_2 :

Contaminante	Estándares primarios		Estándares secundarios	
	Nivel	Tiempo de promediación	Nivel	Tiempo de promediación
Dióxido de nitrógeno	53 ppb (99.71 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Anual (Media aritmética)	Igual que el primario	
	100 ppb (190 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1-hora	Ninguno	

Tabla 4.9 Estándares Nacionales de la calidad del Aire en EUA para dióxido de nitrógeno.

4.3.4 Dióxido de Azufre

Estudios controlados con personas asmáticas indican que el SO_2 ejerce efectos en la salud tan sólo después de 10 minutos de exposición. Basados en dicha evidencia, se recomienda que una concentración de 500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ no debe ser excedida en periodos promedio de 10 minutos (WHO, 2005). Como la exposición a largo plazo a SO_2 depende mucho de la naturaleza de las fuentes locales y de la meteorología, no es posible aplicar un factor simple a este valor para estimar el valor correspondiente para periodos más largos, por ejemplo, 1 hora.

Debido a que las personas están expuestas a mezclas de contaminantes y no a uno sólo, y como existen pocas bases para separar la contribución de cada uno sobre cada efecto a la salud, antes de 1987, los valores estándar para SO₂ estaban ligados a los de PM. Este enfoque condujo a establecer 125 µg/m³ como valor guía promedio de 24 horas para SO₂. En base a estudios realizados en Canadá, Alemania, Hong Kong, y otros países, donde se observó correlación entre la disminución de SO₂ y las mejoras de salud en la población, decidió adoptarse un valor estándar precautorio de 20 µg/m³ para 24 horas.

No se necesita una guía o estándar anual puesto que al asegurar una concentración baja de 24 horas garantizará niveles anuales bajos.

La norma mexicana para SO₂ (NOM-022-SSA1, 1993), establece que La concentración de bióxido de azufre como contaminante atmosférico no debe rebasar el límite máximo normado de 0.13 ppm o lo que es equivalente a 341 µg/m³, en 24 horas una vez al año y 0.03 ppm (79 µg/m³) en una media aritmética anual, para protección a la salud de la población susceptible.

La EPA en Estados Unidos de América establece los siguientes valores para SO₂:

Contaminante	Estándares primarios		Estándares secundarios	
	Nivel	Tiempo de promediación	Nivel	Tiempo de promediación
Dióxido de azufre	0.03 ppm	Anual (Media aritmética)	0.5 ppm	3-horas
	0.14 ppm	24-horas		
	75 ppb	1-hora	Ninguno	

Tabla 4.10 Estándares Nacionales de la calidad del Aire en EUA para dióxido de azufre.

4.3.5 Monóxido de Carbono

El efecto dañino potencial principal lo constituye su afinidad por combinarse con la hemoglobina dando lugar a la formación exagerada de carboxihemoglobina (COHb); por consecuencia disminuye la cantidad de oxihemoglobina y la entrega de oxígeno a los tejidos. La OMS, establece, en base a la ecuación de Coburn-Foster-Kane, los niveles

permitidos de CO, tomando en cuenta que la COHb no debe exceder un 2.5% en la sangre (WHO, 2000).

- 100 mg/m³ (90 ppm) para 15 minutos
- 60 mg/m³ (50 ppm) para 30 minutos
- 30 mg/m³ (25 ppm) para 1 hora
- 10 mg/m³ (10 ppm) para 8 horas

La Norma Oficial Mexicana (NOM-021-SSA1, 1993) establece el criterio para evaluar la calidad del aire para monóxido de carbono. El monóxido de carbono (CO), es un gas inodoro e incoloro que se produce por la combustión incompleta de compuestos de carbono, consecuentemente pueden verterlo al aire los vehículos automotores y la industria, aunque en menor escala; algunos procesos naturales son capaces de emitirlo, tales como los incendios forestales o su emisión en los océanos. Mención especial debe hacerse de la acumulación intramuros por procesos domésticos y el hábito de fumar.

El monóxido de carbono, como contaminante atmosférico, no debe rebasar el valor permisible de 11 ppm (12595 µg/m³), en promedio móvil de ocho horas una vez al año, como protección a la salud de la población susceptible.

La Agencia de Protección al Ambiente en EUA, establece los siguientes valores estándar para CO.

Contaminante	Estándares primarios		Estándares secundarios	
	Nivel	Tiempo de promediación	Nivel	Tiempo de promediación
Dióxido de nitrógeno	9 ppm (10 µg/m ³)	8-h	Igual que el primario	
	35 ppm 40 µg/m ³	1-hora	Ninguno	

Tabla 4.11 Estándares Nacionales de la calidad del Aire en EUA para monóxido de carbono.

5. METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN REALIZADA

5.1 Descripción de la zona de estudio

Tula de Allende es un municipio del Estado de Hidalgo. Se ubica en la región del Valle del Mezquital y tiene como municipios aledaños a Tepetitlán y Tlahuelilpan al norte, al sur con Tepeji de Ocampo, al este con Atotonilco de Tula y Atitalaquia y al oeste con el Estado de México. Se ubica a $20^{\circ} 03'$ de latitud norte y $99^{\circ} 21'$ de longitud oeste a 2020 msnm. La región de Tula en el Valle del Mezquital tiene un clima entre templado y cálido, y se puede considerar como semidesértico.

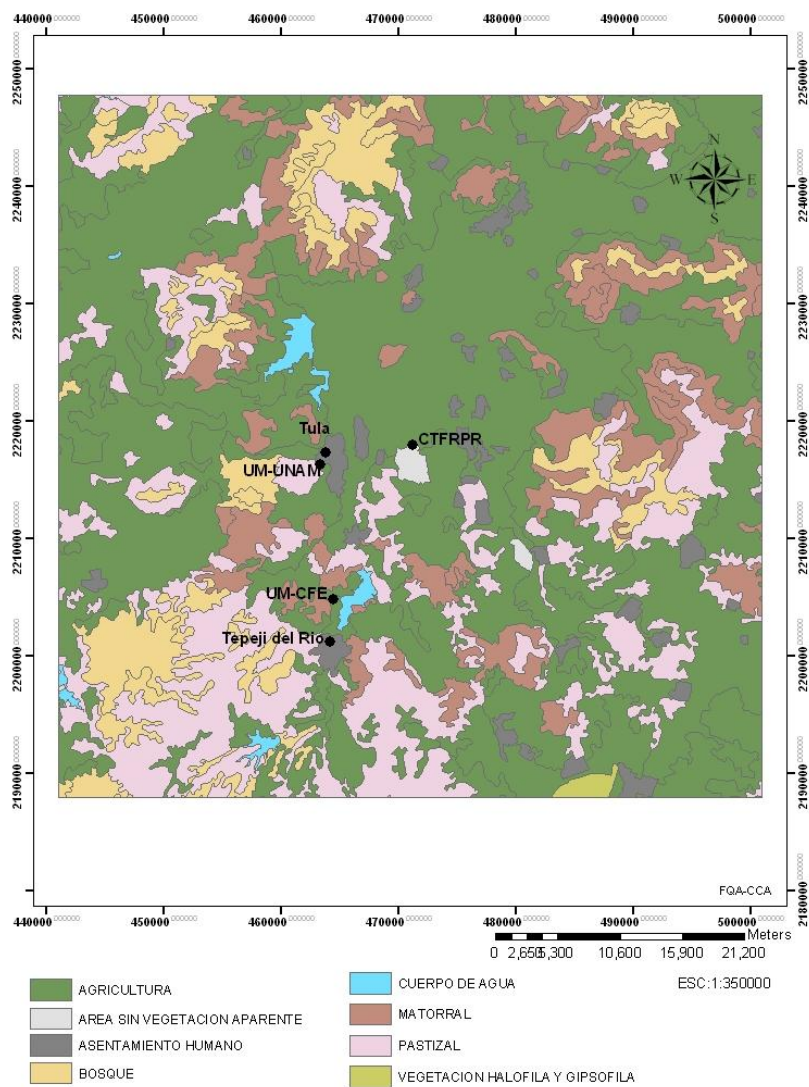


Figura 5.1 Localización de los sitios de medición en la zona de estudio. CTFPR demarca la posición del Complejo Industrial de Tula

5.2 Descripción de sitios de medición y de instrumentación

Las concentraciones ambientales de gases (SO_2 , NO_2 , NO , CO y O_3) se midieron continuamente en superficie mediante la instalación de unidades móviles (UM) ubicadas en puntos específicos alrededor del Complejo Industrial, con el fin de contar con datos de la calidad del aire en puntos relevantes al estudio. Los datos meteorológicos se obtuvieron a partir de estaciones meteorológicas ubicadas en las unidades móviles, así como dentro de la central termoeléctrica CTFPR.

5.2.1 Estaciones cerca de la superficie

La Central termoeléctrica Francisco Pérez Ríos (CTFPR) cuenta con una estación meteorológica ubicada dentro de las instalaciones de la Comisión Federal de Electricidad. Ésta opera de manera continua, es mantenida por el personal de la planta y tiene una altura de 10 m sobre la superficie. Además de la velocidad y dirección del viento, esta estación registra la temperatura ambiental, humedad, presión atmosférica y radiación solar.

Además, como parte de este proyecto se instaló una estación meteorológica operada por el Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM, sobre la torre de comunicaciones ubicada dentro de la central (N20.055936, W99.274645). Esta torre, de 65 m de altura sobre el nivel del suelo, permite registrar la velocidad y dirección del viento a una altura equivalente a los puntos de emisión de las chimeneas. Esta medición ha resultado muy favorable en estudios anteriores (Grutter & Basaldud, 2006) (Cabrera Vivas, 2008) para caracterizar adecuadamente la dirección y velocidad de propagación de la pluma y por lo tanto la dispersión de los contaminantes.



Figura 5.2 Torre de telecomunicaciones y estación meteorológica instalada a 65 m de altura sobre el nivel del suelo.

Además, como se describirá a continuación, a cada unidad móvil se le instaló una estación meteorológica.

5.2.2 Parámetros meteorológicos

Para la medición de los parámetros meteorológicos se usaron las técnicas e instrumentos siguientes, en base a las recomendaciones de la EPA (EPA-454/R-98-004, 1998).

Temperatura.- Medición en los cambios de resistencia a paso de corriente a través de un elemento de platino (sensibilidad: $\pm 0.2^\circ\text{C}$ @ 20°C en el rango de -40° a $+60^\circ\text{C}$). (Vaisala, 2006)

Humedad relativa.- Medición de la diferencia en la capacidad conductiva de un sensor de cloruro de litio a cambios de humedad, con una sensibilidad de $\pm 0.2\%$ HR @ 20°C en el rango de 0 a 90% HR. Se realizó con un instrumento Vaisala HUMICAP 2006. (Vaisala, 2006)

Presión atmosférica.- Se mide la diferencia de potencial existente entre las placas de un capacitor de silicón y la carga eléctrica almacenada, con una sensibilidad de ± 5 mb @ 0° a $+40^\circ\text{C}$.

Dirección de viento.- Medición del cambio de voltaje generado por un potenciómetro al cambio de torque de una veleta orientada al norte magnético (exactitud de $\pm 2^\circ$ con límite mínimo de cambio a una intensidad de 0.22 m/s), con un instrumento Climatronics F460 (Climatronics, 2001).

Intensidad de viento.- Se mide el paso de luz a través de un disco rotatorio ranurado conectado a tres copas balanceadas y se traduce la señal en forma proporcional a la intensidad de viento (exactitud de ± 0.07 m/s con límite mínimo de cambio a una intensidad de 0.22 m/s (Climatronics, 2001).

Radiación solar total.- Medición de la radiación solar directa no dispersada y no reflectada mediante un detector fotovoltaico de silicón, con una sensibilidad de $90 \mu\text{a}$ por 1000 Wm^{-2} ; tiempo de respuesta $10 \mu\text{s}$; error típico $\pm 5\%$ (Li-Cor, 2004).

5.3 Medición de Gases

La calidad del aire en el entorno del Complejo Industrial de Tula se evaluó durante el año 2008 con dos unidades móviles. Uno de estos laboratorios móviles fue proporcionado por la CFE y el otro por parte de la UNAM. Ambas unidades cumplieron con objetivos de monitoreo del tipo: “orientada a la fuente” (CEPAL, 2007). Esto es, dado que ya existen antecedentes del patrón de viento local y regional, se buscó registrar concentraciones apropiadas para la evaluación el cumplimiento de normas de calidad del aire y tendencias que permitan confirmar y verificar el desempeño de modelos de dispersión.

La medición continua de SO_2 y NO_x es muy importante dado que éstos representan los indicadores más importantes de las emisiones del Complejo Industrial de Tula. Otras especies como O_3 y CO permitirán establecer un panorama más completo de la calidad del aire en el entorno. Los parámetros a medir y las características de los métodos utilizados por la unidad móvil de la UNAM se describen en los siguientes apartados.

5.3.1 Medición de ozono

Para la evaluación de la calidad del aire en los asentamientos humanos se requiere que los equipos de las estaciones y los sistemas de monitoreo, apliquen métodos homogéneos y confiables de medición para cada contaminante, para así poder comparar y reportar los resultados. A continuación se resumen los métodos de medición para determinar la concentración de ozono (O_3) en el ambiente y el procedimiento para la calibración de los equipos de medición.

El analizador API 400 y API 400A emplea el método de fotometría UV que se fundamenta en la absorción de luz UV de longitud de onda de 254 nm debida a una resonancia electrónica interna en la molécula de O_3 . Los analizadores API 400 y API 400A utilizan una lámpara de mercurio que emite casi la totalidad de la luz en una longitud de onda de 254 nm. Esta luz ilumina una celda o tubo de vidrio hueco que se llena alternativamente con la muestra de aire ambiente y con la muestra a la cual previamente se ha removido el ozono por medio de un catalizador. La concentración se calcula de la relación de intensidades de luz que pasa a través del gas depurado y de luz que pasa a través de la muestra, empleando la relación de Lambert y Beer. El cálculo de la concentración se corrige para la densidad de la muestra empleando los valores de temperatura y presión medidos simultáneamente por el instrumento. El principio de operación del instrumento cuenta con la certificación como Método Equivalente para la medición de ozono por la Agencia de Protección del Ambiente

de los Estados Unidos (U. S. EPA, por sus siglas en inglés) cuando se opera en cualquier intervalo entre 0-100 ppb y 0-1000 ppb (EQQA-0092-087). El principio de operación cumple con los requerimientos para métodos equivalentes descrito en la NOM-036-ECOL-1993. Este instrumento se puede emplear en la medición de ozono en aire ambiente de interiores y exteriores. (Red Automática de Monitoreo Atmosférico, 2010)

5.3.2 Medición de CO

El método de referencia para determinar la concentración de monóxido de carbono en el aire ambiente, es el de absorción infrarroja por medio de un fotómetro no dispersivo. Se llevó a cabo usando un analizador TEI (TEI, Model 48C Gas Filter Correlation (GFC) CO Analyzer Operator's Manual, 2001b), con un límite de detección de 0.02 ppb (NOM-021-SSA1, 1993).

El método de referencia se basa en la capacidad que tiene el monóxido de carbono para absorber la energía de determinadas longitudes de onda, que consiste en medir la radiación infrarroja absorbida por el monóxido de carbono mediante un fotómetro no dispersivo. En este método se hace pasar un haz de energía infrarroja a través de una celda que contiene la muestra de aire por analizar, midiéndose la energía infrarroja absorbida por el monóxido de carbono presente en esa muestra de aire por medio del fotómetro.

Para determinar la concentración de monóxido de carbono en la muestra conforme al método de referencia, se ajusta la sensibilidad del fotómetro a la capacidad de absorción de energía del monóxido de carbono, empleando monóxido de carbono patrón, ya sea en el detector o en una celdilla de filtración en el trayecto óptico, determinando así las longitudes de onda de interés. La absorción registrada en el fotómetro es convertida en una señal eléctrica de salida, la cual tiene una correspondencia con la concentración de monóxido de carbono contenido en la muestra de aire.

Para la aplicación del método de referencia se requiere de un analizador de fotometría de absorción de radiación infrarroja, con capacidad de detección de 0 a 50 ± 0.5 ppm.

5.3.3 Medición de NO_x

Se llevó a cabo usando un analizador TEI (TEI, Model 42C NO-NO₂-NO_x Analyzer Operator's Manual, 2001a), mediante quimiluminiscencia, con un límite de detección de 0.5 a 3 ppm (NOM-023-SSA1, 1993).

El método de referencia para determinar la concentración de dióxido de nitrógeno en el aire, es el de quimioluminiscencia en fase gaseosa. El método de referencia permite medir la concentración de dióxido de nitrógeno (NO_2) en el ambiente de forma indirecta, por la determinación fotométrica de la intensidad de la luz a longitudes de onda superiores a 600 nanómetros (nm), que resulta de la reacción de quimioluminiscencia del óxido nítrico (NO) con el ozono (O_3) generado dentro del mismo instrumento. En este método se reduce cuantitativamente el NO_2 a NO por medio de un convertidor. El NO que existe normalmente en el aire junto con el NO_2 pasa sin cambiar a través del convertidor, causando una concentración resultante total de óxidos de nitrógeno (NO_x) igual a $\text{NO} + \text{NO}_2$. Se mide también una muestra del aire de entrada sin que haya pasado a través del convertidor. Esta última medición de NO se resta de la primera medición ($\text{NO} + \text{NO}_2$) para dar la medición final de NO_2 . Las mediciones de NO se pueden hacer de manera conjunta, utilizando un sistema dual o en forma cíclica, con el mismo sistema, cuando la duración del ciclo no sea mayor de un minuto.

Los analizadores de quimioluminiscencia para $\text{NO}/\text{NO}_2/\text{NO}_x$ son también sensibles a otros compuestos nitrogenados, como el nitrato de peroxiacetilo (PAN), el cual puede reducirse a NO en el convertidor térmico. Las concentraciones atmosféricas de estas interferencias potenciales son bajas en general, comparadas con NO_2 , por lo que se pueden obtener mediciones válidas de NO_2 .

El tiempo de residencia de la muestra entre el punto de muestreo y el analizador debe ser mínimo, para evitar lecturas erróneas de NO_2 que puedan resultar de la reacción entre niveles ambientales de NO y O_3 en el sistema de muestreo.

El uso de filtros de partículas en la línea de entrada de la muestra de los analizadores de quimioluminiscencia para NO_x es opcional y se deja también al criterio del usuario o del fabricante. El uso de filtros depende de la susceptibilidad del analizador a la interferencia, mal funcionamiento o daño debido a las partículas. Las partículas concentradas en un filtro pueden causar mediciones erróneas de NO_2 , por lo que los filtros deben ser cambiados con frecuencia.

El método para la calibración del analizador de quimioluminiscencia es el de titulación en fase gaseosa (TFG) del NO patrón con O_3 . Este método de calibración se basa en la reacción

rápida entre el NO y el O₃ para producir cantidades estequiométricas de NO₂, de acuerdo con la siguiente reacción:



La naturaleza cuantitativa de esta reacción es tal, que cuando se conoce la concentración de NO, puede determinarse la concentración de NO₂. Se añade ozono a un exceso de NO en un sistema dinámico de calibración y el canal de NO del analizador de quimioluminiscencia de NO/NO₂/NO_x se usa como un indicador de los cambios en la concentración de NO.

Después de la adición de O₃, la disminución observada en la concentración de NO en el canal calibrado de NO es equivalente a la concentración del NO₂ producido. La cantidad de NO₂ generado puede variarse por adición de cantidades variables de O₃ obtenidas en un generador estable de O₃ sin calibrar.

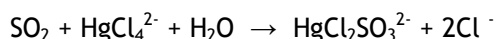
5.3.4 Muestreo de SO₂

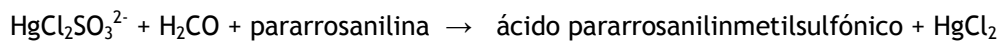
El SO₂ se midió mediante un analizador TEI (TEI, Model 43C SO₂ Analyzer Operator's Manual, 2004). Se aplica la técnica de fluorescencia de emisión, con un límite de detección de 0.05 a 0.5 ppb (NOM-CCAM-005-ECOL, 1993).

El método de referencia para determinar la concentración de dióxido de azufre en el ambiente, es el de la pararrosanilina. El método de referencia permite determinar la concentración de dióxido de azufre en el aire, por medio de la técnica analítica por vía húmeda de la pararrosanilina.

En este método se hace pasar la muestra a través de una solución de tetracloromercurato de potasio (TCM) con una concentración 0.04 molar (M). El dióxido de azufre reacciona con la solución de TCM formándose un complejo estable de monoclorosulfonatomercurato.

Una vez formado, este complejo resiste la oxidación del aire y es estable en presencia de fuertes oxidantes como el ozono (O₃) y los óxidos de nitrógeno (NO_x). Posteriormente, el complejo reacciona con la pararrosanilina y el formaldehído, formando ácido metilsulfónico de pararrosanilina, el cual tiene una coloración intensa.





La densidad óptica de este compuesto se determina espectrofotométricamente a 548 nm y es directamente referida a la cantidad de dióxido de azufre (SO₂) colectado. El volumen total de la muestra de aire corregido a condiciones de referencia se determina a partir de la velocidad de flujo y el tiempo de muestreo. La concentración de SO₂ en el aire se expresa en microgramos por metro cúbico patrón (µg/m³ptn).

5.3.5 Dispositivos de apoyo

En lo referente a la unidad móvil de la UNAM, ésta cuenta además con dispositivos auxiliares de apoyo al monitoreo. Relación de sistemas auxiliares de monitoreo, métodos y referencia.

Sistema de calibración.- Generación de mezclas de gases mediante la combinación precisa de flujos de aire cero y gases estándar, incluyendo la generación interna de O₃ para la calibración GPT (Gas Phase Tritation) de analizadores de O₃ y NO_x de acuerdo al protocolo de la EPA (capacidad de dilución 20:1 a 300 a 1; estabilidad de flujo 1%; estabilidad de generación de O₃ 3%) (API, 1999).

Sistema de generación de aire cero.- Aire presurizado es pasado a través de un reactor catalítico donde a 350 °C se convierte CO a CO₂ y cualquier hidrocarburo a H₂O y CO₂. El aire fluye entonces a través de una columna de drierita donde se elimina la humedad, una columna de purafil (permanganato de potasio sobre alúmina) que oxida el NO a NO₂ y una columna de carbón activado donde se remueven NO₂, SO₂, O₃ y cualquier traza de hidrocarburo (TEI, 2002).

Sistema de adquisición de datos.- 2 Sistemas programables de hasta 12 canales con memoria no-volátil respaldados por batería con capacidad de captura de hasta 124,560 bytes (resolución: 0.67 mV; exactitud ± 2.5 mV @ 0° a 40°C) (Scientific, CR10X Measurement and Control Module Operator's Manual, 1997).

Para alcanzar el mínimo de incertidumbre en los datos recabados, este grupo se apoya en la aplicación de procedimientos de interpretación objetivos estadísticamente consistentes con la intención de reforzar los hallazgos que el trabajo de monitoreo esté produciendo. Los procedimientos de análisis de datos más importantes a aplicar están basados en recomendaciones de la Secretaría del Medio Ambiente de la Ciudad de México, la US EPA y de la Organización Mundial de la Salud (OMS). De entre estos métodos se incluyen:

auditorias de monitoreo, series de tiempo de datos, análisis de frecuencia, análisis de rangos, medias aritmética y geométrica, desviación estándar, rosas de viento de contaminantes, análisis comparativo espacial y temporal, y otros. La Tabla 3 muestra algunos de los procedimientos utilizados en el análisis estadístico de la información, así como de su alcance. Cabe mencionar que los parámetros incluidos en esta tabla no están limitados a sólo los ahí mencionados, sino que fue factible la aplicación de otros procedimientos según sea el caso bajo análisis.

Otros criterios a aplicar en el análisis estadístico fueron los requerimientos de suficiencia de datos. De esta forma, para aceptar un promedio horario, se debió contar con 75% o más de los registros de una hora (45 ó más minutos). Para definir un promedio diario y un máximo horario diario, su base son promedios horarios de un día o promedios móviles de un día debió contar con el 75% o más de los registros del día (18 ó más horas). Se consideró como criterio de desempeño en la captura de datos que, el registro de menos del 50% del universo posible de datos representaría un mal desempeño; un registro entre 50 y 75% es de malo a regular; y por arriba del 75% es bueno.

Por otro lado, la interpretación preliminar de la medición de concentraciones de los diferentes indicadores en función de la meteorología fue documentada a través de “rosas de vientos de contaminantes”. Un esquema de este tipo, para un sitio específico, especie indicadora, y periodo, se obtiene mediante la agrupación de mediciones de concentraciones para una especie de acuerdo al promedio de la dirección de viento que ocurrió durante la medición. Mientras que una rosa de vientos simple presenta la frecuencia de distribución conjunta de la intensidad de viento con la dirección de proveniencia de los vientos, una rosa de vientos de contaminantes indica el análisis de frecuencia conjunto de concentraciones de contaminantes y el de la dirección relativa. Este tipo de esquema gráfico permite apreciar la importancia que una dirección de proveniencia del viento en el transporte de cierto contaminante. Por ejemplo, una concentración “pico” asociada a una dirección de viento poco frecuente tendrá posiblemente menor importancia que una concentración moderada asociada a una dirección de viento dominante. Por esta razón, este proyecto procurará contar con información meteorológica continua en cada una de las unidades móviles.

Tabla 5.1 Parámetros estadísticos importantes y alcance de aplicación.

Parámetro	Aplicación	Tipo de dato	Indicadores
Máximo maximorum	Señala los eventos extremos. Es sensible a cualquier suceso extraordinario (incendios, desfogues industriales, eventos meteorológicos, etc.).	Promedio máximo de 5 minutos	SO ₂ , NO _x
		Promedio máximo horario	O ₃ , NO ₂ , CO, SO ₂
		Promedio máximo diario	CO, SO ₂
TOP 30	Señala los eventos extremos recurrentes, mitiga la influencia de sucesos extraordinarios.	Promedio horario máximo diario	O ₃
Percentiles	Al ordenar una población de datos de menor a mayor, un percentil señala la concentración que acumula un determinado porcentaje del total. Se representa de la siguiente forma	Promedio 5 minutos Promedio horario Promedio diario	O ₃ , NO ₂ , CO, SO ₂
Percentil 90	Concentración que acumula 90% de los registros. Caracteriza el comportamiento de los registros máximos de un contaminante, evita la influencia de eventos extraordinarios.		
Percentil 75	Concentración que acumula el 75% de los registros. Caracteriza el comportamiento de registros cotidianos de un contaminante, al evitar los valores altos.		
Percentil 50 (mediana)	Concentración que divide en dos al total de registros. Caracteriza el comportamiento de registros cotidianos, evidencia aumentos generales.		
Promedio aritmético	Permite evaluar el comportamiento secuencial de las especies; el cumplimiento de normas de protección a la salud; y su comparación con recomendaciones internacionales de cuidado y protección al medio ambiente. Es sensible a valores extremos	Promedio horario	O ₃ , NO ₂
		Promedio máximo de 3 horas	SO ₂
		Promedio móvil de 8 horas	CO, O ₃
		Promedio diario	SO ₂

(EPA, 2000) (WHO, World Health Report: Reducing Risks, Promoting Healthy Life., 2002)

5.4 Muestreo y Análisis de Partículas

5.4.1 Mediciones de partículas y gases en filtros

Las partículas con diámetros aerodinámicos menores a 50 μm (denominadas Partículas suspendidas totales TSP) pueden suspenderse en la atmósfera, y aquellas con diámetros aerodinámicos menores a 10 μm (denominadas PM_{10}) pueden ser transportadas grandes distancias (Lancaster, 1985) y entrar al sistema respiratorio humano. Las partículas con diámetros aerodinámicos menor a 2.5 μm son más efectivas dispersando la luz y tienen gran efecto en la visibilidad (Malm, 1979) y en el balance radiativo de la Tierra (Charlson et al., 1992). Los efectos de salud adversos de las partículas suspendidas han causado que, por ejemplo, en Estados Unidos, se adopten Estándares de Calidad del Aire Nacionales (NAAQS); para PM_{10} una media anual de 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ y para un promedio de 24 horas de 150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Se han adoptado o considerado estándares similares en otros países.

Además de la concentración y el tamaño de partícula, es importante el conocimiento de la composición química de las partículas suspendidas. Esta composición química es de importancia para la salud, ya que los elementos como plomo, arsénico, berilio, cadmio, cromo, cobre, selenio, zinc, especies ácidas y ciertos compuestos orgánicos pueden causar problemas médicos tanto a corto como largo plazo. De igual manera diversos compuestos afectan la transferencia de radiación a través de la atmósfera de diferentes maneras.

Muchos componentes químicos de las partículas suspendidas se forman en la atmósfera a partir de gases que son emitidos por fuentes contaminantes. Los precursores gaseosos del sulfato, nitrato y amonio, son el dióxido de azufre (SO_2), óxidos de nitrógeno (NO_x) y amoniaco (NH_3). Por lo tanto, es generalmente necesario medir la concentración de estos gases junto con la materia particulada, para entender su origen, mecanismos de formación y daños a la salud.

Las muestras de aerosoles son generalmente adquiridas haciendo pasar aire del ambiente a través de un filtro usando una bomba. Las partículas permanecerán depositadas en el filtro, mientras que los gases pasan a través del filtro. Cuando el filtro se impregna con una solución absorbente, o cuando el material del filtro tiene propiedades específicas absorbentes del gas, se pueden realizar mediciones cuantitativas de gases además de las

partículas. En este capítulo de la tesis se describe en forma general el muestreo de gases y partículas basado en la técnica de filtros, con el uso del MiniVol. Este sistema es más que sólo un dispositivo mecánico para adquirir muestras. Además es de suma importancia considerar los análisis de laboratorio que se harán, los tipos de filtros correctos para dichos análisis, el mínimo de depósito necesario en los filtros y los procesos que asegurarán la exactitud, precisión y validez de las concentraciones atmosféricas adquiridas.

5.4.2 Muestreo de PM_{10}

El muestreo de materia particulada fracción PM_{10} se realizó cada seis días en Tula con un sistema de muestreo de aire BGI PQ200 (Figura 5.3). Este método consiste en hacer pasar un flujo de 16.7 Lpm en un sistema portafiltros que contiene una membrana de teflón de 47 mm de diámetro y 2 μm de diámetro de poro. Se selecciona la fracción de partículas PM_{10} por medio de impactación selectiva. El filtro posteriormente se analiza por gravimetría e ICP-EOS. El control de calidad de las muestras se realizó tomando el 10% de blancos tanto de laboratorio como de campo.

El muestreador de aire BGI PQ200 es un instrumento que ha sido asignado como un método de referencia para la determinación de materia particulada fracción PM_{10} en la atmósfera por la Agencia de Protección Ambiental de los EE.UU. (Federal Reference Method Sampler Number RFPS- 1298-125, Diciembre 1998).



Figura 5.3 Muestreador BGI PQ-200.

El período de muestreo inició el 24 de mayo y finalizó el 14 de noviembre de 2008, siguiendo un calendario de una muestra cada sexto día de acuerdo a recomendaciones de la US EPA. Se colectaron muestras de materia particulada fracción PM_{10} en Tula de Allende, en la ubicación de la unidad móvil.

5.4.3 Muestreo de $PM_{2.5}$

A lo largo del 2008, se realizaron cuatro campañas de muestreo de materia particulada fracción $PM_{2.5}$ en los periodos comprendidos en la tabla siguiente.

Tabla 5.2 Periodos de las campañas de muestreo de $PM_{2.5}$.

Campaña	Período
1	12 al 24 de abril
2	16 al 29 de junio
3	1 al 11 de septiembre
4	3 al 13 de noviembre

Para la colecta, se seleccionaron dos sitios de Tula y Tepeji ubicados en el lugar donde se localizan las unidades móviles y se tomaron muestras de manera continua y simultánea en intervalos de 24 h (09:00 h a 09:00 h del día siguiente).

Se utilizó un equipo de muestreo MiniVol marca *Air metrics* (Figura 5.4), el cual básicamente es una bomba que hace pasar, a través de un sistema portafiltros, aire con un flujo continuo de 5 Lpm, seleccionando la fracción de partículas $PM_{2.5}$ por medio de impactación selectiva.



Figura 5.4 Sistema de muestreo MiniVol y portafiltros con impactores.

5.4.4 Impactación selectiva

Los impactores selectivos de tamaños son necesarias para definir el tamaño de la fracción de partículas que se muestrea. Esta metodología fue empleada tanto en los muestreadores de PM_{10} como en los MiniVol, con los que se recolectaron las muestras de $PM_{2.5}$. El aire se hace pasar a través de estas entradas para remover las partículas que exceden un diámetro

aerodinámico específico anterior a la exposición del filtro a la corriente de aire. Las entradas se caracterizan por curvas de efectividad de muestreo mostrando la fracción de partículas esféricas por unidad de densidad que penetran la entrada (Watson & Chow, 1990). Esta efectividad está resumida por un punto de corte del 50%, d_{50} , que es el diámetro en el cual la mitad de las partículas pasan a través del plato y la otra mitad se deposita en él. Este punto de corte (cut-point) cambia para diferentes flujos, así que cada impactor requiere un flujo constante para mantener el d_{50} . Se pueden colocar varios impactores en serie, en forma de cascada, para obtener una distribución de tamaño más detallada de las concentraciones químicas [Berner et. al. 1979].

Los platos e impactores se limpiaron constantemente para evitar la resuspensión y transmisión de las partículas grandes colectadas. Los platos deben engrasarse para asegurar la efectividad del muestreo selectivo.

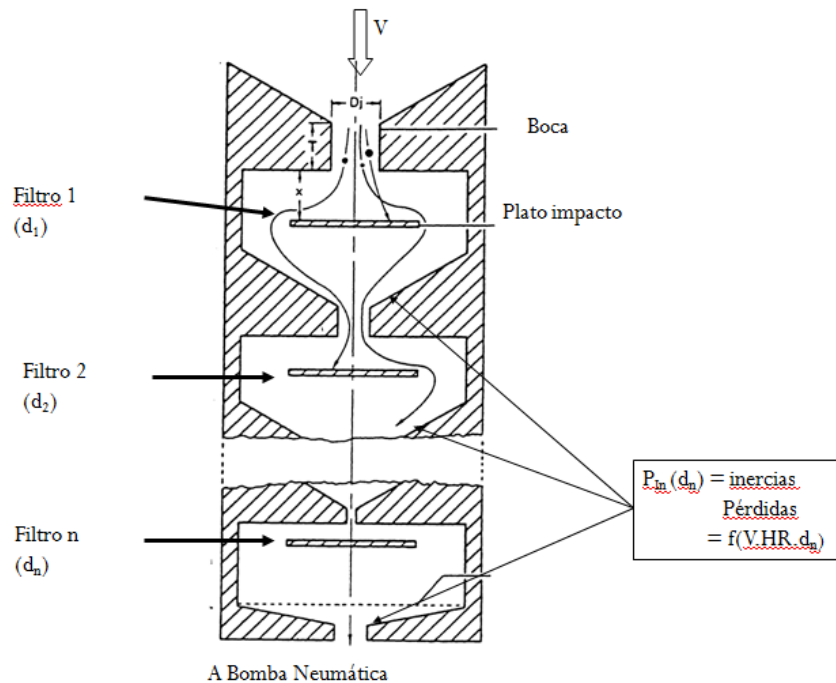


Figura 5.5 Diagrama del principio de funcionamiento de los impactores selectivos.

5.4.5 Manejo y transporte de los filtros

Los filtros se manejaron siempre dentro de la unidad móvil o de ser posible en el laboratorio, con el fin de minimizar la contaminación de los mismos (Lippmann, 1989). Los filtros se transportaban en cajas petri para su protección y se manejaban con guantes de látex y pinzas. Una vez muestreados, se almacenaban en refrigeración.

5.4.6 Análisis gravimétrico

El análisis gravimétrico es usado casi exclusivamente para obtener la medida de masa de filtros en un ambiente de laboratorio. La gravimetría determina la masa neta pesando el filtro antes y después del muestreo con una balanza, en un cuarto con temperatura y humedad relativa controladas. Los métodos de referencia de PM requieren que los filtros sean equilibrados durante 48 horas a humedad relativa (HR) constante ($\pm 5\%$) entre 20% y 40%; y a temperatura constante ($\pm 3^\circ\text{C}$) entre 15°C y 30°C . Esto se realizó para minimizar el agua líquida absorbida por los compuestos solubles y para minimizar la pérdida de especies volátiles.

Al momento de llevar a cabo la medición de la masa, se recomienda un valor de 30% de HR y entre 15°C y 20°C para conservar los depósitos de partículas. La principal interferencia en el análisis gravimétrico de los filtros ocurre debido a las cargas electrostáticas, las cuales inducen fuerzas electrostáticas entre la balanza y el filtro. La carga podría ser removida exponiendo el filtro a una fuente de baja radiactividad antes del pesado. Finalmente, la masa de la muestra es dividida entre el volumen del muestreo transformado a condiciones estándar (298.15 K y 760 mmHg), para así reportar el resultado en unidades de microgramos por metro cúbico de aire ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

5.4.7 Análisis químico de las muestras

Las muestras se analizan por medio de dos técnicas químicas:

- Espectrometría de emisión óptica con plasma inductivamente acoplado (ICP/OES) para determinar la concentración de metales
- Cromatografía de líquidos con detección de conductividad, para cuantificar de aniones y cationes inorgánicos

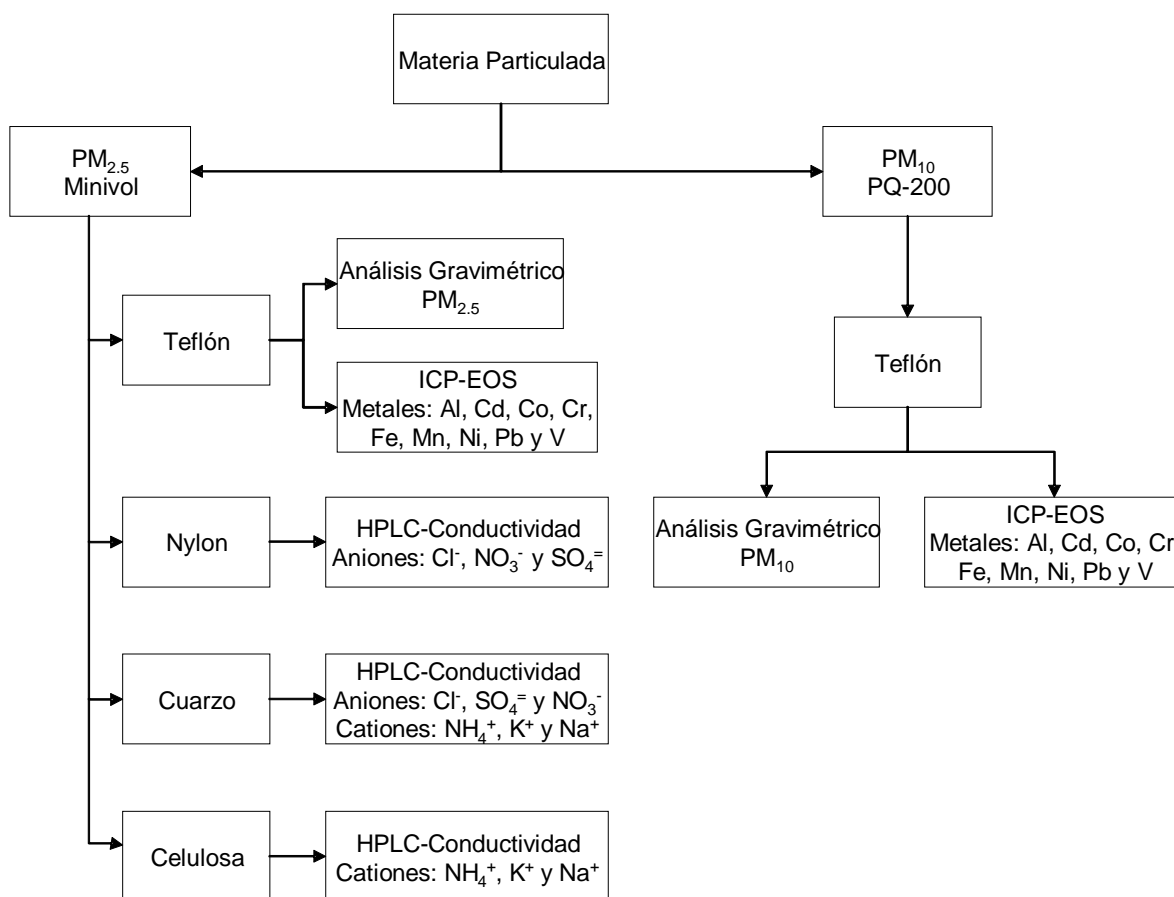


Tabla 5.3 Determinación de las especies presentes en PM_{2.5} y PM₁₀.

5.4.7.1 Espectrometría de emisión óptica con plasma inductivamente acoplado (ICP/OES)

La solución del analito se rocía como aerosol a un plasma de argón. Los elementos son atomizados o ionizados a temperaturas de 6500 K. La temperatura es suficiente para excitar los electrones en los átomos y así emitir luz.

El resultado es un espectro de emisión que consiste en una serie de líneas. La intensidad de las líneas es proporcional a la concentración del analito.

Un espectrómetro de emisión óptica determina la concentración de analitos midiendo cuantitativamente la emisión óptica de los átomos excitados. Cuando se calienta suficientemente un material emite luz visible en un espectro discreto, característico de los elementos existentes en el material. Cada elemento tiene un espectro de emisión atómica exclusivo (tanto luz visible como rayos X).

El ICP es simplemente el medio por el cual se genera calor por ser esencialmente una fuente de alta energía (plasma) para aumentar los niveles de energía de los electrones e inducir así una emisión óptica. Es la energía de enlace específica de los distintos elementos la que determina sus emisiones ópticas específicas.

La Tabla 5.4 muestra los límites de detección del método (LDM) y límite práctico de cuantificación (LPC) para cada analito.

Filtro, µg			Aire, µg/m ³		
Analito	LDM	LPC	Analito	LDM	LPC
Aluminio	4.4	22.0	Aluminio	0.18	0.91
Cadmio	0.1	0.4	Cadmio	4.16 X 10 ⁻³	0.02
Cobalto	0.3	1.6	Cobalto	0.01	0.07
Cromo	0.2	1.2	Cromo	8.31 X10 ⁻³	0.05
Hierro	0.1	0.5	Hierro	4.16 X 10 ⁻³	0.02
Manganeso	0.2	0.8	Manganeso	8.31 X10 ⁻³	0.03
Níquel	0.5	2.5	Níquel	0.02	0.1
Plomo	0.7	3.3	Plomo	0.03	0.14
Vanadio	0.3	1.3	Vanadio	0.01	0.01

Tabla 5.4 Límites de detección del método y límites prácticos de cuantificación del ICP-OES.

5.4.7.2 Análisis de iones por HPLC-conductividad

Los filtros de nylon, cuarzo y celulosa se sometieron directamente al proceso de extracción con agua destilada y doblemente desionizada por un período de 60 min en ultrasonido. Posteriormente, se hace pasar la disolución por una membrana de policarbonato tipo acrodisco de 0.4 µm de diámetro de poro. Una vez filtrada la muestra se le agregan 10 µL cloroformo para inhibir el crecimiento bacteriano.

La técnica de cromatografía de líquidos es usada ampliamente para analizar la mayoría de iones presentes en materia particulada, principalmente en combinación con detección de conductividad.

Para el análisis de aniones, la muestra 100 µL se inyecta en un cromatógrafo para ser analizada por medio de la técnica de cromatografía de líquidos la cual permite separar eficientemente los aniones sulfato utilizando una columna de intercambio aniónico Hamilton PRP-X100 y al pasar por un detector de conductividad son identificados y cuantificados. Después de la separación los aniones pasan a través de un supresor que

intercambia todos los cationes por el ión H^+ . Actualmente el intercambio iónico se lleva a cabo en micromembranas y supresores de autoregeneración. Como resultado de las reacciones de supresión los ácidos que corresponden a los iones de interés nitrato y sulfato llegan al detector de conductividad. Un decremento de la conductividad básica y grandes señales analíticas permiten la detección de aniones en el bajo intervalo de $\mu g /L$. El tiempo del análisis y la calidad de la separación de señales simples dependen del tipo de columna y la concentración y la velocidad de flujo del eluyente. Cualquier anión con tiempo de retención similar a los de los iones de interés puede causar interferencia. Por ejemplo NO_2^- puede ocasionar que el pico del ion Cl^- sea asimétrico. Si la concentración del Cl^- es muy grande comparada con el NO_3^- afecta la determinación de NO_3^- .

En el caso del análisis de cationes, la muestra (200 μL) se inyecta en el cromatógrafo que utilizando una columna de intercambio aniónico Hamilton PRP-X200 y al pasar por un detector de conductividad son identificados y cuantificados. Después de la separación los cationes pasan a través de un supresor que intercambia todos los cationes por el ión OH^- . Actualmente el intercambio iónico se lleva a cabo en micromembranas y supresores de autoregeneración. Como resultado de las reacciones de supresión las bases que corresponden a los iones de interés amonio, potasio y sodio llegan al detector de conductividad. Un decremento de la conductividad básica y grandes señales analíticas permiten la detección de aniones en el bajo intervalo de $\mu g/L$. Los límites de detección de aniones y cationes en disolución y en aire se muestran en la Tabla 5.5.

En disolución (mg/L)		En aire ($\mu g/m^3$)	
NO_3^-	0.31	NO_3^-	0.0665
SO_4^{2-}	0.30	SO_4^{2-}	0.0624
NH_4^+	0.05	NH_4^+	0.0125
Na^+	0.04	Na^+	0.0083
K^+	0.08	K^+	0.0166

Tabla 5.5 Límites de detección del método con HPLC.

5.5 Modelo matemático-estadístico para relacionar mediciones con estándares de la calidad del aire

Para el caso del SO_2 , existen estándares nacionales que especifican una media aritmética anual y una máxima para tiempos de promediación de 3 y 24 horas. Algunos estándares marcan un máximo para 1 hora.

El primer paso es calcular los dos parámetros que se necesitan para describir las concentraciones de 1 hora como una distribución lognormal, la media geométrica y la desviación estándar geométrica. El propósito es usar los datos de la distribución para calcular estos parámetros y así éstos puedan ser usados para calcular concentraciones esperadas y comparar con estándares.

Como se mencionó antes, una distribución lognormal puede ser expresada como una línea recta. Una línea recta puede ser caracterizada por una pendiente y un intercepto. En este caso, el intercepto es el punto donde la distribución cruza el percentil 50°, este es la media geométrica. La desviación estándar geométrica está relacionada con la pendiente y puede ser calculada como el percentil 16° (una desviación estándar de la media) dividido por la concentración del percentil 50.

El siguiente elemento a considerar es la concentración máxima anual de una hora. Hay 8760 horas en un año. Si hubiera un valor disponible para cada una de estas horas, y si estuviéramos seguros de que cada uno de éstos es completamente certero, entonces, el valor máximo observado expresaría de manera exacta la concentración máxima anual de 1 hora. Sin embargo, los datos no están disponibles el 100% de las horas, y la exactitud del valor número 8760 podría ser cuestionada. Una alternativa es seleccionar un valor cercano al máximo real, pero suficientemente alejado para compensar la posibilidad de error en observaciones mayores. Por lo tanto se seleccionó la frecuencia de 0.1 % para este propósito. Ésta representa el 9° mayor valor para el año, si los datos estuvieran disponibles para el 100% de las horas. Entonces, podríamos obtener un buen estimado de la máxima anual de una hora y la media aritmética, usando una recta entre el percentil 0.1 y el 30.

Si cada año tuviera el mismo patrón meteorología y las mismas fuentes emisoras, la distribución de frecuencias sería la misma para cada año. Pero sabemos que éste no es el caso. Tomando como ejemplo algunos episodios de contaminación en Londres y New York, se observa una variación en los máximos de concentración para una hora a lo largo de 7

años. Además, como estos episodios de fuerte contaminación pueden comprender más de una hora, pueden afectar marcadamente la máxima anual calculada para 1 hora. Pero como es precisamente estas altas concentraciones las que queremos controlar, se sugiere a la concentración anual máxima calculada como un valor adecuado cuando se implementan y elaboran estrategias de mitigación.

5.5.1 Cálculo de la desviación estándar geométrica

La desviación estándar geométrica puede ser calculada a partir de cualesquiera dos puntos de la distribución. Como se mencionó antes, la pendiente de la recta es análoga a la desviación estándar geométrica, y se calcula como sigue:

$$p = \frac{\ln c_h - \ln c_i}{z_h - z_i} \quad (11)$$

o

$$p = \frac{\ln\left(\frac{c_h}{c_i}\right)}{z_h - z_i} \quad (12)$$

Donde p= pendiente,

c_h = la concentración en el punto h,

c_i = la concentración en el punto i,

z_h = el número de desviaciones estándar entre h y la media, y

z_i = el número de desviaciones estándar entre i y la media

Entonces, la desviación estándar geométrica es la exponencial de la pendiente p.

$$s_g = \exp\left[\frac{\ln\left(\frac{c_h}{c_i}\right)}{z_h - z_i}\right] \quad (13)$$

5.5.2 Cálculo de la media geométrica

Si graficamos una línea en forma semilogarítmica, podemos expresarla mediante la ecuación:

$$y = jk^x \quad (14)$$

Donde y = el valor de la ordenada,

x = el valor de la abscisa,

j = el valor del intercepto de y cuando $x=0$, y

k = el antilogaritmo de la pendiente de la línea.

Aplicando esos conceptos a la distribución lognormal, tenemos que:

$$c = m_g s_g^z \quad (15)$$

Donde z = el número de desviaciones estándar entre una frecuencia particular y la media.

La media aritmética puede ser usada en vez de la media geométrica sustituyendo y arreglando las ecuaciones, de tal manera que:

$$m_g = \frac{c}{s_g^z} \quad (16)$$

Tomando antilogaritmos,

$$\ln m_g = \ln c - z \ln s_g \quad (17)$$

5.5.3 Cálculo de la concentración anual máxima esperada

A partir de un análisis empírico (Environmental Protection Agency, 1975) para localizar la posición adecuada para graficar cada punto, pero sin incluir la media, se ha desarrollado la siguiente ecuación:

$$f = 100\% \frac{r-0.4}{n} \quad (18)$$

Donde f = la frecuencia a graficar, en porcentaje,

r = el orden (primero, segundo, tercero, etc.), y

n = el número de muestras.

Entonces, la posición para graficar para la concentración más alta de 1 hora en un año, sería:

$$f = 100\% \frac{1-0.4}{8760} \quad (19)$$

Se calcula entonces el número de desviaciones estándar que este valor está de la media. Una vez que se conoce dicho valor z , la concentración anual máxima puede ser calculada usando la ecuación 15.

Para cálculos muy precisos, puede usarse una ecuación completamente exacta, pero diversos casos de estudio han demostrado que usando la ecuación 18, sólo se tiene un error del 1% al cambiar de tiempo de promediación (1 día, 1 hora, 1 mes, etc.). Ya que esta precisión es suficiente para análisis de calidad del aire, la ecuación 18 se recomienda en todos los casos.

5.5.4 Uso de datos no continuos

Hasta ahora se ha explicado cómo aplicar el modelo usando datos de muestras continuas de aire. Los mismos resultados pueden ser obtenidos a partir de datos de muestras discontinuas. La exactitud de los resultados dependerá del número de muestras disponibles, comparado con el número de muestras que debieron existir de haber sido una medición continua.

La desviación estándar geométrica y la media geométrica pueden ser calculadas a partir de dos puntos cualesquiera. Para conjuntos de datos pequeños, se obtiene un mejor ajuste usando la media aritmética y el máximo observados.

Por ejemplo, asuma que se tomaron muestras de SO_2 de 24 horas cada tercer día durante un año. Ya que el muestreo cada tercer día permite que los días de la semana se muestreen de manera equitativa, este modelo daría datos completamente aleatorios. Si todas las muestras fueron colectadas y analizadas satisfactoriamente, tendríamos 121 muestras. Asumamos que se perdieron 12 muestras, dejando 109; y que la concentración máxima de 24 horas fue de 0.15 ppm; y la media aritmética de 0.05 ppm. La desviación estándar y la media geométrica pueden ser calculadas a partir de estos dos valores.

La posición de graficación para el máximo es determinada usando la ecuación 18.

La media aritmética puede ser usada en estos cálculos si combinamos las ecuaciones anteriores de manera correcta, resultando una ecuación cuadrática y resolviendo para $\ln s_g$.

$$\ln s_g = z - \left[z^2 - 2 \ln \left(\frac{c}{m} \right) \right]^{0.5} \quad (20)$$

Tomando antilogaritmos,

$$s_g = \exp \left\{ z - \left[z^2 - 2 \ln \left(\frac{c}{m} \right) \right]^{0.5} \right\} \quad (21)$$

Donde s_g = la desviación estándar geométrica,

z = el número de desviaciones estándar que el valor seleccionado se aleja de la media,

c = la concentración del valor seleccionado, y

m = la concentración media aritmética.

Así, la media geométrica puede ser calculada a partir de la ecuación 16 y la concentración anual máxima para 1 día o 24 horas, a partir de la ecuación 15.

Los métodos discutidos en esta sección presentan una técnica alternativa, especialmente adecuada para datos discontinuos, con la cual podemos calcular concentraciones máximas anuales para diferentes tiempos de promediación.

En resumen, el análisis de las gráficas resulta en un modelo general con las siguientes características:

- a) Las concentraciones están distribuidas de manera logarítmica para todos los tiempos de promediación.
- b) La concentración media es proporcional al tiempo de promediación elevado a un exponente.
- c) La concentración media aritmética es la misma para los diferentes tiempos de promediación.
- d) La concentración máxima es aproximadamente inversamente proporcional al tiempo de promediación elevado a un exponente para todos los tiempos de promediación menores a 1 mes.

6. ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como primer paso se generó una base de datos donde se reunieron todas las mediciones de los diversos parámetros y apoyado de otras herramientas de programación y estadística, se realizaron las siguientes actividades:

- a) Análisis de los datos de las variables meteorológicas (humedad relativa, presión atmosférica, temperatura, radiación solar y dirección e intensidad de viento).
- b) Series de tiempo de concentraciones promedio de los gases medidos (NO , NO_2 , NO_x , SO_2 , CO y O_3) en Tula, así como de los datos gravimétricos de partículas PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$, y de la composición química de la fracción $\text{PM}_{2.5}$ (Cl , NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , K^+ , Na^+ y metales pesados).
- c) Validación y aplicación de un modelo matemático-estadístico para relacionar mediciones de contaminantes con estándares de la calidad del aire.
- d) Análisis de correlaciones.
- e) Análisis de rosas de viento de contaminantes.

6.1 Meteorología

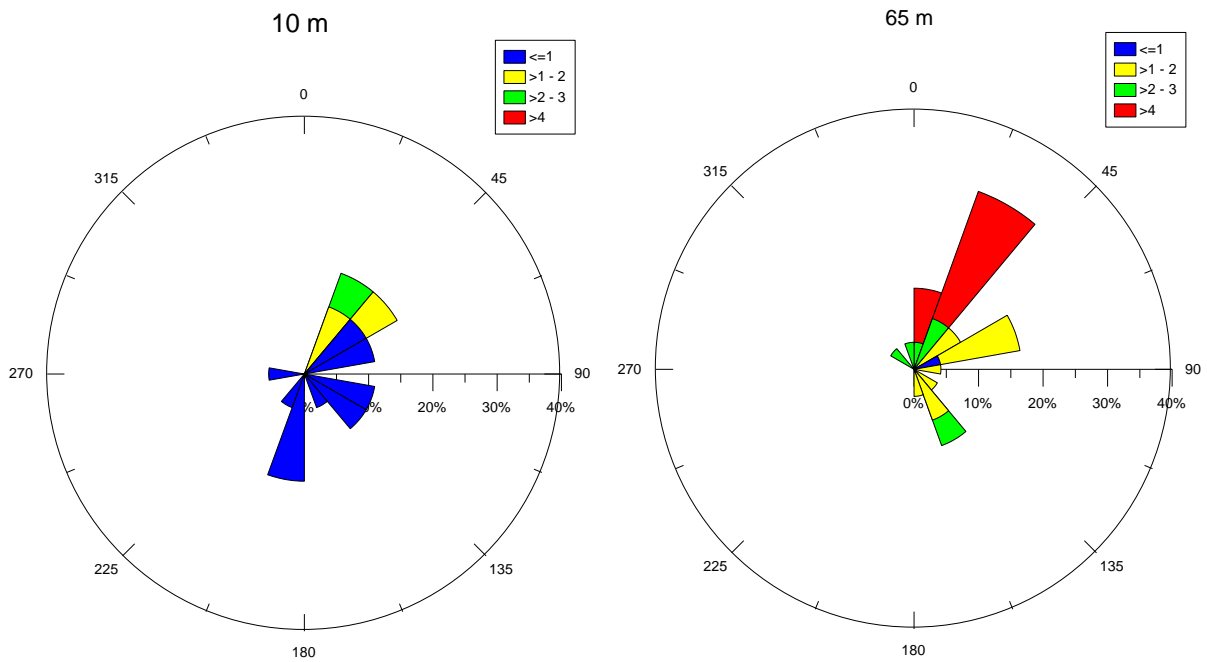
La información meteorológica, como se indica en el capítulo anterior, se registró en dos puntos, a 10 m de altura sobre el suelo en la UM-Tula y a 65 m de altura en la torre dentro de la termoeléctrica de la CFE.

6.1.2 Rosas de viento

El análisis de los datos de viento en Tula se realizó para los meses que abarcó el estudio, así como para los períodos que comprendieron las campañas de medición de partículas.

Las frecuencias de intensidad de viento para construir las rosas de viento se agruparon en los intervalos de <1 m/s, de 1 a 2 m/s, de 2 a 3 m/s y >4 m/s. Es necesario tener en cuenta que los vientos mayores a 4 m/s son los que principalmente pueden llegar a levantar las partículas PM_{10} del suelo y resuspenderlas (Lowry, 1975).

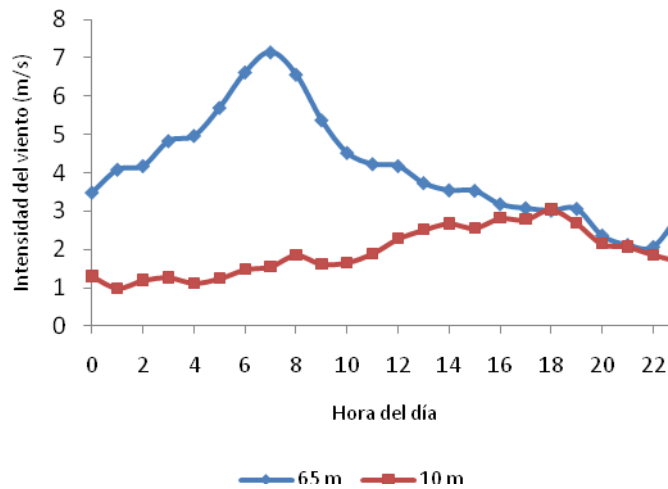
La figura 6.1 presenta las rosas de viento resultantes para el mes de abril de 2008 en los sitios UM y CFE.



Gráfica 6.1 Rosas de vientos para el mes de abril 2008.

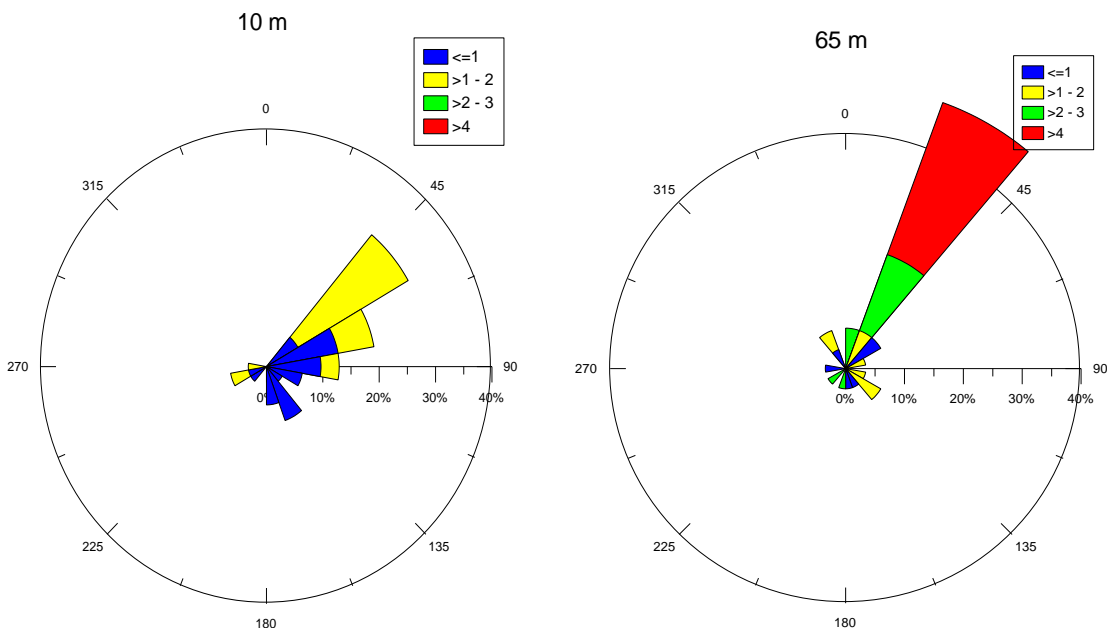
Puede apreciarse que durante el mes de abril, el viento proviene predominantemente del cuadrante NE, pero se observa en superficie que existe una componente del S y SE con vientos menores a 1 m/s. Los vientos más intensos (>4 m/s) provienen siempre del NE a 65 m de altura. Se observa, de igual manera, una mayor variación en la dirección del viento a 10 m de altura que a 65 m, esto probablemente debido a la orografía del terreno y obstáculos en superficie, mientras que en la torre de 65 m no existen este tipo de factores. Se observa también que en superficie, que aproximadamente el 80% de las mediciones están por debajo de 1 m/s y que sólo el 20% de las mediciones están entre 1 m/s y 3 m/s.

El perfil horario promedio del viento registrado a 65 m se muestra en la gráfica 6.2 e indica que el viento es más intenso entre la media noche y las 10 h. Alcanzando su máximo aproximadamente a las 7 h.



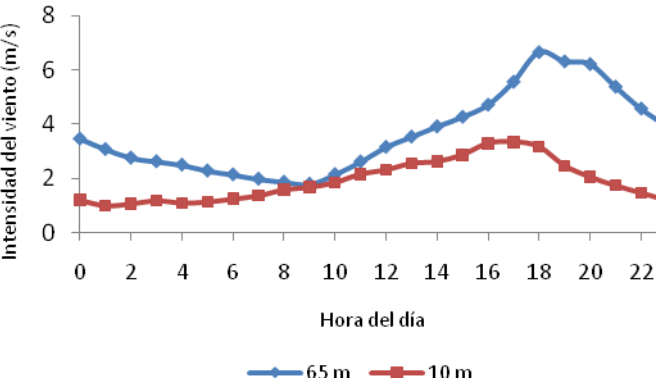
Gráfica 6.2 Promedio horario de la intensidad de viento durante el mes de abril, a 10 m y 65 m de altura.

Las rosas de viento para el mes de mayo se ilustran en la gráfica 6.4. De acuerdo a esta figura, en superficie, puede observarse que el viento proviene predominantemente del NE, con un 30% de las mediciones en este cuadrante. De ellas, aproximadamente el 80% se encuentran en el intervalo de 1 a 2 m/s. Se observa también una componente considerable del E y ENE. Por otro lado, en las mediciones a 65 m, se observa que un 50% de ellas son del NE y NNE, y aproximadamente un 75% de estas superan los 4 m/s. Todas las demás componentes son mucho menores y con velocidad <1 m/s.



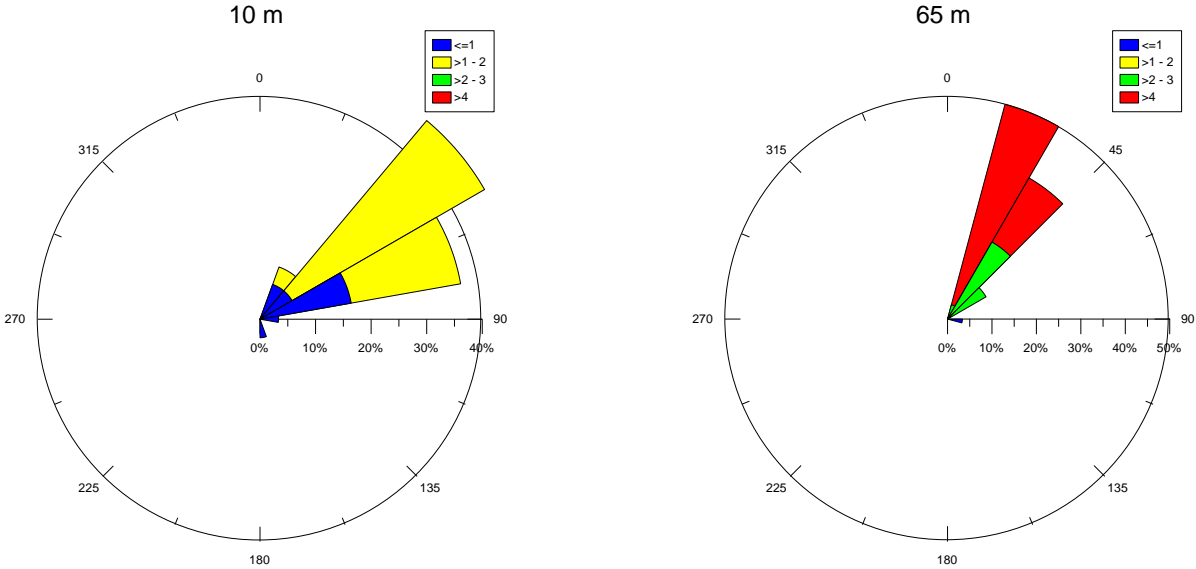
Gráfica 6.3 Rosas de vientos para el mes de mayo 2008.

Durante el mes de mayo, el viento es más intenso por la tarde, se observa que empieza a aumentar a partir de las 9 h, y llega a su máximo aproximadamente a las 19:00 h, alcanza una intensidad máxima de 6.6 m/s, con lo cual se espera una muy buena turbulencia para que las plumas de las chimeneas sean dispersadas.



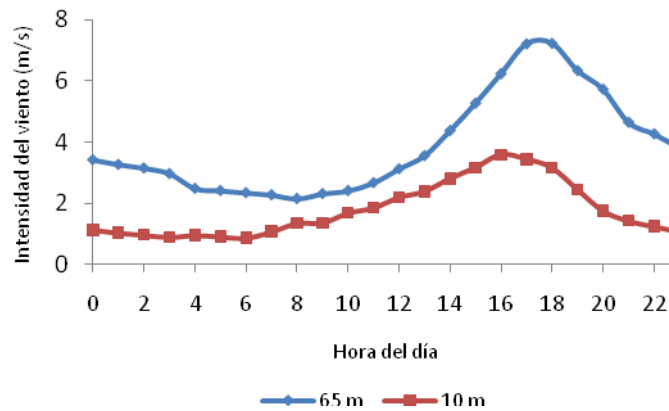
Gráfica 6.4 Promedio horario de la intensidad de viento durante el mes de mayo, a 10 m y 65 m de altura.

En el mes de junio, el patrón de viento muestra una dirección predominante del NE y NNE. Casi el total de las mediciones se ubica en este cuadrante, tanto en la Unidad Móvil de Tula (UMT) como en la torre de la CFE. Puede observarse que a 65 m, aproximadamente el 90% de las mediciones rebasaron los 4 m/s, por lo que junio es de los meses que presentaron mayor intensidad en el viento.



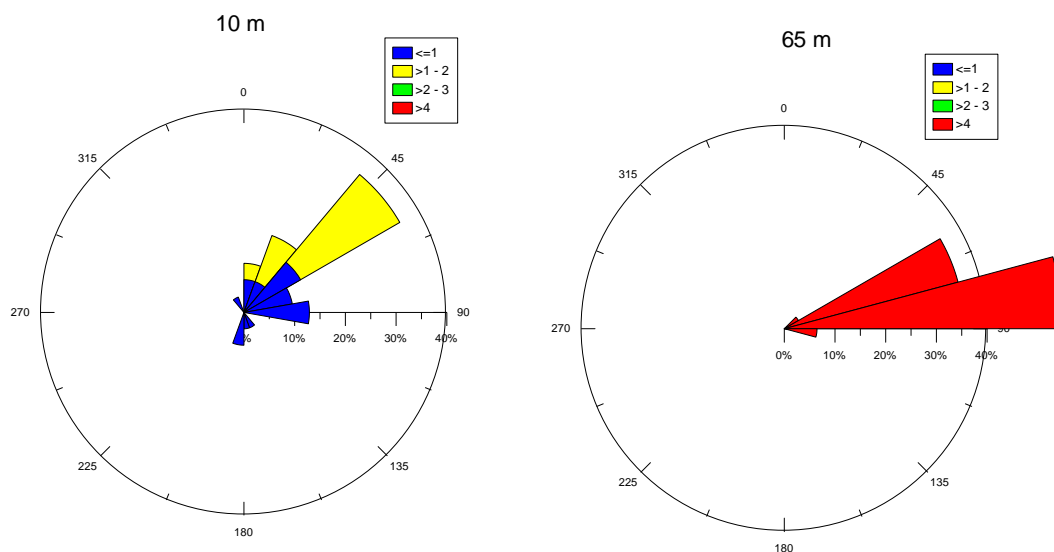
Gráfica 6.5 Rosas de viento para el mes de Junio del 2008.

La gráfica 6.7 indica que el patrón de viento horario para el mes de Junio es similar a mayo, con mayor intensidad en horas de la tarde y noche, entre las 14:00 h y las 21:00 h; teniendo un máximo de 7 m/s a las 18:00 h.



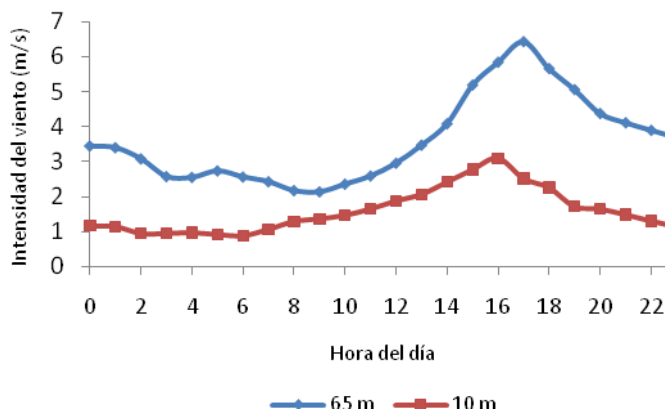
Gráfica 6.6 Promedio horario de la intensidad del viento para el mes de junio, a 10 m y 65 m de altura.

En el mes de julio se observa un patrón de viento muy constante a 65 m de altura, donde casi todas las mediciones presentan una componente muy marcada del E y ENE, también es un mes con vientos muy intensos que en su mayoría rebasan los 4 m/s, con lo cual se espera mayor turbulencia que favorezca la dispersión de las plumas de contaminantes. Se observa un patrón de viento más parecido a mayo y junio. A 10 m, en la UM, la dirección predominante es del NE, con casi 50% de las mediciones de esta dirección.



Gráfica 6.7 Rosas de viento para el mes de julio del 2008.

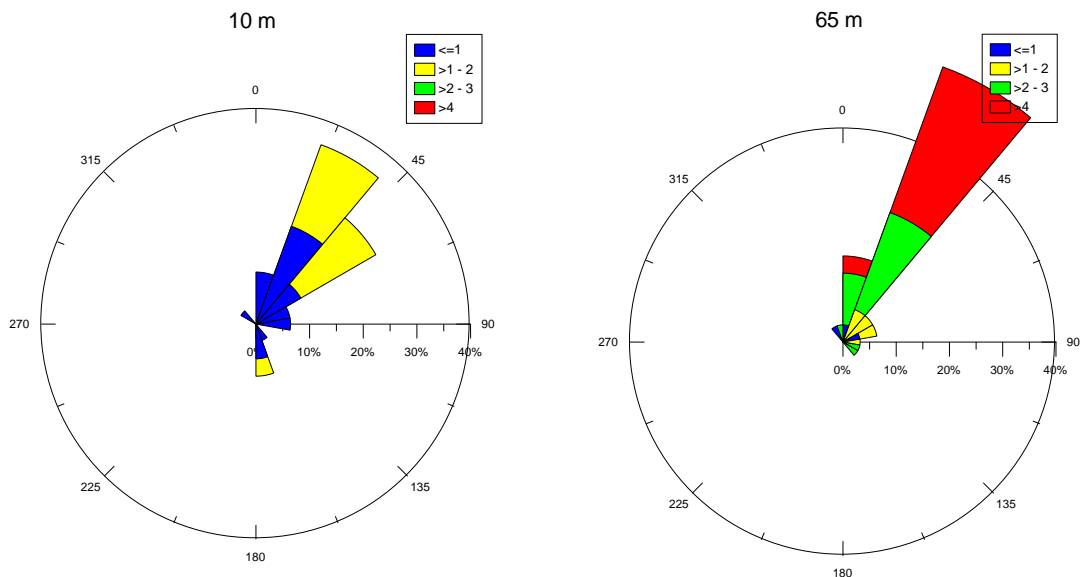
A 65 m, e la noche y mañana se mantiene en valores entre 2 y 3.5 m/s, pero a partir del medio día se intensifica, alcanzando un valor máximo de 6.4 m/s a las 17:00 h.



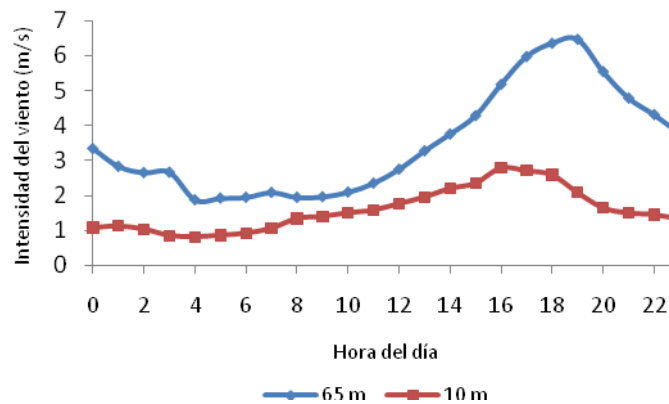
Gráfica 6.8 Promedio horario de la intensidad del viento para el mes de julio, a 10 m y 65 m de altura.

En la gráfica 6.10 para el mes de agosto, se observa que hay una mayor similitud en el patrón de viento en la UM- Tula y la torre de 65 metros dentro de la termoeléctrica. La componente principal proviene del N y NE, en la UM aproximadamente 65% de las mediciones se encuentran en estas direcciones y la mayor parte de ellas presentaron intervalos de intensidad de 1 a 2 m/s. En la torre, a 65 m de altura, se observa un patrón similar, pero la intensidad es mayor, con aproximadamente 60% de las mediciones superando los 4 m/s. En la UM se observa una pequeña componente del SSE, pero que representa menos del 10% de las mediciones.

Durante el mes de agosto, el viento es más intenso en la tarde y noche, alcanzando su valor máximo de 6.45 m/s a las 19:00 h, y manteniendo valores por encima de 4 m/s entre las 14:00 y las 24:00 h. Esto indica que por la noche se podría tener la mayor dispersión de contaminantes en altura.

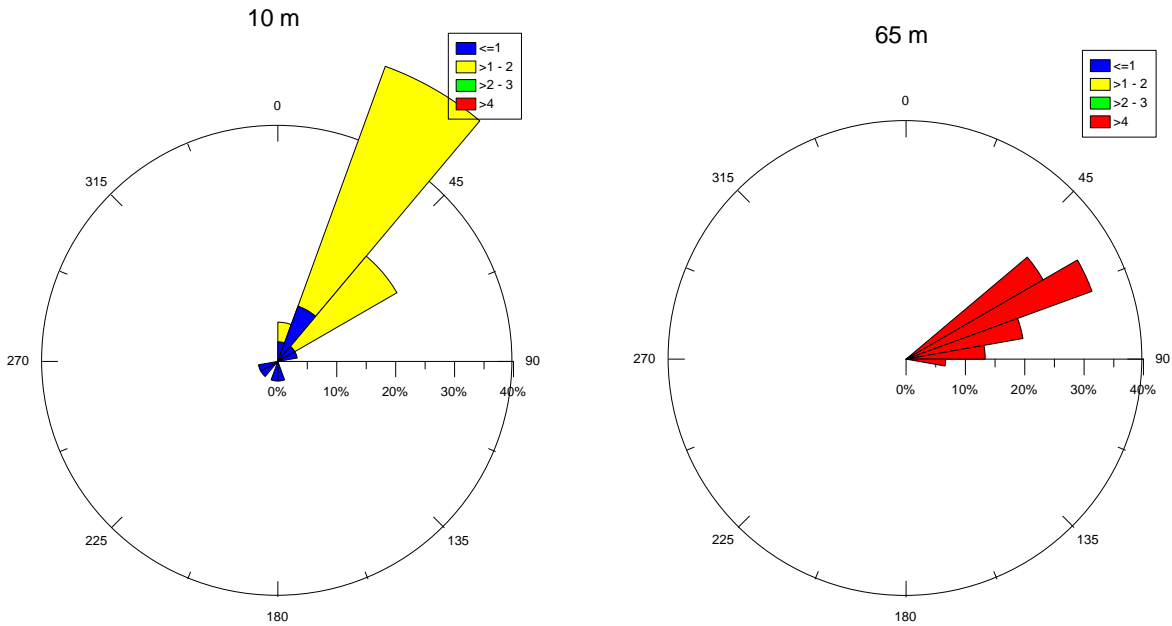


Gráfica 6.9 Rosas de viento para el mes de agosto del 2008.

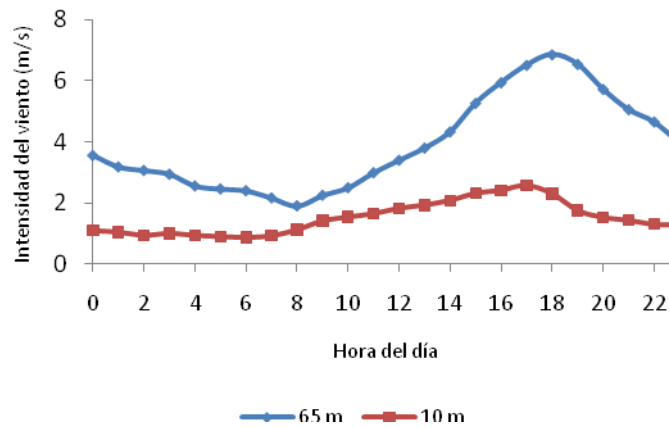


Gráfica 6.10 Promedio horario de la intensidad del viento para agosto, a 10 m y 65 m de altura.

Para el mes de septiembre se presenta un patrón caracterizado por vientos exclusivamente del NE y ENE, el total de las mediciones se ubican en estos cuadrantes. Similar a los meses anteriores, en la UM- Tula se registraron mediciones con una intensidad entre 1 m/s y 2 m/s y en la torre de 65 m todas superaron los 4 m/s, con lo cual podría esperarse que sea un mes con resuspensión de partículas PM_{10} . La intensidad de viento mayor se registra de igual manera por la tarde y noche entre las 14:00 y las 24:00, con vientos superiores a los 4 m/s. El máximo se ubica a las 19:00, con una media de 6.8 m/s.



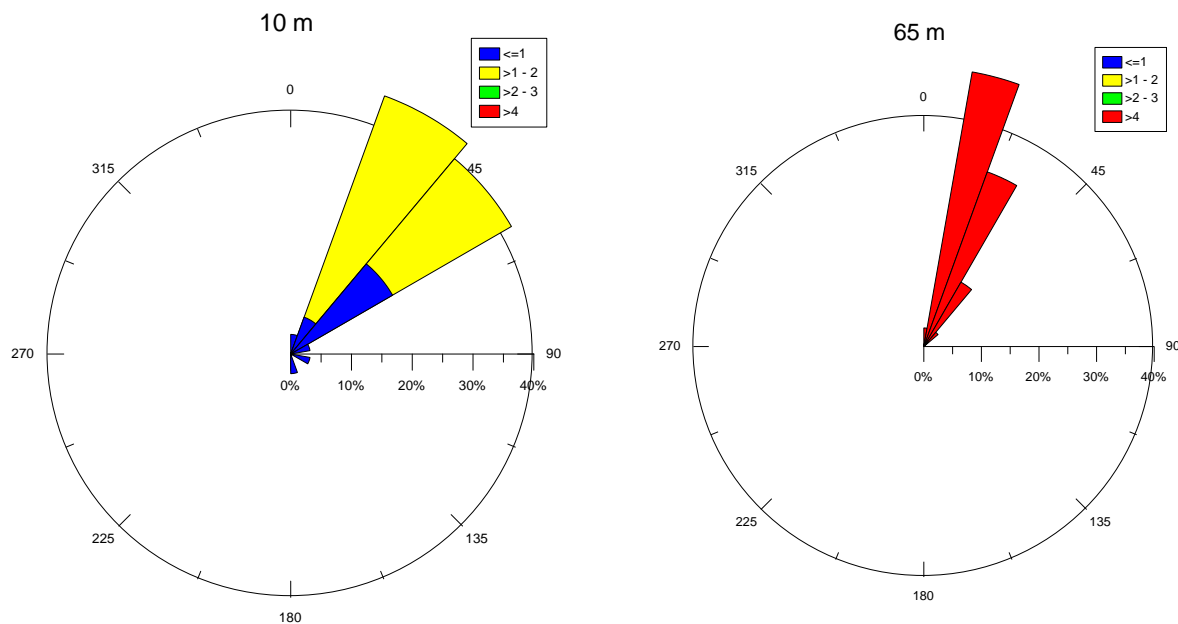
Gráfica 6.11 Rosas de viento para el mes de septiembre del 2008.



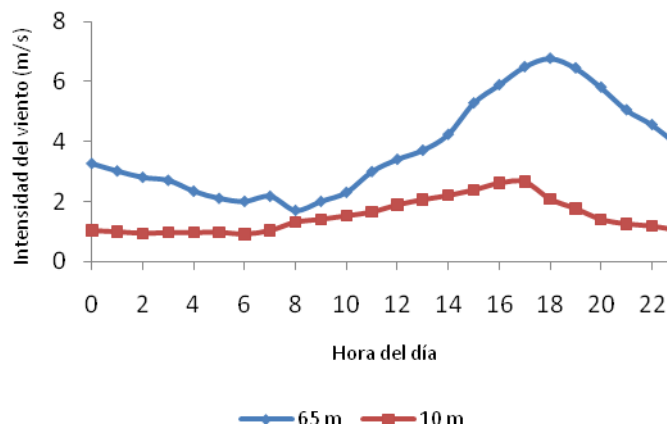
Gráfica 6.12 Promedio horario de la intensidad del viento para el mes de septiembre, a 10 m y 65 m de altura.

En el mes de octubre se registraron vientos exclusivamente del N y NE. En la UM-Tula aproximadamente el 80% de las mediciones se encuentran en el intervalo de 1 m/s a 2 m/s, y provienen del NE. A 65 m de altura, como es de esperarse, la intensidad promedio rebasa los 4 m/s en todas las mediciones, siendo la dirección predominante el NNE.

Nuevamente el promedio horario de la intensidad del viento es mayor por la tarde, entre las 14:00 h y las 19:00 h. Alcanzando el máximo de intensidad a las 17:00 h.



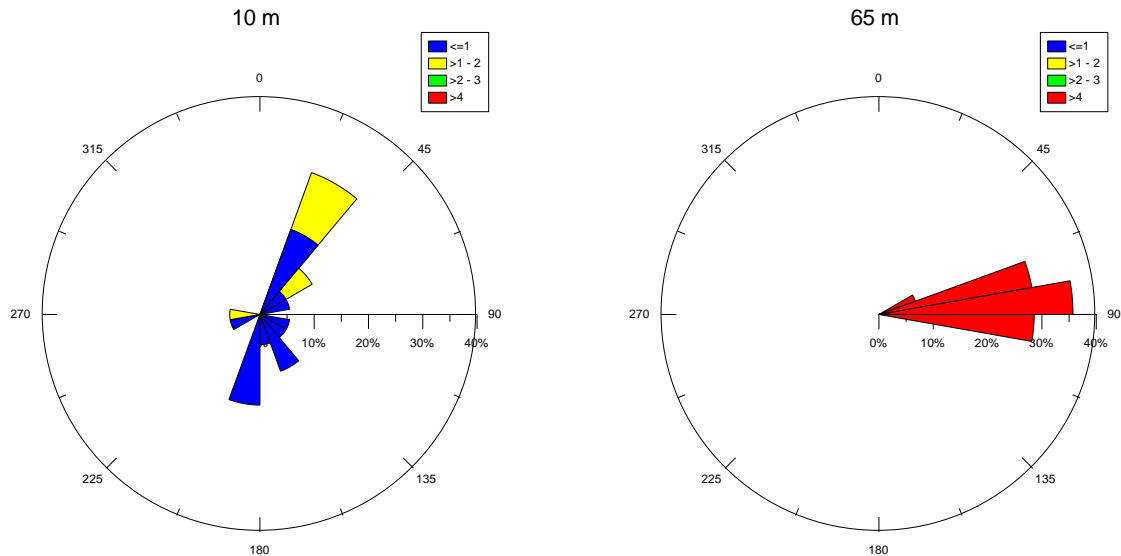
Gráfica 6.13 Rosas de viento para el mes de octubre del 2008.



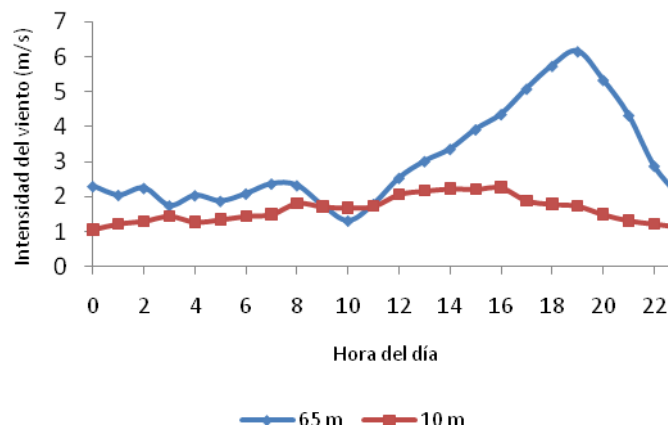
Gráfica 6.14 Promedio horario de la intensidad del viento para el mes de octubre, a 10 m y 65 m de altura.

Durante noviembre del 2008 se registraron en la UM-Tula vientos variables del NNE, NE, SE. Aproximadamente 30% de las mediciones provienen del NNE, de éstas, la mitad se encuentran en el intervalo de 1 m/s a 2 m/s y el otro 50% >1 m/s. Se observan componentes importantes del SSW y SSE, que corresponden al 15% y 10% de las mediciones respectivamente. También se observan componentes pequeñas con frecuencias menores al 5%, provenientes del oeste. Las mediciones a 65 m de altura registraron un patrón restringido, siendo la dirección predominante el E, con 40% de las mediciones en este cuadrante, pero también con componentes del ENE y ESE con una frecuencia aproximada

del 30% cada una. El promedio horario de viento durante este mes muestra un comportamiento estable por la madrugada y mañana, con vientos de aproximadamente 2 m/s. Los vientos más intensos (superiores a 4 m/s) se presentaron entre las 15:00 h y las 21:00 h, registrándose un máximo de 6.1 m/s a las 19:00 h.



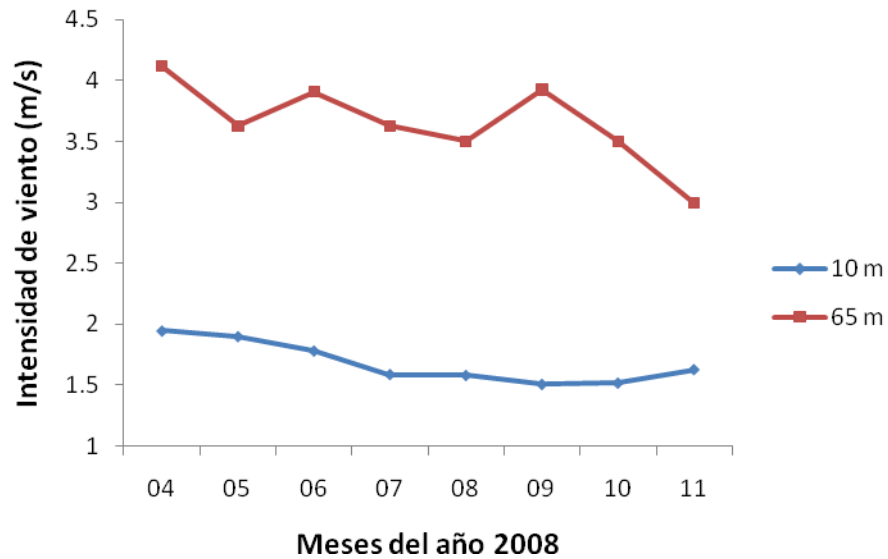
Gráfica 6.15 Rosas de viento para el mes de noviembre del 2008.



Gráfica 6.16 Promedio horario de la Intensidad del viento para el mes de noviembre del 2008.

La gráfica 6.17 muestra la serie de tiempo anual de la intensidad de viento promedio en la torre de 65 m y a 10 m en la unidad móvil de Tula, se puede observar que el viento tiene un promedio de intensidad de entre 3 y 4.2 m/s en la torre y que abril, junio y septiembre fueron los meses con vientos más intensos, mientras que en noviembre se presentó el mínimo de esta variable meteorológica. En la estación meteorológica en superficie, se

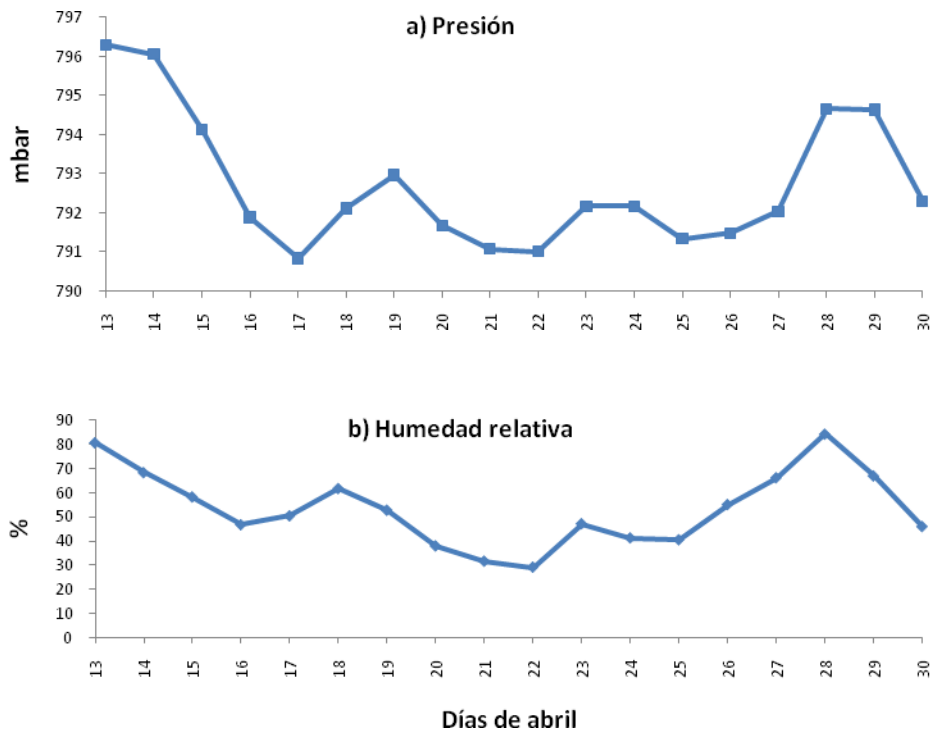
observa que el promedio de la intensidad del viento es mucho más constante, entre 1.5 m/s y 2 m/s, con lo cual se prueba la influencia de obstáculos a nivel superficie y de la topografía del terreno.



Gráfica 6.17 Promedio mensual de la intensidad del viento medida desde la torre de 65 m y a 10 m sobre la unidad móvil en Tula.

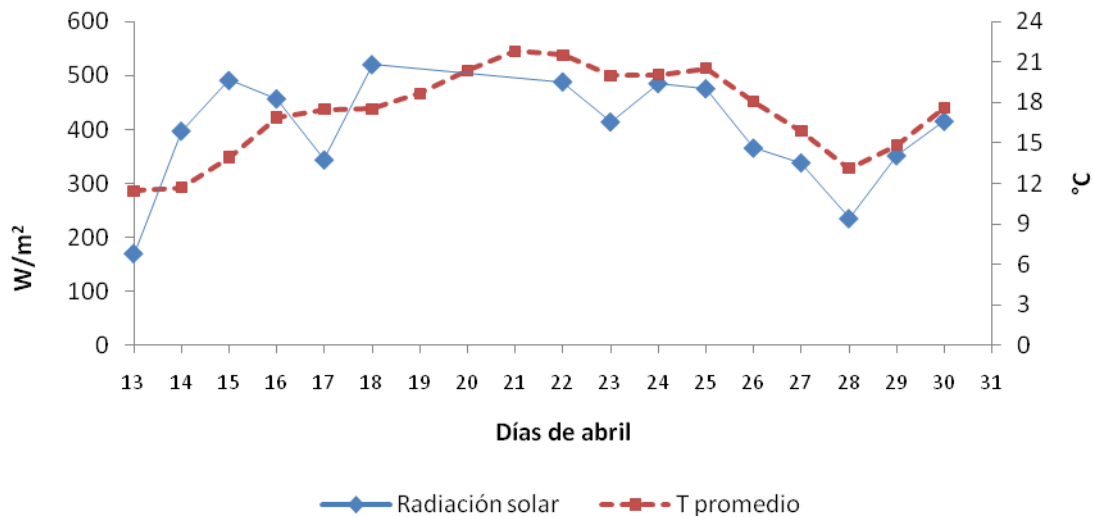
6.1.3 Temperatura, presión y humedad relativa.

Las series de tiempo de la gráfica 6.18 muestran el patrón promedio por día de la presión y humedad relativa registradas del 14 al 30 de abril de 2009. Se observa que la humedad relativa es más alta los días 13, 18 y del 26 al 29 y que se presenta una aparente asociación con la presión atmosférica, lo cual podría deberse a la entrada de masas de aire frío. El aumento de la humedad relativa, sin llegar a lluvias fuertes, puede generar un incremento en las reacciones en fase húmeda y propiciar la formación de partículas. Entre los días 19 y 23 se presenta el periodo con menor humedad relativa.



Gráfica 6.18 Series de tiempo de abril del 2008 para las variables meteorológicas presión y HR.

Las variables de temperatura y radiación solar están relacionadas de manera directa como se puede apreciar en la gráfica 6.19. Ambas siguen un ciclo diario que presenta sus máximos durante el día y los mínimos por la noche, y en las gráficas siguientes sólo se muestra un valor promedio diario de las horas de luz para cada variable, con el fin de observar únicamente qué días son más calientes y cuáles más fríos y poder observar la tendencia o variación mensual.

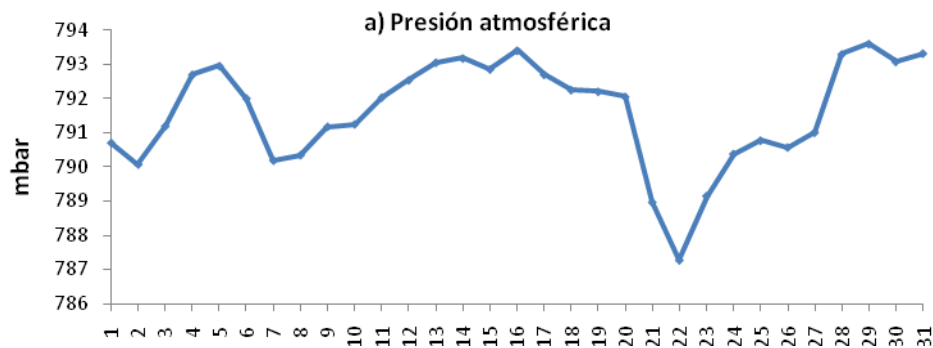


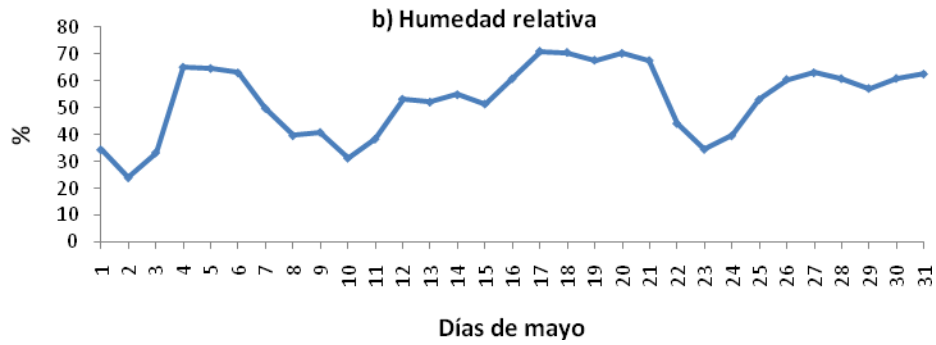
Gráfica 6.19. Series de tiempo de abril del 2008 para la temperatura promedio y radiación solar.

Para el mes de abril, la temperatura promedio osciló entre los 11°C (mínimo) y los 21°C (máximo), presentando estos valores los días 13 y 22 respectivamente. La radiación solar presenta un ciclo similar al de la temperatura, con el máximo en el día y el mínimo en la noche.

La radiación solar es un factor fundamental en la contaminación atmosférica pues se correlaciona de manera directa con la formación de ozono.

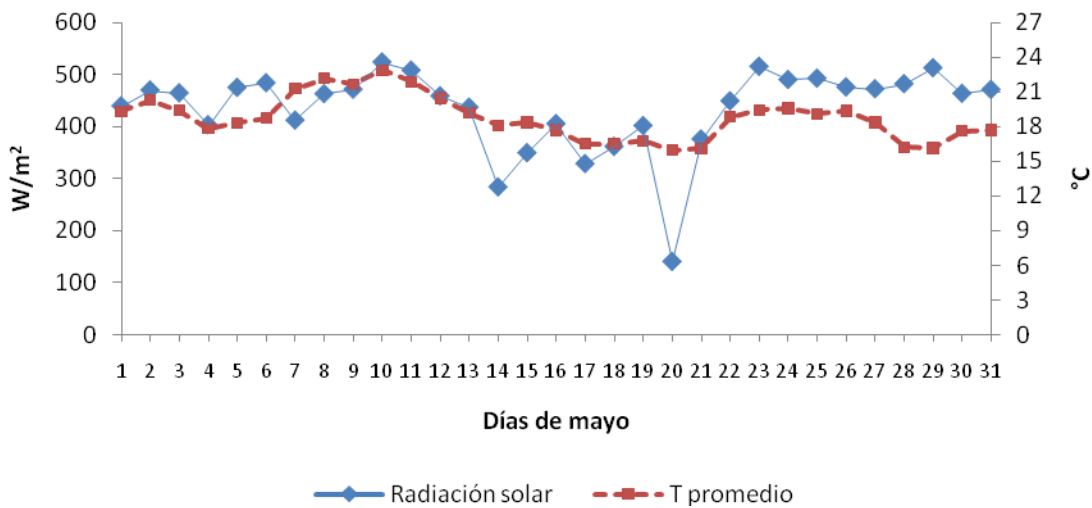
En mayo, la humedad relativa es baja para los primeros días (1-3), pero presenta valores máximos en los periodos de los días 4 al 7, del 17 al 21 y se incrementa de nuevo a partir del día 25. Alcanza su valor promedio máximo de 70% el día 17.





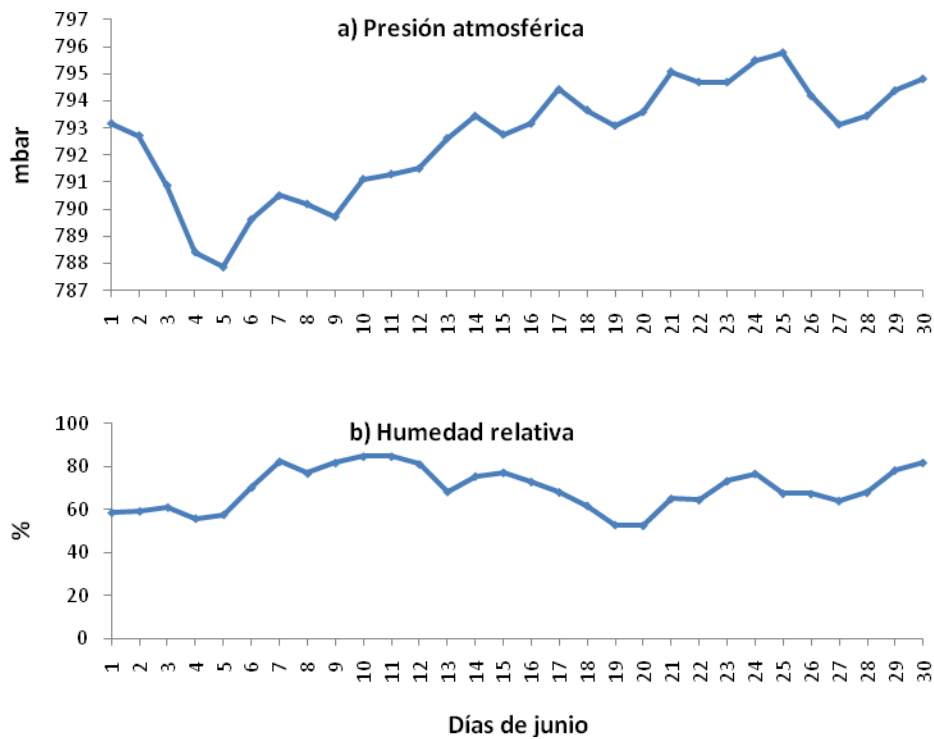
Gráfica 6.20 Series de tiempo de mayo del 2008 para las variables meteorológicas de presión y HR.

La temperatura promedio en mayo alcanzó su máximo el día 10, con 22°C. El mínimo se ubica en el día 20 con 15°C. Se observa claramente la relación con la radiación solar, cuyos máximos y mínimos corresponden con los de temperatura.

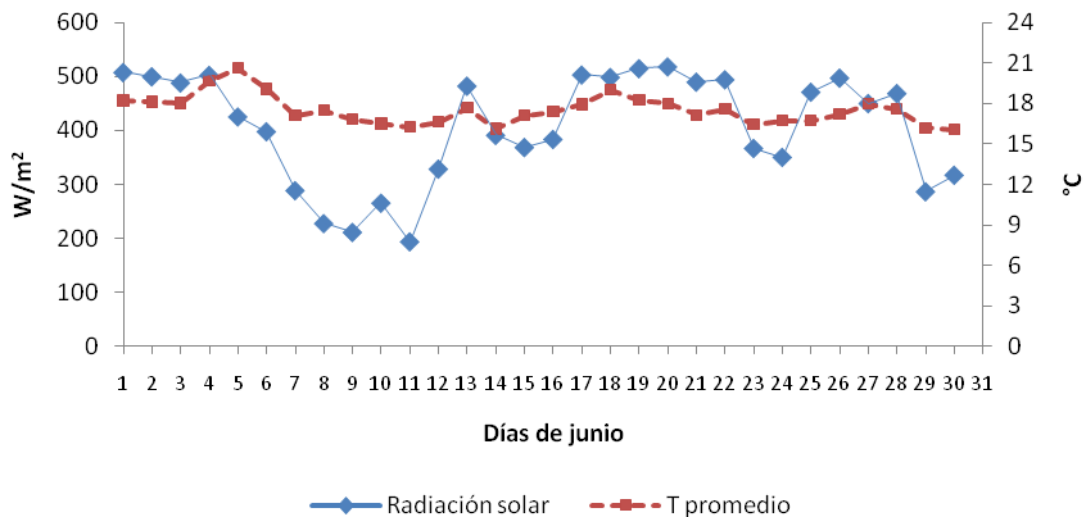


Gráfica 6.21 Series de tiempo de mayo del 2008 para la temperatura promedio y radiación solar.

En junio, se observa que la humedad relativa aumenta con respecto al mes de mayo, manteniéndose en valores entre 50% y 80%. Se registraron valores máximos cercanos a 80% de los días 7 al 12 y disminuye a partir de ese punto, alcanzando su mínimo el día 20.

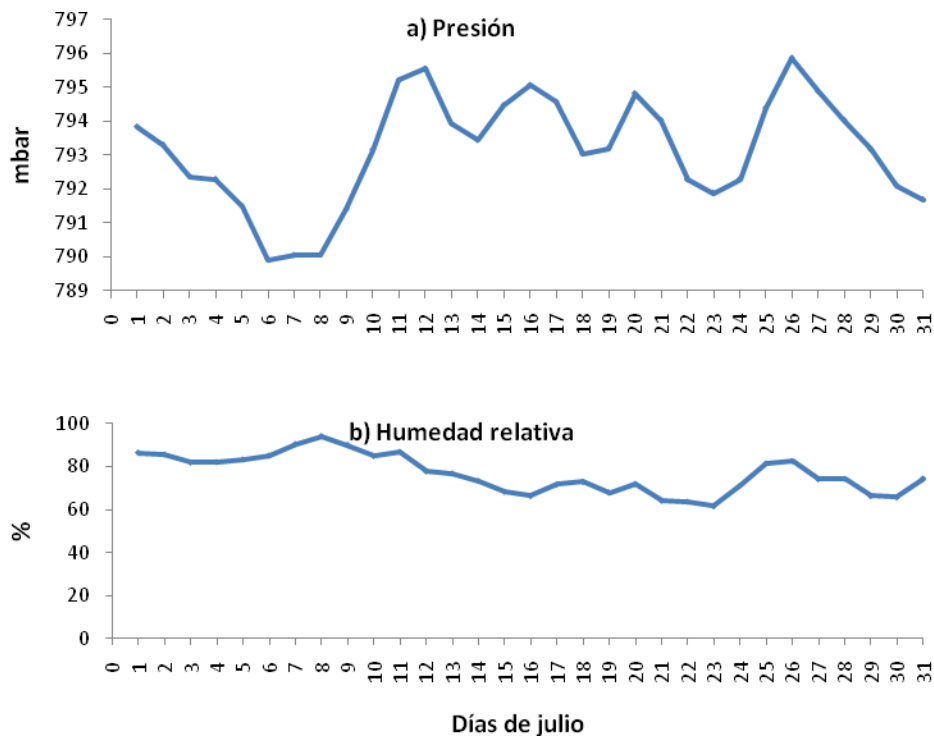


Gráfica 6.22. Series de tiempo de junio del 2008 para las variables meteorológicas de presión y HR. La temperatura promedio para el mes de junio se ubicó entre los 16 y 20 °C, alcanzando el máximo el día 5, con un valor de 20.6 °C y el mínimo el día 14 con 16 °C.

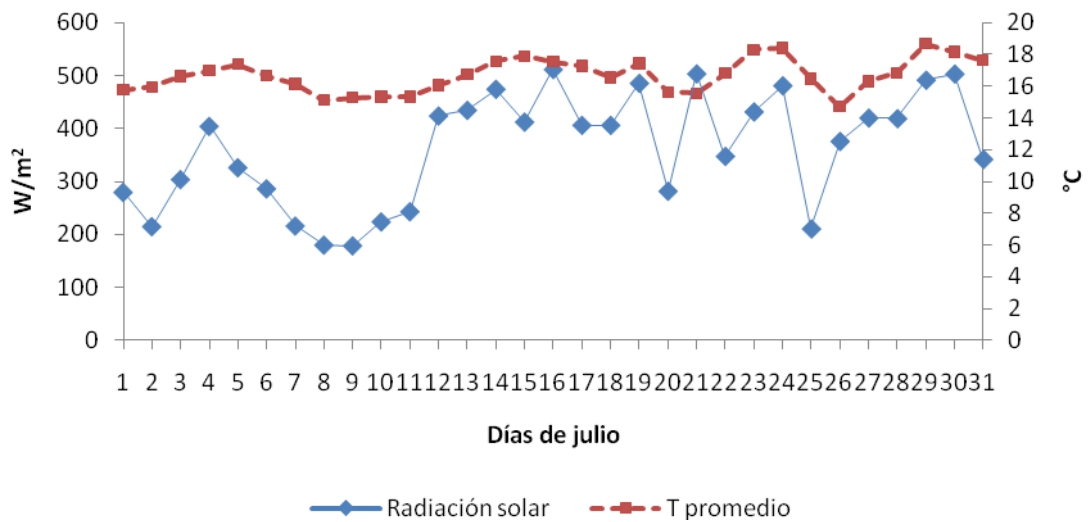


Gráfica 6.23 Series de tiempo de junio del 2008 para la temperatura promedio y radiación solar.

Para el mes de julio se registraron valores promedio de humedad relativa entre 61 y 90%.

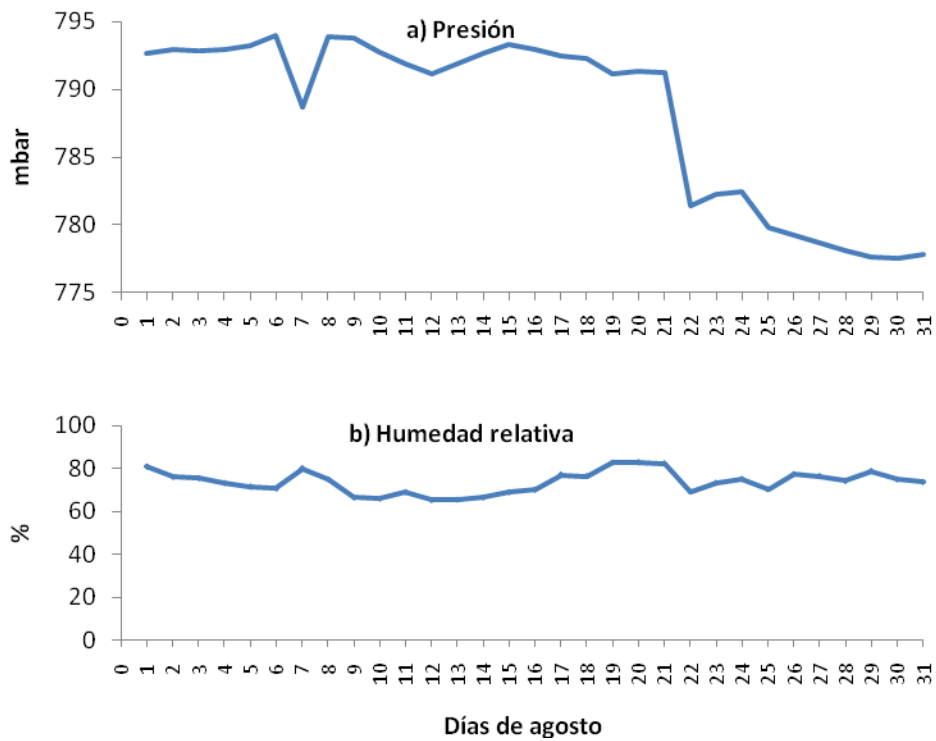


Gráfica 6.24 Series de tiempo de julio del 2008 para las variables meteorológicas de presión y HR.

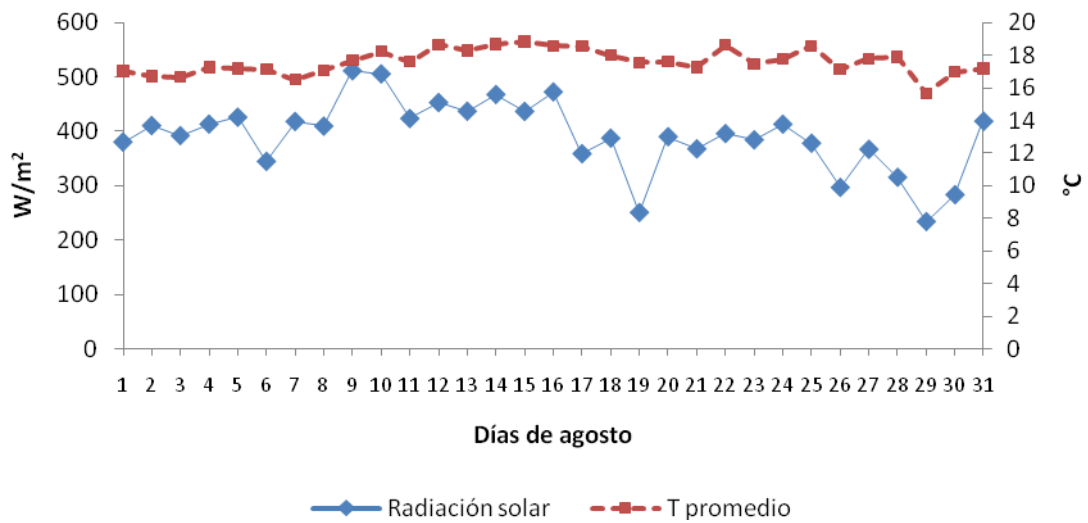


Gráfica 6.25 Series de tiempo de julio del 2008 para la temperatura promedio y radiación solar.

Durante el mes de agosto, se observan valores altos de humedad relativa y bajas de presión característicos de esta época del año, en donde se registra precipitación.



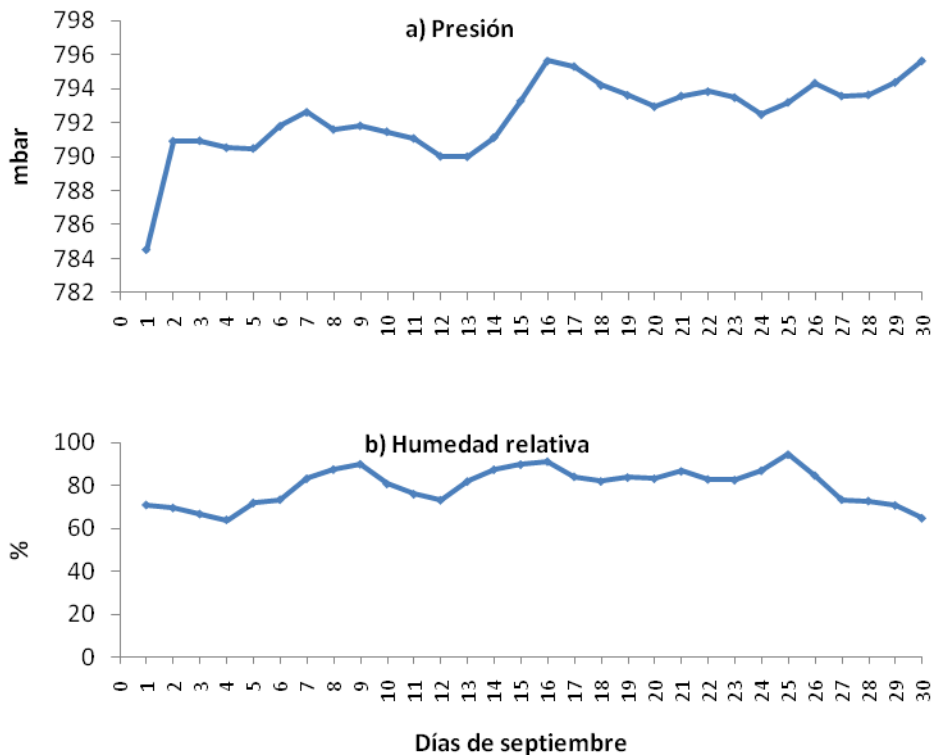
Gráfica 6.26 Series de tiempo de agosto del 2008 para las variables meteorológicas de presión y HR.



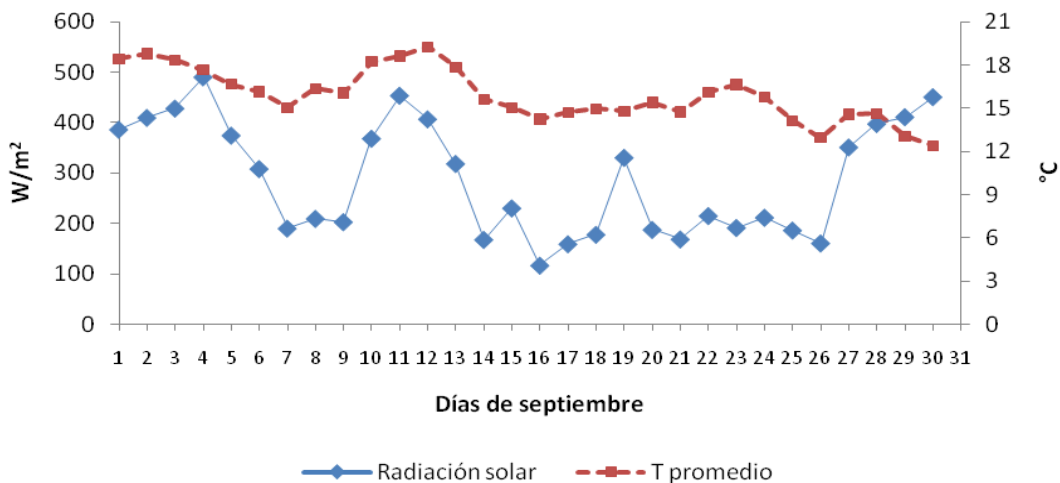
Gráfica 6.27 Series de tiempo de agosto del 2008 para la temperatura promedio y radiación solar.

Durante el mes de agosto se registró una temperatura promedio entre 15 y 17.5 °C. Teniendo dicho valor máximo el día 19.

Septiembre se caracterizó por ser el mes con mayor precipitación, por tal motivo, se observa que la humedad relativa promedio alcanza sus valores máximos. De igual manera se registra un descenso en la temperatura en comparación con los meses de julio y agosto, donde la temperatura promedio oscila entre los 18 y 14°C.

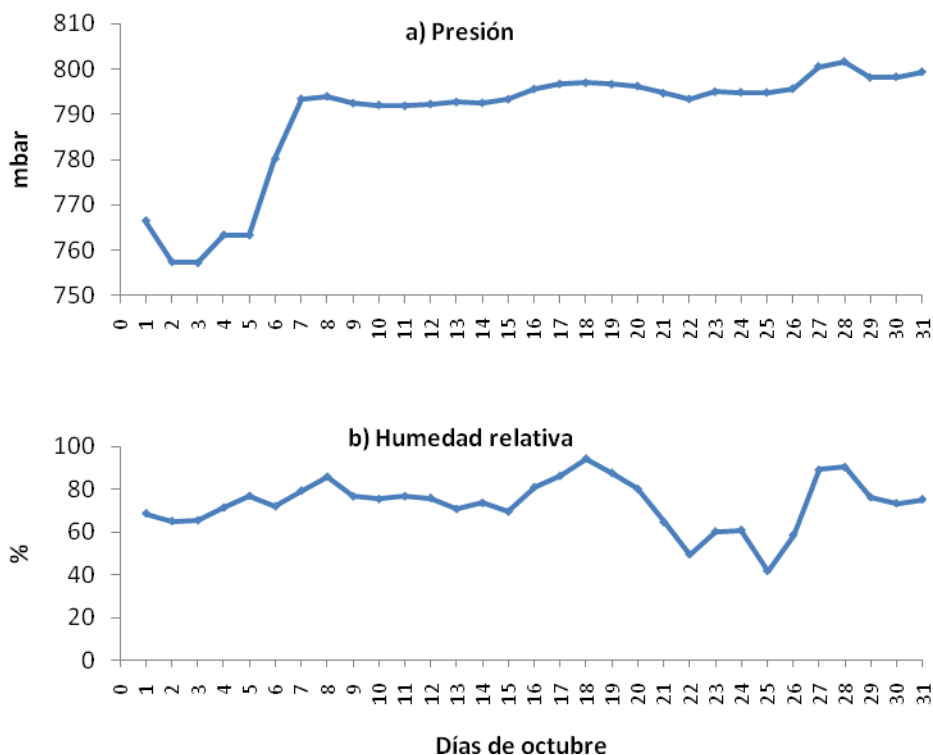


Gráfica 6.28 Series de tiempo de septiembre del 2008 para las variables meteorológicas de presión y HR.

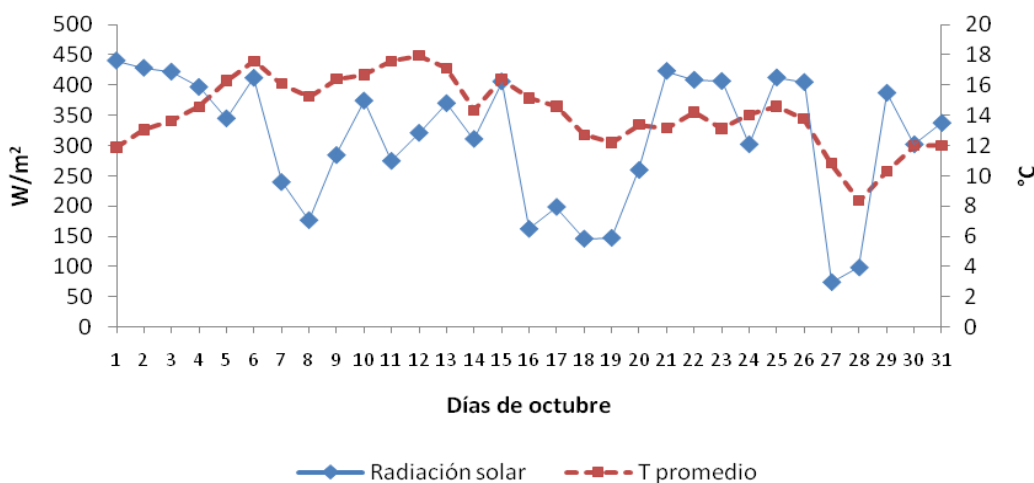


Gráfica 6.29 Series de tiempo de septiembre del 2008 para la temperatura promedio y radiación solar.

En el mes de octubre, se observa un descenso de la humedad relativa promedio y a su vez un aumento en la presión atmosférica. El valor promedio máximo para HR se ubica en 86%, mientras que para la P promedio se tiene 800 mbar. Esto marca el fin de la temporada de lluvia, que se caracterizaba por permitir una tasa mayor de deposición húmeda de partículas y gases atmosféricos.

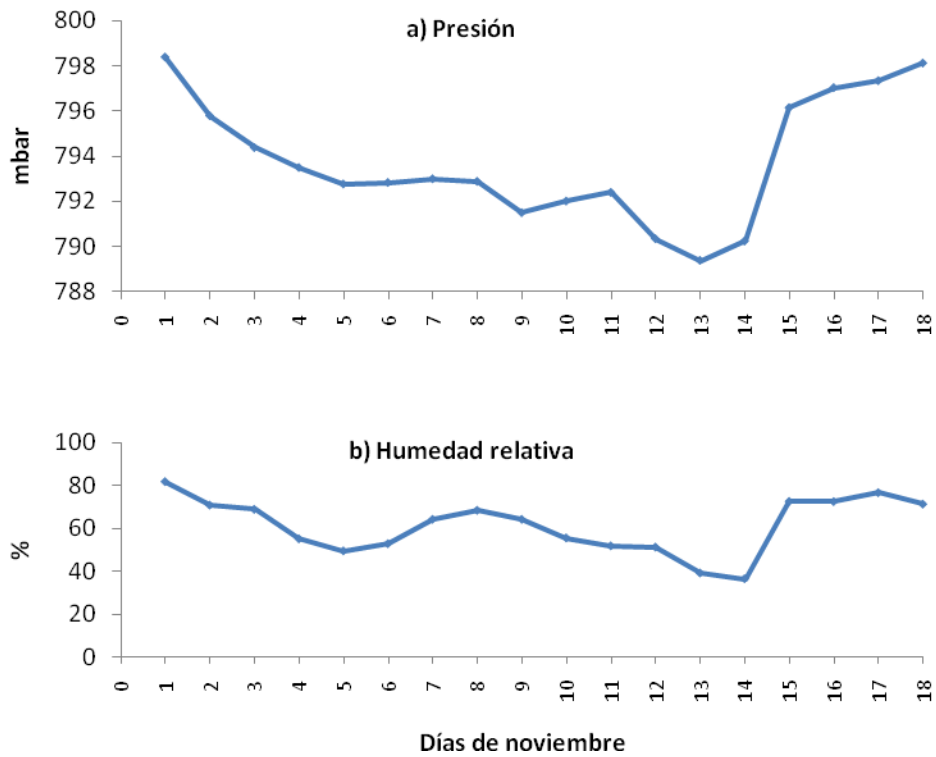


Gráfica 6.30 Series de tiempo de octubre del 2008 para las variables meteorológicas de presión y HR.

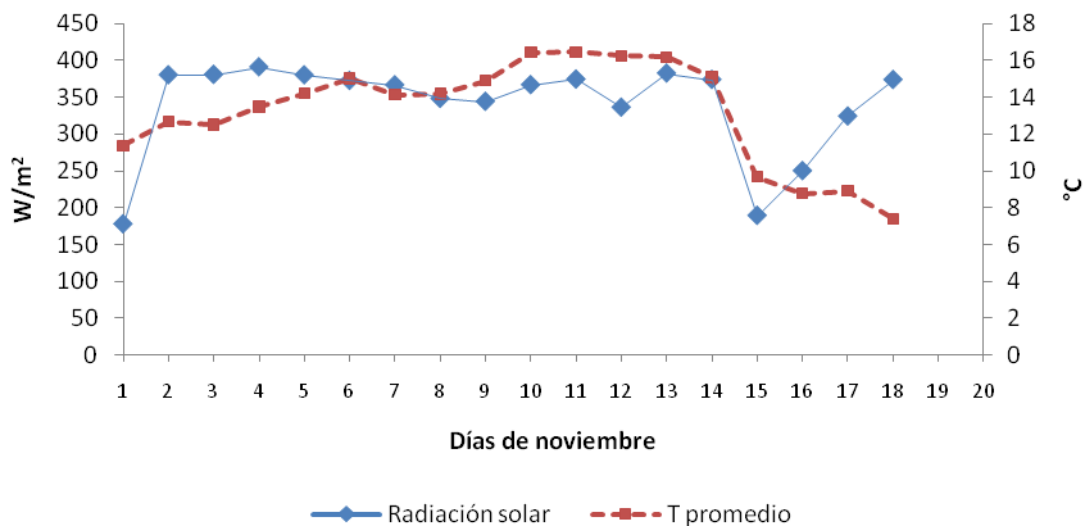


Gráfica 6.31 Series de tiempo de octubre del 2008 para la temperatura promedio y radiación solar.

En noviembre se observa que la humedad relativa disminuye al igual que la presión. Se presenta una temporada de secas, donde al no haber precipitación, los episodios de contaminación son más fuertes, debido a la escasa remoción de estos de la atmósfera.



Gráfica 6.32 Series de tiempo de noviembre del 2008 para las variables meteorológicas de presión y HR.



Gráfica 6.33 Series de tiempo de noviembre para la temperatura promedio y radiación solar.

6.2 Gases

Del mes de abril a noviembre, en la unidad móvil de la UNAM en Tula se midieron los gases SO_2 , NO_x , NO , NO_2 , O_3 , y CO en valores promedio de 5 minutos. Del total de 63073 posibles registros (valores medios de 5 minutos) se logró el siguiente porcentaje de captura para cada parámetro: ozono 98.47%, NO 83.42%, NO_2 83.42 %, NO_x 83.42 %, SO_2 98.96 % y CO 98.39 %.

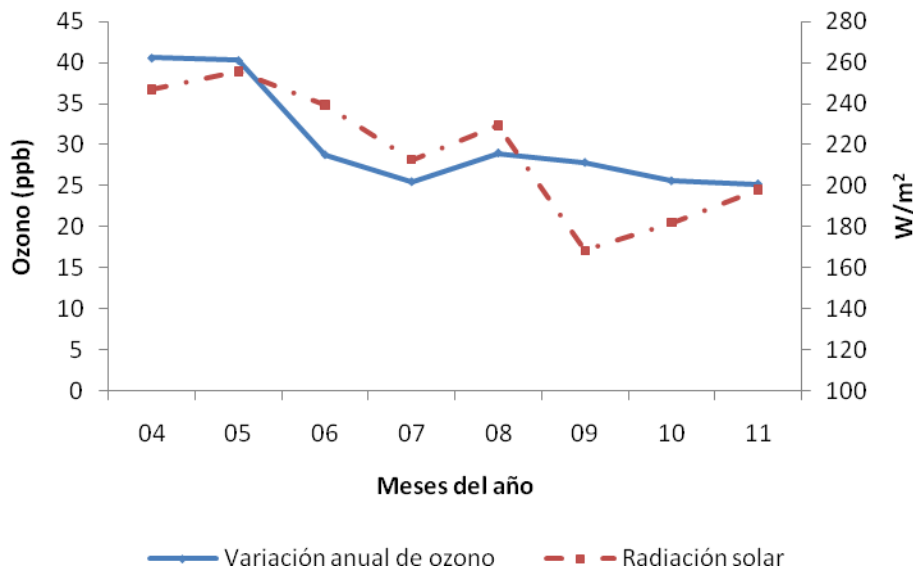
A continuación se presentan las series de tiempo, estadística básica en una escala de tiempo mensual, diurna y horaria, rosas de contaminantes, así como la aplicación de un modelo matemático para el análisis de frecuencias y cálculo de la concentración máxima esperada a diferentes tiempos promedio para casa gas medido.

Se realizó también una comparación con los estándares actuales para los contaminantes criterios de la OMS, EPA y las normas mexicanas vigentes.

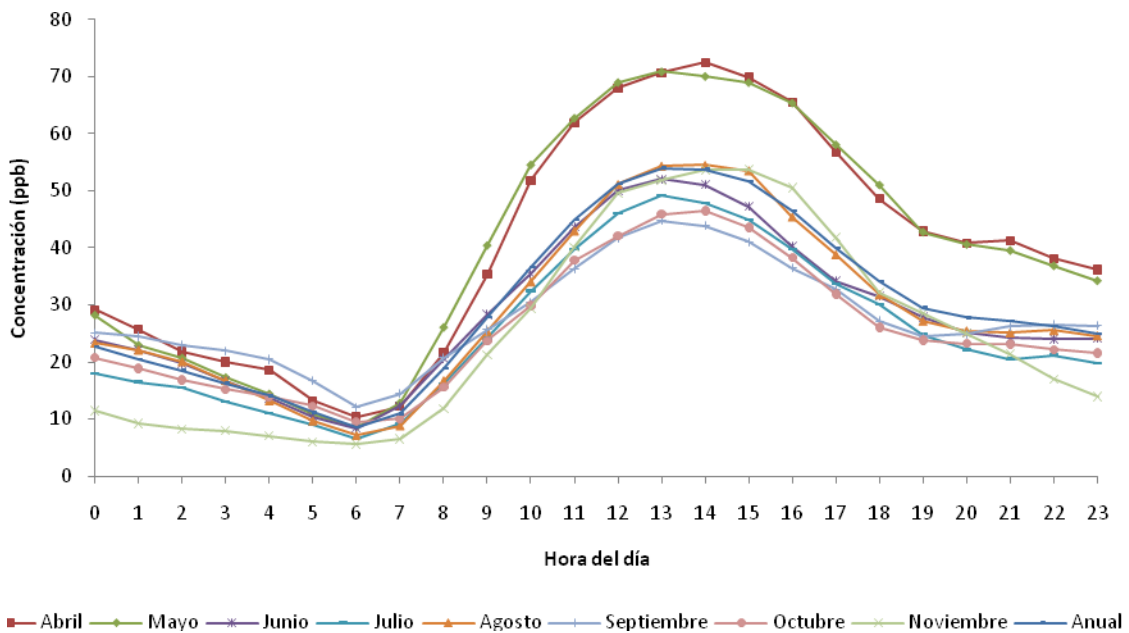
6.2.1 Series de tiempo

6.2.1.1 Ozono

En la gráfica 6.33 se observa la variación mensual promedio de ozono durante el año 2008. Los meses con mayor concentración corresponden a abril y mayo, con 40 ppb aproximadamente. El mes con la menor concentración de ozono es julio, con un promedio mensual de 25.4 ppm. Se graficó también la radiación solar global promedio para cada mes con el fin de observar la relación con el ozono. Puede verse que entre abril y agosto, la correlación es muy buena y estas dos variables siguen la misma tendencia. En cambio, entre septiembre y noviembre esta relación no es tan clara, lo cual podría deberse a que las masas de aire que llegaron a Tula pudieron haber provenido de una región pobre en emisiones de sus precursores, de tal forma que no hubo una producción suficiente de ozono o bien, que había tal cantidad de NO que mucho del ozono se pudo haber destruido. Además, de acuerdo a la cinética las reacciones de formación de ozono dependen de la temperatura: si ésta baja, la velocidad de reacción disminuye.



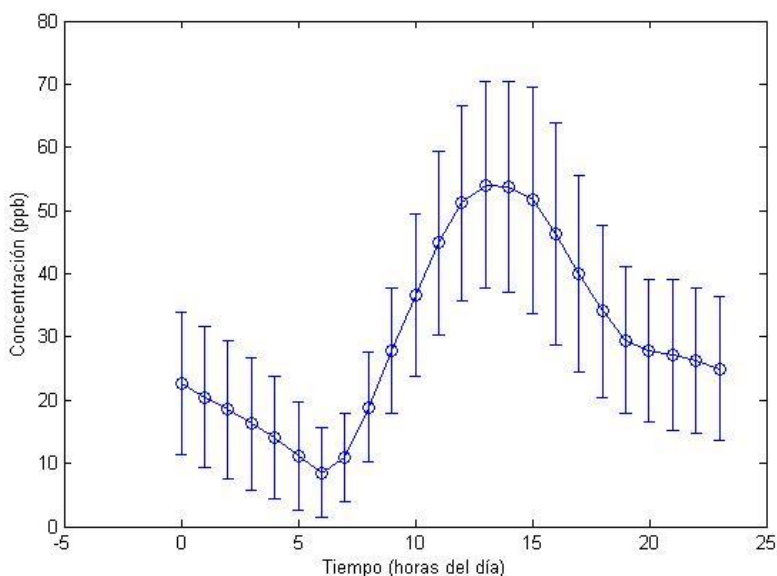
Gráfica 6.34 Promedios mensuales de ozono y radiación solar para el año 2008.



Gráfica 6.35 Variación diaria de ozono durante el 2008.

Cuando se analiza el patrón horario mensual de ozono, se observa que el máximo para éste ocurre entre las 2 pm y las 3 pm para todos los meses. Abril y mayo presentan la concentración máxima promedio de ozono (70 ppm), lo cual era de esperarse pues coincide con los máximos de radiación solar y temperatura que favorecen a la formación fotoquímica de ozono. Por otro lado, la ocurrencia de los máximos de ozono después del mediodía sugiere que este O_3 era transportado y no con origen en la zona de estudio. El promedio de

la concentración de ozono para cada hora del día a lo largo del año presenta mayor desviación estándar en valores mayores.



Gráfica 6.36 Variación diaria promedio de ozono durante el 2008 con la desviación estándar representada con barras verticales.

La Directiva de Ozono (EEA, 2005) define un valor límite y un objetivo a largo plazo en las concentraciones de ozono para proteger la vegetación: AOT40, este es calculado a partir de los valores de 1 hora (sólo horas de luz, definido como el periodo entre las 8:00 y 20:00 h) de Mayo a Julio. El valor límite de AOT40 es $18\ 000\ \mu\text{g m}^{-3}$ (9187 ppb), y el valor a largo plazo $6\ 000\ \mu\text{g m}^{-3}$ (3062 ppb).

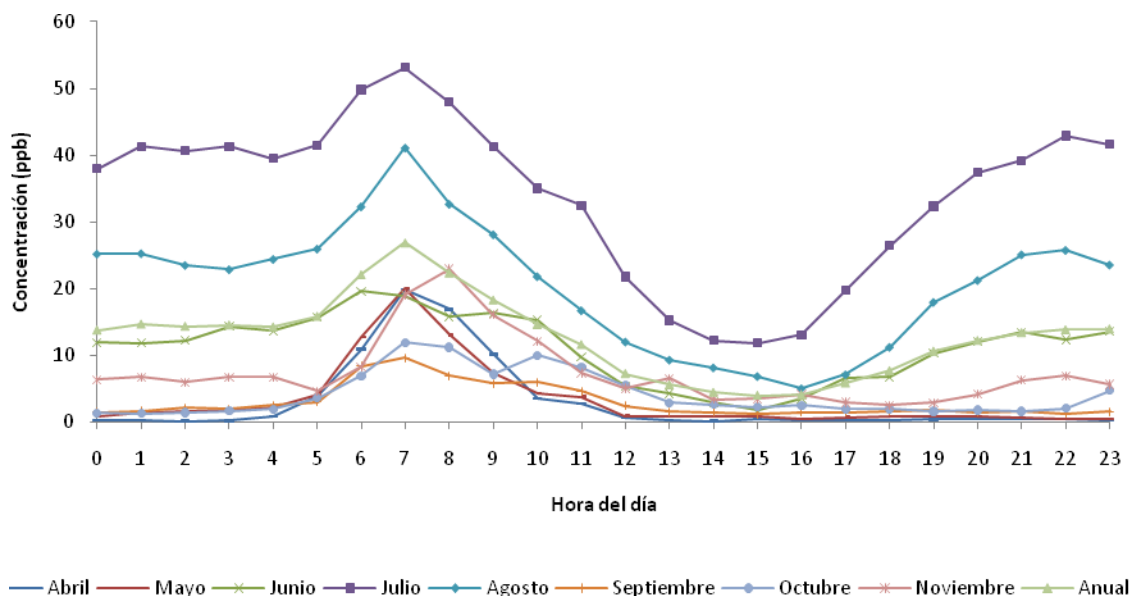
Para este estudio el valor obtenido de AOT40 fue de 10772 ppb ($21\ 104\ \mu\text{g m}^{-3}$) lo cual sobre pasa ambos estándares de la EEA, implicando posible afectación a los cultivos.

6.2.1.2 NO, NO₂ y NO_x

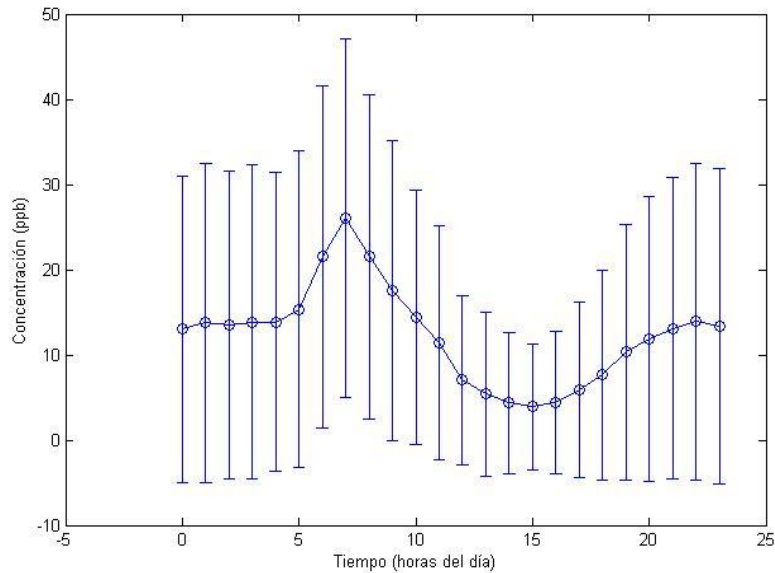
Durante el 2008, se observó que la concentración máxima promedio durante el día para el NO se presentó a las 7 h (excepto en el mes de noviembre, cuyo máximo se ubicó a las 8 h), este máximo podría deberse a las horas de tráfico de la mañana. En el mes de julio la concentración promedio de NO fue mayor y durante septiembre se registró el promedio menor para este gas. La gráfica 6.36 muestra que la variación horaria del NO tiene el mismo

patrón en todos los meses y no presenta anomalías. La σ entre las mediciones es mayor para valores máximos que para las concentraciones menores.

La gráfica 6.37 muestra un patrón de NO_2 parecido al NO , con máximos por mañana y noche, aunque dichos máximos matutinos ocurren a diferentes horas para los diferentes meses (entre las 6 h y 11 h), a diferencia del NO que el máximo matutino es siempre a las 7 h. Para NO y NO_2 el máximo durante la noche ocurre a las 22 h y 20 h respectivamente. De igual manera para los valores promedio de concentraciones mayores la desviación estándar se incrementa.



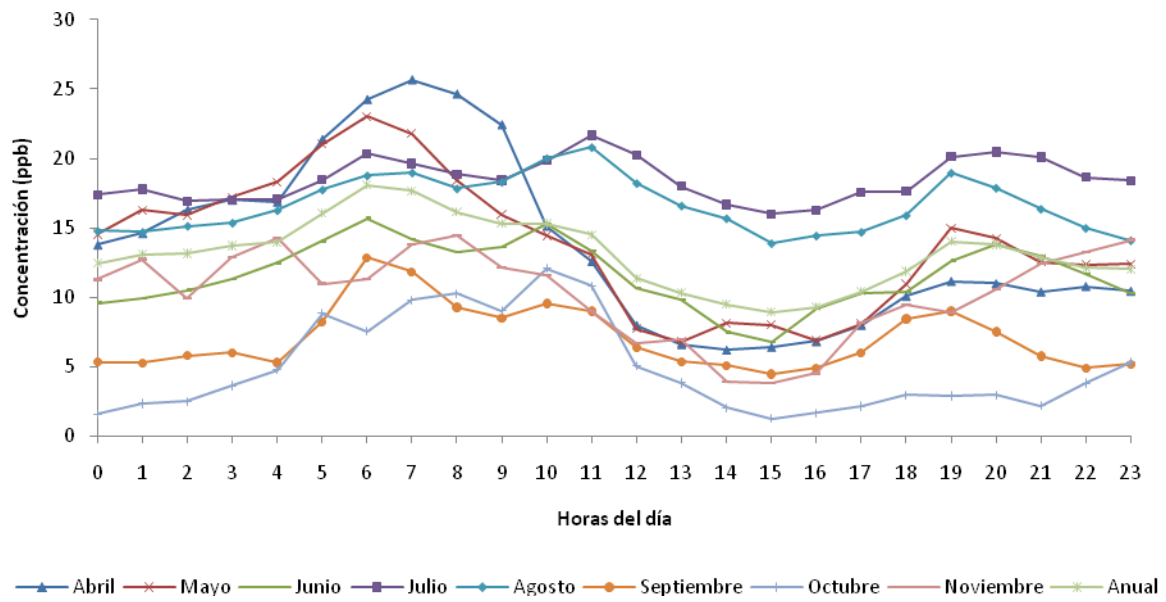
Gráfica 6.37 Variación diurna de NO durante el 2008.



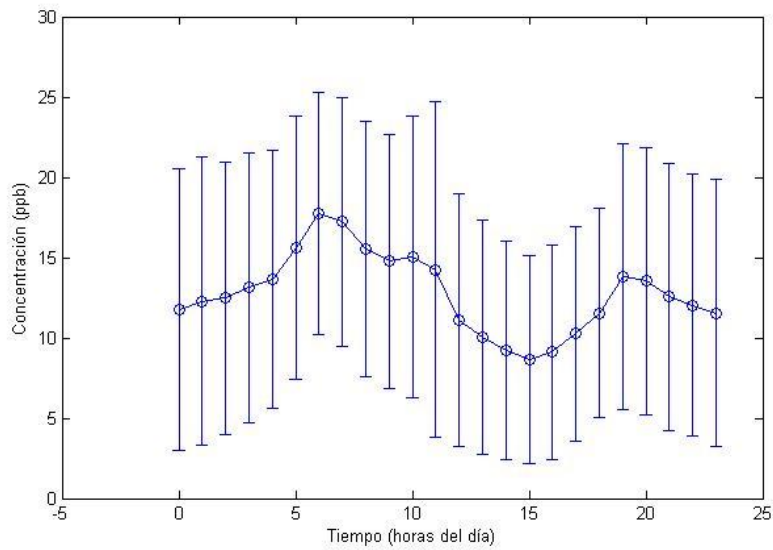
Gráfica 6.38 Variación diurna promedio de NO durante el 2008.

Para el NO_2 , el valor promedio máximo de 1 hora se registró en abril a las 7 h y el mínimo en el mes de octubre a las 15 h.

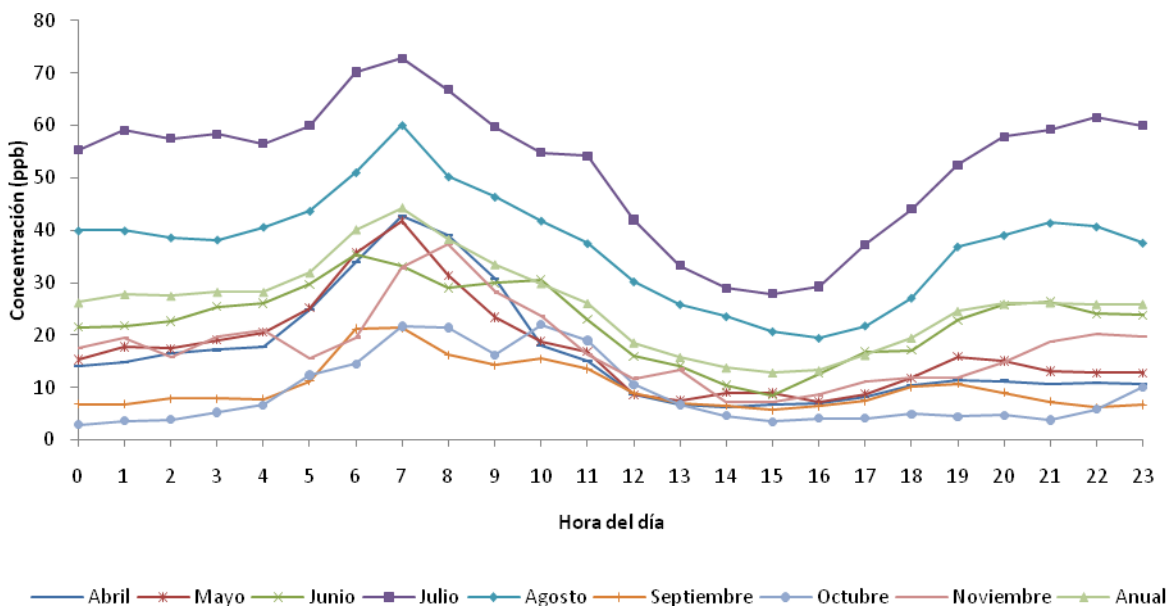
Los resultados sugieren que el comportamiento de los NO_x estuvo más influido por el NO que por el NO_2 , pues éste contribuye en mayor proporción a dicha suma ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) al ser el principal óxido de nitrógeno emitido durante la combustión en los automotores y aunque la unidad móvil estuvo ubicada viento abajo del complejo industrial de Tula, pudo registrar más influencias de emisiones vehiculares locales que del complejo. En la gráfica 6.41 se observan dos máximos para NO_x , a las 7 h y 22 h respectivamente, coincidiendo con la tendencia seguida en el caso del NO.



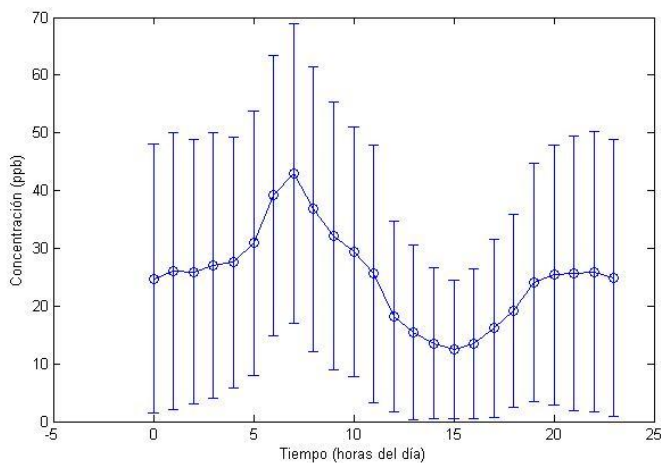
Gráfica 6.39 Variación diurna de NO₂ durante el 2008.



Gráfica 6.40 Variación diurna promedio de NO₂ durante el 2008.



Gráfica 6.41 Variación diaria de NO_x durante el 2008.



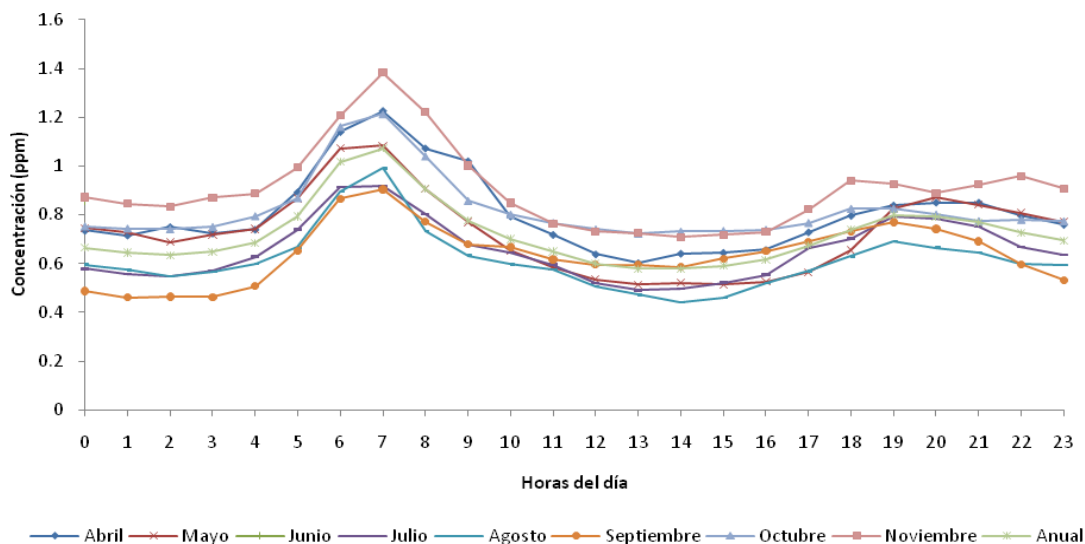
Gráfica 6.42 Variación diaria promedio de NO_x durante el 2008.

La desviación estándar en cada punto (promedio de todas las horas) es mayor conforme la concentración aumenta.

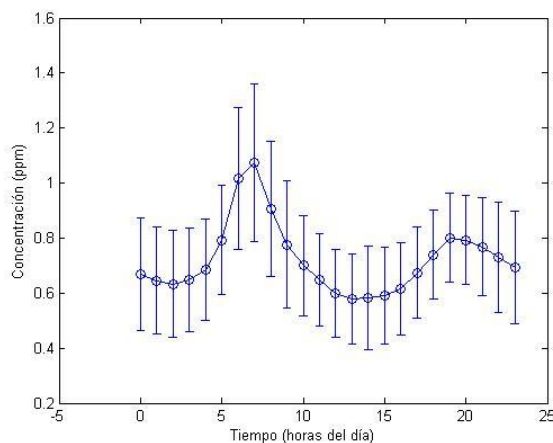
6.2.1.3 Monóxido de carbono

El CO al ser emitido principalmente por fuentes móviles, como son los automóviles, presentó un comportamiento similar en todos los meses que se realizaron mediciones, con el máximo de concentración a las 7 h y un segundo pico por la tarde o noche entre las 18 h y 22 h. Entre las 10 h y las 17 h, la concentración horaria de CO no varía más allá de 0.1 ppm

dentro de un mismo mes. En noviembre se registró el máximo de concentración de CO con 1.38 ppm y en abril el mínimo de 0.45 ppm (promedios de una hora).



Gráfica 6.43 Variación diaria de CO durante el 2008.

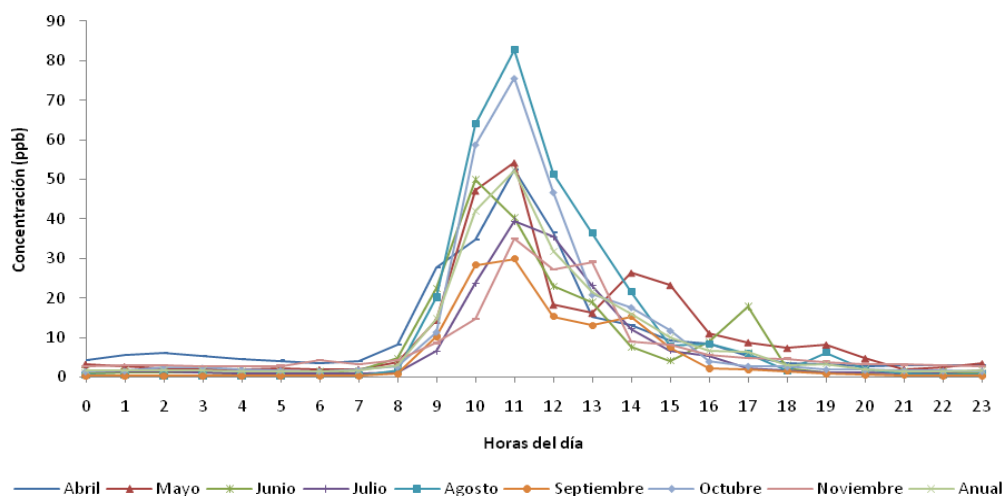


Gráfica 6.44 Variación diaria promedio de CO durante el 2008.

6.2.1.4 Dióxido de azufre

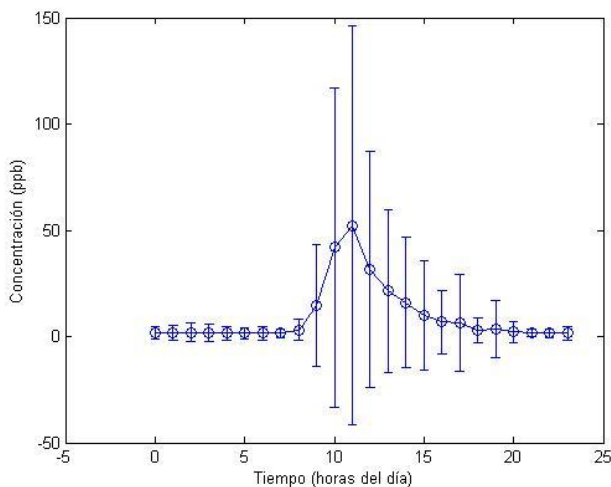
El SO_2 es el principal trazador de las emisiones a la atmósfera de los procesos de combustión que queman combustibles ricos en azufre en el complejo industrial de Tula y de emisiones de ciertos procesos petroquímicos de la refinería, por lo que la medición de este contaminante fue determinante en el estudio de calidad del aire en la zona. En la gráfica 6.45 se observa que el comportamiento a lo largo del día de SO_2 (promedios por hora) tuvo un patrón muy regular a lo largo del año para los meses que abarcó el estudio. El máximo en

la concentración se registró a las 11 h en todos los meses, ya que durante esas horas de la mañana la componente principal del viento dirigía la pluma contaminante de la central termoeléctrica hacia donde se ubicó la UM en Tula.



Gráfica 6.45 Variación diurna de SO₂ durante el 2008.

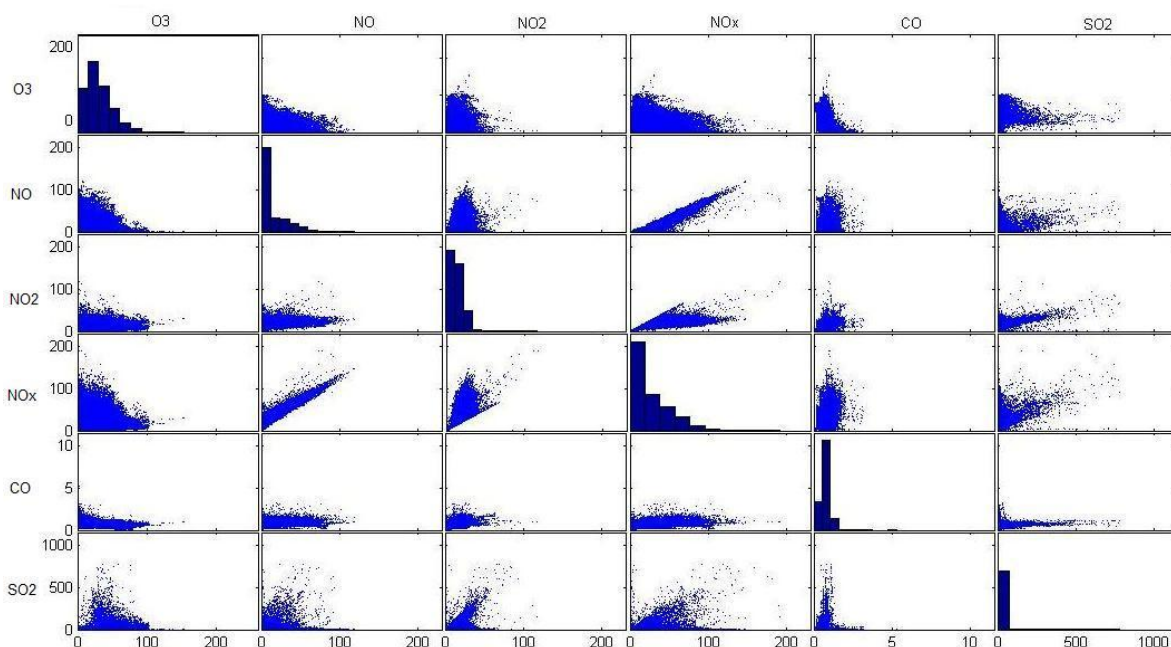
En la gráfica 6.46 se observa que la desviación estándar en las mediciones es mayor precisamente donde se localiza el promedio máximo, ya que la variabilidad de este pico día con día es alta en hora y magnitud. Por otro lado, la variabilidad es baja durante las noches cuando el viento no suele acarrear SO₂ a la zona de medición y típicamente no se registran valores más altos que 5 ppb.



Gráfica 6.46 Variación diurna promedio de SO₂ durante el 2008.

6.2.2 Correlaciones entre los diferentes gases medidos e histogramas de frecuencias.

El análisis de frecuencia en forma de histograma, para cada uno de los gases medidos, se muestra en la gráfica 6.47. Este análisis indica que el ozono tiene el comportamiento más cercano a una distribución gaussiana, sin embargo, todas las especies tienen un comportamiento sesgado hacia valores bajos de concentración.



Gráfica 6.47 Correlación e histogramas de frecuencias de las concentraciones promedio de 5 minutos para gases.

En la gráfica 6.47 se aprecia una correlación directa entre NO y NO_x, NO₂ y NO_x lo cual se explica pues estas especies están relacionadas siendo el NO precursor del NO₂ y al estar ambos (NO_x) involucrados en los mismos ciclos fotoquímicos en la atmósfera, aunque se debe tener en cuenta que la correlación sólo es válida entre el amanecer y el mediodía y en una escala espacial local porque la formación de NO₂ es fotoquímica y más tarde es producto de que viene transportada en masas de aire.

También se observa correlación, entre las especies con nitrógeno y el SO₂, lo cual podría indicar un aporte considerable de los NO_x medidos en Tula por parte de la zona industrial, o bien, un escenario de transporte del contaminante donde la concentración de éstos aumenta debido a las condiciones meteorológicas de dirección e intensidad del viento. La correlación entre NO y SO₂ es la más destacada entre las 9 de la mañana y 12 del día porque

en este periodo el transporte es directo de la zona industrial al sitio de monitoreo, después o antes de este periodo, las emisiones locales de NO_x en general son de contribuciones vehiculares y por uso de gas en casa habitación.

Particularmente la correlación del SO_2 es mejor con respecto al NO_2 , aunque no indica contribución del complejo industrial pues el NO_2 , como se mencionó antes, es producto de la fotoquímica atmosférica más que de la combustión, esto sugiere que dicha correlación puede ser más una coincidencia que asociación.

El ozono presentó un modo de acumulación dominante del 24% en el rango 20 a 30 ppb, lo cual es de esperarse ya que se forma a partir de las emisiones de NO_x y VOCs y este proceso no es inmediato, por lo que los niveles altos de ozono se registran horas después de las emisiones. El hecho que dominen valores bajos se debe a que en la noche no hay formación de ozono y los valores altos son sólo en un periodo corto después de las 11 y antes de las 6 de la tarde. Su formación depende de la radiación solar y es el resultado de un largo proceso químico. Por esta razón, sólo un 15% de los valores estuvieron por arriba de las 50 ppb.

El CO es una especie emitida principalmente por fuentes móviles a la vez que es un gas poco reactivo. Por esta razón, sus niveles tienden a representar más una concentración local de tráfico vehicular urbano tal como la medida a lo largo del estudio. El modo de acumulación dominante cercano al 49% fue entre las 0.6 y 0.9 ppm, con un segundo modo del 38% entre 0.3 y 0.6 ppm.

6.2.3 Pruebas de bondad de ajuste para datos de contaminantes atmosféricos.

Con el fin de comprobar la validez del modelo matemático usado en la sección 6.2.4 para relacionar mediciones de contaminantes con estándares de la calidad del aire, es necesario conocer qué distribución estadística siguen los datos.

La EPA sugiere (Environmental Protection Agency, 1975) que los datos atmosféricos se ajustan preferentemente a una distribución del tipo lognormal, por lo que en este estudio se realizaron dos pruebas de bondad de ajuste: Anderson-Darling (AD) y Smirnov-Kolmogorov (SK) para comprobar normalidad o lognormalidad (Wilks, 2006).

En la tabla siguiente se resumen los resultados obtenidos en dichas pruebas para los promedios por día de los diferentes contaminantes atmosféricos. Se indica si se aceptó la

hipótesis (Ho) de que el conjunto de datos sigue una distribución normal o lognormal para determinado tamaño de muestra y nivel de significatividad.

	Smirnov-Kolmogorov (SK)						Anderson-Darling (AD)					
	Normal			Lognormal			Normal			Lognormal		
	D	95%	99%	D	95%	99%	A ²	95%	99%	A ²	95%	99%
O ₃	9.28	No	Si	5.03	Si	Si	3.05	No	No	0.622	Si	Si
NO	9.30	Si	Si	5.61	Si	Si	2.59	No	No	0.571	Si	Si
NO ₂	4.80	Si	Si	13.63	No	No	0.82	No	Si	5.39	No	No
NO _x	15.57	No	No	7.65	Si	Si	7.31	No	No	1.17	No	No
CO	6.59	Si	Si	10	No	Si	0.66	Si	Si	1.32	No	No
SO ₂	19.01	No	No	7.72	Si	Si	13.46	No	No	3.17	No	No

Tabla 6.0 Valores de los estimadores A² y D para la prueba de Anderson-Darling y Smirnov-Kolmogorov respectivamente y porcentaje de significatividad 1- α . Los anexos 9.1 y 9.2 muestran las ecuaciones y los valores críticos para ambas pruebas.

Se observa en la tabla que en algunos casos los datos son aceptados con la prueba KS pero no con AD, esto se debe a que el test de Smirnov-Kolmogorov otorga un peso menor a las observaciones extremas pues sólo calcula la máxima diferencia y por la tanto es menos sensible a las desviaciones que normalmente se producen en estos tramos. En cambio Anderson-Darling es una herramienta más poderosa para probar la normalidad debido a la manera en que calcula el estadístico A².

En el anexo 9.3 se muestran gráfica de probabilidad normal, las cuales constituyen otra importante herramienta gráfica para comprobar si un conjunto de datos puede considerarse o no procedente de una distribución normal. La idea básica consiste en enfrentar, en un mismo gráfico, los datos que han sido observados frente a los datos teóricos que se obtendrían de una distribución normal. Si la distribución de la variable coincide con la normal, los puntos se concentrarán en torno a una línea recta.

En el caso del O_3 y el NO , la mayoría de los puntos se ajusta muy bien a la recta y no se observa desviación considerable de la distribución lognormal.

Además de permitir valorar la desviación de la normalidad, los gráficos de probabilidad permiten conocer la causa de esa desviación. Una gráfica con alguna curvatura significa que la distribución es asimétrica con respecto a la gaussiana, mientras que un gráfico en forma de "S" significará que la distribución tiene colas mayores o menores que la normal, esto es, que existen pocas o demasiadas observaciones en las colas de la distribución.

En el caso del NO_2 puede apreciarse que la curva normal no es completamente simétrica pues presenta varias mediciones en valores bajos, sin embargo, la prueba S-K acepta la normalidad de los datos tanto al 95% como al 99% de significatividad.

Los NO_x se ajustan preferentemente a una distribución lognormal aceptada sólo en la prueba S-K, se observa desviación de este comportamiento en valores de concentración altos, lo cual indica gran cantidad de mediciones en esta zona.

El CO sigue una distribución normal, registrando en ocasiones valores muy altos y a veces valores muy bajos.

Mientras que el SO_2 al ser dependiente predominantemente de la dirección del viento, sólo se acepta su distribución lognormal en la prueba de S-K y por lo tanto se observa desviación de este comportamiento a lo largo de todos los puntos registrados en la gráfica P-P del anexo 9.12.

6.2.4 Modelo matemático-estadístico para relacionar mediciones de contaminantes con estándares de la calidad del aire.

Para poder obtener los valores de las concentraciones máximas esperadas para diferentes tiempos promedio a partir de un conjunto de datos discontinuos, se aplicó el modelo descrito en la sección 4.8.3, en donde a partir del cálculo de diferentes percentiles y otros parámetros estadísticos, se pudo obtener la C_{max} satisfactoriamente. Así, se obtienen los datos complementarios necesarios para describir la calidad del aire en la zona y realizar una comparación con los estándares existentes. A continuación se muestran una serie de tablas que engloban las frecuencias acumuladas para diferentes tiempos promedio, media aritmética, desviación estándar, máximo y mínimo. Las filas sombreadas indican que existe un estándar para ese tiempo promedio (ver sección 4.3). Se sabe que para los diferentes gases medidos, no todos los tiempos promedio funcionan para fines de comparación con

estándares, pero se realizaron para tener un análisis estadístico más detallado y completar el modelo.

Tomando únicamente en cuenta los datos medidos y el estándar de la OMS para 8 h, la tabla 6.2 muestra que para el ozono la concentración de 50 ppb se rebasa en el 10% de las mediciones. Siguiendo los estándares mexicanos y de la EPA, los máximos de las concentraciones promedio de 1 h y 8 h no son en general excedidos, con excepción de cuando se registraron valores de 122 ppb y 84 ppb respectivamente, representando el 0.01% de las mediciones. Se determinó que la media anual de ozono fue de 29.9 ppb. El modelo matemático también determinó una C_{max} anual esperada de 138 ppb y de 113 ppb para 1 h y 8 h, respectivamente. Con lo anterior se puede pronosticar que las normas vigentes de 1 y 8 horas sean excedidas varias veces algunos días del año.

Para el NO no existen estándares ambientales, pero para NO₂ la OMS, EPA y las NOM mexicanas sí determinan concentraciones que no deben ser excedidas. El estándar anual de NO₂, de la EPA y el valor guía recomendado por la OMS (53 ppb EPA; 21 ppb OMS), no son excedidos registrando un valor de 13 ppb. El estándar de 1 h nunca fue rebasado (210 ppb norma mexicana; 106 ppb OMS), con un máximo de 62 ppb. La concentración máxima anual de 1 h que puede esperarse para NO₂, calculada mediante el modelo matemático de la EPA, es de 67 ppb.

Para el CO existen diversos estándares en escalas de minutos y horas, las normas de la OMS (90 ppm para 15 minutos; 50 ppm para 30 minutos; 25 ppm para 1 hora; 10 ppm para 8 horas) y la Norma mexicana (8 h media móvil), aunque no hay un estándar anual debido a que, si se asegura que en tiempos promedio pequeños no se exceden dichas concentraciones, la concentración máxima anual tampoco lo hará. Ninguno de los estándares para este gas es excedido, registrándose máximos de 3.11 ppm, 2.93 ppm, 2.47 ppm y 1.50 ppm, para promedios de 15, 30, 60 minutos y 8 horas respectivamente. Las concentraciones anuales máximas esperadas para dichos tiempos promedio son de 3.38 ppm, 3.16 ppm, 2.40 ppm y 1.68 ppm.

Al SO₂ se le dedicó especial atención por ser un trazador importante de las emisiones del complejo industrial en Tula y por eso en la sección 6.3.1 se analizan rosas de contaminantes específicas para este gas. En el caso del estándar de 10 minutos de la OMS (190 ppb) se aprecia que se rebasó el 10% del tiempo, alcanzando un valor máximo de 764 ppb. El estándar de 1 h de la EPA de 75 ppb, es excedido en entre el 1 y 5% de las mediciones. El valor promedio de 24 h sugerido por la OMS de 47 ppb es excedido en 1% de las mediciones,

mientras que en base a la NOM mexicana correspondiente y la EPA, que establecen 130 ppb y 140 ppb, respectivamente, nunca se rebasan, teniendo un máximo observado de 57 ppb. Se estimaron concentraciones máximas anuales esperadas de 839 ppb, 363 ppb y 48 ppb para 10 min, 1 h y 24 h, respectivamente. La Norma mexicana establece además el valor de 30 ppb como media aritmética anual que no debe rebasarse, el valor obtenido en este estudio fue de 72 ppb, por lo que ésta no se cumple.

A continuación se presentan, a manera de tabla, los datos de frecuencias acumuladas para diferentes tiempos promedio y diferentes gases tomando la base de datos de mediciones y los resultados del modelo. Se incluye la media, desviación estándar y los valores máximos para cada tiempo promedio. Los tiempos promedio que corresponden a alguna norma de calidad del aire existente se encuentran sombreados.

Además se incluyen tablas que presentan los valores máximos esperados de concentración para cada tiempo promedio, calculados mediante la estrategia matemática sugerida por la EPA y que se explica en capítulos anteriores.

Ozono					Porcentaje de tiempo que la concentración es igualada o excedida																
Tiempo promedio	media	Des. Std	Max	Min	0.001	0.01	0.1	1	10	20	30	40	50	60	70	80	90	99	99.9	99.99	99.999
5 min	29.90	19.21	152.97	0.00	152.97	121.31	98.76	83.63	56.38	45.09	37.56	31.60	26.82	22.71	18.80	13.74	6.01	0.78	0.41	0.18	0.00
10 min	29.90	19.17	152.27	0.00	152.27	121.76	98.61	83.48	56.35	45.06	37.53	31.58	26.80	22.73	18.79	13.77	6.10	0.81	0.50	0.29	0.00
15 min	29.90	19.14	147.36	0.05	147.36	121.54	98.46	83.43	56.33	45.06	37.50	31.56	26.81	22.70	18.79	13.79	6.22	0.84	0.56	0.35	0.05
30 min	29.90	19.06	136.39	0.36	136.39	122.64	97.86	83.30	56.23	45.00	37.44	31.54	26.79	22.69	18.78	13.87	6.44	0.88	0.61	0.44	0.36
1 h	29.91	18.90	122.14	0.50		122.14	97.77	83.06	55.82	44.98	37.36	31.59	26.84	22.81	18.75	14.01	6.64	0.95	0.68	0.50	
2 h	29.91	18.56	112.22	0.64		112.22	96.98	82.05	55.39	44.53	37.55	31.50	26.88	22.88	18.94	14.22	7.34	1.11	0.74	0.64	
4 h	29.91	17.66	101.93	0.71		101.93	92.72	79.62	54.25	43.91	37.06	31.57	27.07	23.17	19.32	15.08	8.97	1.51	0.88	0.71	
8 h	29.91	15.29	84.80	1.06		84.80	81.18	72.85	51.16	41.91	35.94	31.56	27.65	24.14	20.78	17.43	12.11	3.16	1.65	1.06	
12 h	29.90	12.81	75.35	3.31		75.35	73.29	65.99	47.64	39.76	34.84	31.30	28.18	25.39	22.59	19.38	15.21	5.85	3.67	3.31	
1 día	29.98	8.57	58.92	12.53			58.92	52.28	42.82	37.59	33.67	30.49	28.40	26.07	24.42	22.96	20.60	15.39	12.53		
2 día	29.96	7.98	51.70	13.16			51.70	50.09	41.93	36.36	33.45	30.88	27.73	26.19	24.72	23.30	21.37	15.74	13.16		
4 día	29.93	7.30	49.01	14.98			49.01	47.71	40.34	36.75	32.97	29.61	27.93	26.17	24.94	23.86	22.48	17.19	14.98		
7 día	29.91	6.78	46.51	18.80			46.51	46.15	41.19	36.59	32.75	30.28	27.14	26.14	25.48	24.41	22.95	20.23	18.80		
14 día	29.78	6.04	44.20	20.98			44.20	44.16	40.59	35.68	30.84	29.66	28.41	26.53	26.09	25.25	22.90	21.07	20.98		
1 mes	30.31	6.41	40.56	25.17					40.56	40.27	28.96	28.74	28.74	27.79	25.53	25.44	25.17				
2 mes	29.94	5.48	40.42	25.35					40.42	34.50	28.38	28.38	27.20	27.09	27.09	26.66	25.35				
3 mes	29.45	3.91	36.52	26.17					36.52	31.48	31.48	27.71	27.71	27.43	27.40	27.40	26.17				
6 mes	29.45	2.51	31.96	26.94									29.45								

Tabla 6.1 Concentración (ppb) en función del tiempo promedio y la frecuencia, para ozono, Tula, Hidalgo, abril 14 a noviembre 11, 2008.

O ₃	Máxima anual	mg	DSG	Max	Min
Tiempo promedio					
5 min	165.36	28.91	1.30	152.97	0.00
10 min	165.61	28.91	1.30	152.27	0.00
15 min	166.09	28.87	1.30	147.36	0.05
30 min	168.77	28.77	1.32	136.39	0.36
1 h	138.11	28.62	1.35	122.14	0.50
2 h	136.29	28.52	1.36	112.22	0.64
4 h	130.18	28.49	1.37	101.93	0.71
8 h	113.31	28.56	1.35	84.80	1.06
12 h	99.23	28.82	1.31	75.35	3.31
1 día	58.57	29.35	1.23	58.92	12.53
2 día	54.34	29.32	1.23	51.70	13.16
4 día	51.40	29.36	1.22	49.01	14.98
7 día	49.18	29.38	1.21	46.51	18.80
14 día	46.53	29.35	1.19	44.20	20.98
1 mes	44.29	29.74	1.21	40.56	25.17
2 mes	39.35	29.54	1.18	40.42	25.35
3 mes	35.37	29.23	1.13	36.52	26.17
6 mes	33.79	29.34	1.09	31.96	26.94

Tabla 6.2 Concentración máxima esperada (ppb) de ozono para diferentes tiempos promedio, así como los parámetros que describen el modelo, media geométrica (mg) y desviación estándar geométrica (DSG).

Monóxido de nitrógeno					Porcentaje de tiempo que la concentración es igualada o excedida																	
Tiempo promedio	media	des. St	Max	Min	0.001	0.01	0.1	1	10	20	30	40	50	60	70	80	90	99	99.9	99.99	99.999	
5 min	12.74	17.56	119.18	0.00	119.18	108.37	92.81	71.23	39.79	26.88	15.85	7.70	3.72	1.41	1.01	0.20	0.03	0.01	0.00	0.00	0.00	
10 min	12.74	17.49	118.08	0.00	118.08	108.09	91.81	70.55	39.57	26.66	15.87	7.54	3.67	1.50	1.03	0.27	0.04	0.01	0.00	0.00	0.00	
15 min	12.74	17.43	115.68	0.00	115.68	107.61	91.48	70.49	39.46	26.65	15.89	7.45	3.65	1.56	1.05	0.31	0.05	0.01	0.00	0.00	0.00	
30 min	12.74	17.27	111.90	0.00	111.90	107.29	88.86	69.54	39.32	26.54	15.96	7.44	3.61	1.63	1.08	0.39	0.08	0.02	0.01	0.00	0.00	
1 hr	12.37	16.81	100.72	0.01		100.72	85.51	68.28	38.51	25.90	15.18	6.84	3.30	1.70	1.11	0.56	0.14	0.02	0.01	0.01		
2 hr	12.36	16.37	85.84	0.01		85.84	81.82	64.91	37.69	25.75	15.50	7.41	3.55	1.83	1.15	0.67	0.19	0.03	0.02	0.01		
4 hr	12.37	15.69	82.22	0.01		82.22	73.73	61.76	36.77	25.47	15.51	8.43	4.26	2.20	1.26	0.92	0.23	0.03	0.02	0.01		
8 hr	12.37	14.69	71.95	0.02		71.95	69.57	59.39	34.68	25.67	15.30	9.54	5.33	3.03	1.76	1.13	0.41	0.05	0.02	0.02		
12 hr	12.38	14.01	70.96	0.02		70.96	69.33	55.03	33.73	25.07	16.22	9.16	5.83	3.62	2.28	1.29	0.69	0.07	0.03	0.02		
1 día	12.22	12.92	56.19	0.10			56.19	54.69	32.19	23.77	18.16	8.28	5.44	4.07	2.62	2.15	1.34	0.26	0.10			
2 día	12.25	12.64	55.44	0.15			55.44	50.75	31.84	25.66	17.90	7.47	5.12	4.02	3.27	2.41	1.79	1.17	0.15			
4 día	12.28	12.33	50.11	1.24			50.11	49.53	32.34	25.01	18.46	6.73	5.08	4.18	3.31	2.68	2.18	1.48	1.24			
7 día	12.35	12.05	44.81	1.36			44.81	43.99	32.24	25.04	18.64	6.29	5.11	4.14	3.33	2.90	2.51	1.55	1.36			
14 día	12.61	11.64	36.85	1.84			36.85	36.50	32.14	26.20	19.49	9.78	5.05	4.12	3.79	3.29	2.69	1.90	1.84			
1 mes	10.92	11.20	34.36	3.00					34.36	20.61	11.16	7.34	7.34	4.42	3.42	3.09	3.00					
2 mes	11.75	9.66	27.48	3.21					27.48	22.76	11.85	11.85	7.29	5.88	5.88	3.75	3.21					
3 mes	12.98	7.24	22.04	4.95					22.04	19.35	19.35	16.31	16.31	9.37	5.86	5.86	4.95					
6 mes	12.98	0.46	13.49	12.61										12.84								

Tabla 6.3 Concentración (ppb) en función del tiempo promedio y la frecuencia, para óxido nítrico, Tula, Hidalgo, abril 14 a noviembre 11, 2008.

NO	Máxima anual	mg	DSG	Max	Min
Tiempo promedio					
5 min	162.31	11.85	1.46	119.18	0.000
10 min	161.46	11.85	1.46	118.08	0.001
15 min	162.47	11.83	1.47	115.68	0.003
30 min	162.27	11.80	1.48	111.90	0.004
1 hr	120.43	11.34	1.52	100.72	0.006
2 hr	119.36	11.15	1.58	85.84	0.009
4 hr	108.00	11.18	1.57	82.22	0.013
8 hr	104.52	11.13	1.58	71.95	0.018
12 hr	100.58	11.23	1.55	70.96	0.021
1 día	57.05	10.88	1.62	56.19	0.096
2 día	54.11	10.94	1.61	55.44	0.146
4 día	52.72	10.84	1.65	50.11	1.238
7 día	48.24	10.73	1.70	44.81	1.365
14 día	42.56	10.52	1.83	36.85	1.839
1 mes	35.15	8.85	1.91	34.36	3.000
2 mes	31.58	9.49	1.92	27.48	3.211
3 mes	28.13	11.22	1.71	22.04	4.947
6 mes	13.70	12.97	1.04	13.49	12.606

Tabla 6.4 Concentración máxima esperada (ppb) de NO para diferentes tiempos promedio, así como los parámetros que describen el modelo, media geométrica (mg) y desviación estándar geométrica (DSG).

Dióxido de nitrógeno					Porcentaje de tiempo que la concentración es igualada o excedida																
Tiempo promedio	media	Des. Std	Max	Min	0.001	0.01	0.1	1	10	20	30	40	50	60	70	80	90	99	99.9	99.99	99.999
5 min	13.17	8.73	116.78	0.00	116.78	84.66	57.84	36.63	24.91	20.26	16.83	14.51	12.01	9.44	7.31	4.55	3.12	0.59	0.06	0.01	0.00
10 min	13.17	8.64	114.23	0.02	114.23	81.67	56.54	36.40	24.93	20.22	16.90	14.46	12.05	9.53	7.30	4.67	3.26	0.81	0.20	0.05	0.02
15 min	13.17	8.58	108.12	0.02	108.12	83.95	56.48	36.08	24.92	20.21	16.96	14.45	12.09	9.58	7.31	4.75	3.29	0.94	0.29	0.10	0.02
30 min	13.17	8.44	98.19	0.10	98.19	76.02	55.19	35.31	24.80	20.17	17.00	14.47	12.19	9.69	7.35	4.88	3.39	1.11	0.38	0.20	0.10
1 h	12.79	8.34	62.33	0.01		62.33	51.25	34.26	24.56	19.86	16.67	14.13	11.91	9.30	6.93	4.64	3.06	0.55	0.06	0.01	
2 h	12.79	8.04	55.67	0.03		55.67	50.20	32.40	24.00	19.70	16.74	14.24	11.94	9.45	7.16	4.84	3.26	0.79	0.16	0.03	
4 h	12.80	7.59	50.51	0.16		50.51	46.54	30.95	23.27	19.58	16.71	14.30	12.30	9.63	7.39	5.35	3.62	1.14	0.30	0.16	
8 h	12.80	6.96	47.57	0.35		47.57	41.58	29.03	22.23	19.12	16.48	14.45	12.49	10.14	7.74	5.93	4.24	1.39	0.53	0.35	
12 h	12.81	6.53	41.28	0.43		41.28	38.64	27.51	21.64	18.73	16.21	14.53	12.68	10.62	8.37	6.24	4.41	1.58	0.82	0.43	
1 día	13.29	5.74	26.53	0.27			26.53	26.06	21.60	18.30	16.05	14.75	13.71	12.47	9.51	7.63	5.28	2.97	0.27		
2 día	13.35	5.41	25.88	1.62			25.88	25.38	20.73	18.14	16.07	14.99	13.48	12.51	10.52	7.86	5.70	3.64	1.62		
4 día	13.44	5.04	24.75	2.76			24.75	24.54	19.59	18.01	16.22	14.93	13.76	12.77	10.26	7.91	6.02	4.20	2.76		
7 día	13.53	4.76	23.80	4.52			23.80	23.38	19.22	18.05	16.63	15.15	14.09	13.20	11.00	8.47	6.18	4.79	4.52		
14 día	13.70	4.27	21.40	5.04			21.40	21.32	19.13	17.20	16.01	14.98	14.44	13.82	11.53	8.82	7.69	5.26	5.04		
1 mes	12.10	4.51	18.48	5.34					18.48	16.68	13.87	13.66	13.66	11.62	10.01	7.15	5.34				
2 mes	12.14	4.00	17.58	6.24					17.58	15.05	13.77	13.77	12.75	11.91	11.91	7.67	6.24				
3 mes	12.44	3.16	15.59	7.50					15.59	14.66	14.66	14.10	14.10	13.05	9.72	9.72	7.50				
6 mes	12.44	1.04	13.58	11.55									12.19								

Tabla 6.5 Concentración (ppb) en función del tiempo promedio y la frecuencia, para dióxido de nitrógeno, Tula, Hidalgo, abril 14 a noviembre 11, 2008.

NO ₂	Máxima anual	mg	DSG	Max	Min
Tiempo promedio					
5 min	95.27	12.94	1.20	116.78	0.00
10 min	92.64	12.94	1.20	114.23	0.02
15 min	95.13	12.93	1.21	108.12	0.02
30 min	89.65	12.90	1.22	98.19	0.10
1 h	65.47	12.32	1.31	62.33	0.01
2 h	63.33	12.29	1.33	55.67	0.03
4 h	59.01	12.29	1.33	50.51	0.16
8 h	53.25	12.34	1.31	47.57	0.35
12 h	49.29	12.32	1.32	41.28	0.43
1 día	28.55	12.62	1.38	26.53	0.27
2 día	27.56	12.74	1.36	25.88	1.62
4 día	26.35	12.88	1.34	24.75	2.76
7 día	25.17	13.01	1.32	23.80	4.52
14 día	22.93	13.22	1.31	21.40	5.04
1 mes	23.35	11.42	1.40	18.48	5.34
2 mes	19.85	11.58	1.36	17.58	6.24
3 mes	17.75	12.02	1.30	15.59	7.50
6 mes	14.13	12.39	1.09	13.58	11.55

Tabla 6.6 Concentración máxima esperada (ppb) de NO₂ para diferentes tiempos promedio, así como los parámetros que describen el modelo, media geométrica (mg) y desviación estándar geométrica (DSG).

Monóxido de carbono					Porcentaje de tiempo que la concentración es igualada o excedida																
Tiempo promedio	Media	Des. Std	Max	Min	0.001	0.01	0.1	1	10	20	30	40	50	60	70	80	90	99	99.9	99.99	99.999
5 min	0.72	0.26	5.28	0.01	5.28	3.08	2.40	1.56	1.04	0.85	0.80	0.74	0.74	0.72	0.58	0.49	0.41	0.19	0.08	0.01	0.01
10 min	0.72	0.25	3.44	0.01	3.44	2.96	2.12	1.55	1.02	0.85	0.80	0.74	0.74	0.71	0.58	0.51	0.41	0.22	0.10	0.01	
15 min	0.72	0.25	3.11	0.01	3.11	2.89	2.04	1.52	1.02	0.85	0.80	0.74	0.74	0.71	0.58	0.51	0.42	0.23	0.11	0.02	
30 min	0.72	0.24	2.93	0.01	2.93	2.70	1.92	1.46	1.01	0.86	0.80	0.74	0.74	0.70	0.58	0.52	0.43	0.24	0.12	0.04	
1 h	0.72	0.23	2.47	0.09		2.47	1.91	1.41	1.00	0.86	0.80	0.75	0.74	0.70	0.59	0.53	0.44	0.26	0.12	0.09	
2 h	0.72	0.22	2.00	0.11		2.00	1.77	1.38	0.99	0.86	0.80	0.75	0.74	0.70	0.60	0.55	0.44	0.28	0.12	0.11	
4 h	0.72	0.20	1.62	0.16		1.62	1.56	1.26	0.97	0.86	0.80	0.76	0.74	0.70	0.61	0.56	0.46	0.33	0.19	0.16	
8 h	0.72	0.17	1.50	0.21		1.50	1.39	1.15	0.94	0.85	0.81	0.76	0.74	0.69	0.63	0.57	0.50	0.36	0.24	0.21	
12 h	0.72	0.15	1.34	0.31		1.34	1.28	1.08	0.92	0.85	0.80	0.77	0.74	0.68	0.63	0.58	0.52	0.39	0.32	0.31	
1 día	0.72	0.14	1.09	0.39			1.09	1.07	0.91	0.86	0.80	0.77	0.74	0.67	0.63	0.60	0.54	0.41	0.39		
2 día	0.72	0.13	1.04	0.43			1.04	1.00	0.89	0.85	0.80	0.77	0.73	0.68	0.65	0.59	0.55	0.46	0.43		
4 día	0.72	0.12	0.97	0.47			0.97	0.94	0.88	0.85	0.80	0.76	0.73	0.69	0.65	0.61	0.56	0.49	0.47		
7 día	0.72	0.11	0.93	0.49			0.93	0.92	0.88	0.85	0.80	0.75	0.72	0.68	0.66	0.63	0.57	0.50	0.49		
14 día	0.72	0.10	0.91	0.53			0.91	0.90	0.87	0.83	0.77	0.73	0.70	0.68	0.66	0.63	0.59	0.53	0.53		
1 mes	0.75	0.11	0.90	0.62					0.90	0.86	0.82	0.80	0.80	0.73	0.66	0.64	0.62				
2 mes	0.74	0.08	0.86	0.63					0.86	0.79	0.77	0.77	0.76	0.73	0.73	0.64	0.63				
3 mes	0.73	0.06	0.80	0.64					0.80	0.79	0.79	0.75	0.75	0.71	0.69	0.69	0.64				
6 mes	0.73	0.02	0.75	0.72									0.72								

Tabla 6.7 Concentración (ppm) en función del tiempo promedio y la frecuencia, para monóxido de carbono, Tula, Hidalgo, abril 14 a noviembre 11, 2008.

CO	Máxima anual	mg	DSG	Max	Min
Tiempo promedio					
5 min	3.67	0.72	1.12	5.28	0.01
10 min	3.46	0.72	1.16	3.44	0.01
15 min	3.38	0.71	1.16	3.11	0.01
30 min	3.16	0.71	1.16	2.93	0.01
1 h	2.40	0.71	1.18	2.47	0.09
2 h	2.18	0.71	1.20	2.00	0.11
4 h	1.89	0.71	1.20	1.62	0.16
8 h	1.68	0.71	1.18	1.50	0.21
12 h	1.51	0.71	1.17	1.34	0.31
1 día	1.13	0.71	1.17	1.09	0.39
2 día	1.07	0.71	1.17	1.04	0.43
4 día	1.00	0.71	1.16	0.97	0.47
7 día	0.97	0.71	1.15	0.93	0.49
14 día	0.94	0.71	1.14	0.91	0.53
1 mes	1.00	0.75	1.15	0.90	0.62
2 mes	0.89	0.73	1.12	0.86	0.63
3 mes	0.83	0.73	1.09	0.80	0.64
6 mes	0.72	0.73	1.02	0.75	0.72

Tabla 6.8 Concentración máxima esperada (ppm) de CO para diferentes tiempos promedio, así como los parámetros que describen el modelo, media geométrica (mg) y desviación estándar geométrica (DSG).

Dióxido de azufre					Porcentaje de tiempo que la concentración es igualada o excedida																
Tiempo promedio	Media	Des. Std	Max	Min	0.001	0.01	0.1	1	10	20	30	40	50	60	70	80	90	99	99.9	99.99	100
5 min	9.57	37.37	779.50	0.00	779.50	725.50	461.68	190.18	13.81	4.79	3.34	1.77	0.99	0.90	0.42	0.30	0.25	0.05	0.01	0.00	0.00
10 min	9.58	37.01	764.75	0.01	764.75	716.25	459.88	190.03	13.99	4.76	3.29	1.82	0.99	0.90	0.43	0.30	0.25	0.10	0.04	0.03	0.01
15 min	9.58	36.64	751.67	0.03	751.67	674.33	452.78	190.91	14.20	4.76	3.26	1.83	0.99	0.91	0.44	0.30	0.25	0.12	0.05	0.04	0.03
30 min	9.58	35.61	635.77	0.05	635.77	596.41	435.08	187.86	14.83	4.80	3.24	1.89	1.01	0.91	0.45	0.30	0.26	0.14	0.08	0.05	0.05
1 h	9.57	33.41	503.24	0.05	503.24	370.76	179.73	15.63	4.92	3.30	1.96	1.04	0.91	0.47	0.31	0.26	0.15	0.10	0.05		
2 h	9.57	30.18	438.32	0.07	438.32	299.51	165.34	18.70	5.64	3.43	2.14	1.15	0.92	0.57	0.31	0.26	0.16	0.11	0.07		
3h	9.57	27.45	403.34	0.09	403.34	276.53	151.23	21.07	6.65	3.62	2.32	1.32	0.93	0.73	0.31	0.26	0.16	0.12	0.09		
4 h	9.57	25.16	318.42	0.10	318.42	228.73	138.99	23.42	7.70	3.91	2.53	1.50	0.95	0.82	0.31	0.26	0.17	0.12	0.10		
8 h	9.58	19.16	167.10	0.12	167.10	156.97	96.45	28.98	11.66	5.73	3.42	2.22	1.28	0.91	0.35	0.27	0.17	0.14	0.12		
12 h	9.58	15.69	112.82	0.14	112.82	111.92	75.79	29.08	14.68	8.09	4.65	3.07	1.98	1.07	0.56	0.28	0.18	0.15	0.14		
1 día	9.51	10.63	57.68	0.18	57.68	46.93	24.29	16.30	11.34	7.88	5.68	3.78	2.36	1.54	0.32	0.21	0.18				
2 día	9.54	7.73	44.32	0.19	44.32	34.95	19.97	14.06	12.54	10.22	8.33	6.15	4.61	2.84	1.40	0.22	0.19				
4 día	9.53	5.84	30.15	0.23	30.15	28.64	17.03	13.55	11.30	10.23	8.97	7.80	6.22	4.14	2.90	0.24	0.23				
7 día	9.44	4.28	22.10	0.24	22.10	21.08	15.50	12.46	10.91	10.00	8.68	7.82	6.92	6.04	4.77	1.77	0.24				
14 día	9.43	3.14	19.72	3.58	19.72	18.76	13.97	11.47	10.61	9.71	9.06	8.45	7.84	6.59	5.76	3.65	3.58				
1 mes	9.56	2.58	12.95	5.46				12.95	11.66	11.28	11.11	11.11	8.84	7.97	7.20	5.46					
2 mes	9.56	1.06	11.20	8.02				11.20	10.08	10.06	10.06	9.81	9.21	9.21	8.56	8.02					
3 mes	9.35	0.82	10.41	8.36				10.41	10.02	10.02	9.66	9.66	9.11	8.54	8.54	8.36					
6 mes	9.35	0.30	9.57	9.01						9.57	9.47	9.47	9.47	9.01							

Tabla 6.9 Concentración (ppb) en función del tiempo promedio y la frecuencia, para dióxido de azufre, Tula, Hidalgo, abril 14 a noviembre 11, 2008.

SO ₂	Máxima anual	mg	DSG	Max	Min
Tiempo promedio					
5 min	835.40	9.36	1.24	779.50	0.00
10 min	839.02	9.36	1.24	764.75	0.01
15 min	776.72	9.36	1.24	751.67	0.03
30 min	791.79	9.31	1.27	635.77	0.05
1 h	363.10	9.23	1.31	503.24	0.05
2 h	301.29	9.23	1.31	438.32	0.07
3h	280.84	9.25	1.30	403.34	0.09
4 h	252.35	9.18	1.34	318.42	0.10
8 h	206.51	8.99	1.43	167.10	0.12
12 h	158.44	8.90	1.47	112.82	0.14
1 día	48.72	8.72	1.52	57.68	0.18
2 día	38.15	8.95	1.43	44.32	0.19
4 día	30.63	8.99	1.41	30.15	0.23
7 día	23.22	9.02	1.35	22.10	0.24
14 día	20.06	9.17	1.26	19.72	3.58
1 mes	15.71	9.25	1.29	12.95	5.46
2 mes	11.52	9.51	1.11	11.20	8.02
3 mes	10.78	9.32	1.09	10.41	8.36
6 mes	9.84	9.35	1.03	9.57	9.01

Tabla 6.10 Concentración máxima esperada (ppb) de SO₂ para diferentes tiempos promedio, así como los parámetros que describen el modelo, media geométrica (mg) y desviación estándar geométrica (DSG).

Tabla 6.11 Concentración ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) en función del tiempo promedio (24 horas) y la frecuencia, para PM_{10} , Tula, Hidalgo, abril 14 a noviembre 11, 2008, así como los parámetros que describen el modelo, media geométrica (mg) y desviación estándar geométrica (DSG).

PM_{10}	Media	Desv. Std.	Max	Min	Porcentaje de tiempo que la concentración es igualada o excedida															
					0.001	0.01	0.1	1	10	20	30	40	50	60	70	80	90	99	99.9	99.99
1 día	23.51	13.43	65.31	3.60				65.31	40.78	31.02	26.99	23.13	19.82	18.10	15.10	14.48	10.28	3.60		

sg	1.42
mg	22.13
Cmax	52.9554 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Tabla 6.12 Concentración ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) en función del tiempo promedio (24 horas) y la frecuencia, para $\text{PM}_{2.5}$, Tula, Hidalgo, abril 14 a noviembre 11, 2008, así como los parámetros que describen el modelo, media geométrica (mg) y desviación estándar geométrica (DSG).

$\text{PM}_{2.5}$	media	Desv. Std.	Max	Min	Porcentaje de tiempo que la concentración es igualada o excedida															
					0.001	0.01	0.1	1	10	20	30	40	50	60	70	80	90	99	99.9	99.99
1 día	26.94	10.52	55.01	8.69				55.01	40.90	35.52	29.64	25.70	24.39	23.80	23.50	21.54	14.21	8.69		

sg	1.33
mg	25.89
Cmax	55.173 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Tabla 6.13 Concentración ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) en función del tiempo promedio (24 horas) y la frecuencia, para $\text{PM}_{2.5}$, Tepeji, Hidalgo, abril 14 a noviembre 11, 2008. así como los parámetros que describen el modelo, media geométrica (mg) y desviación estándar geométrica (DSG).

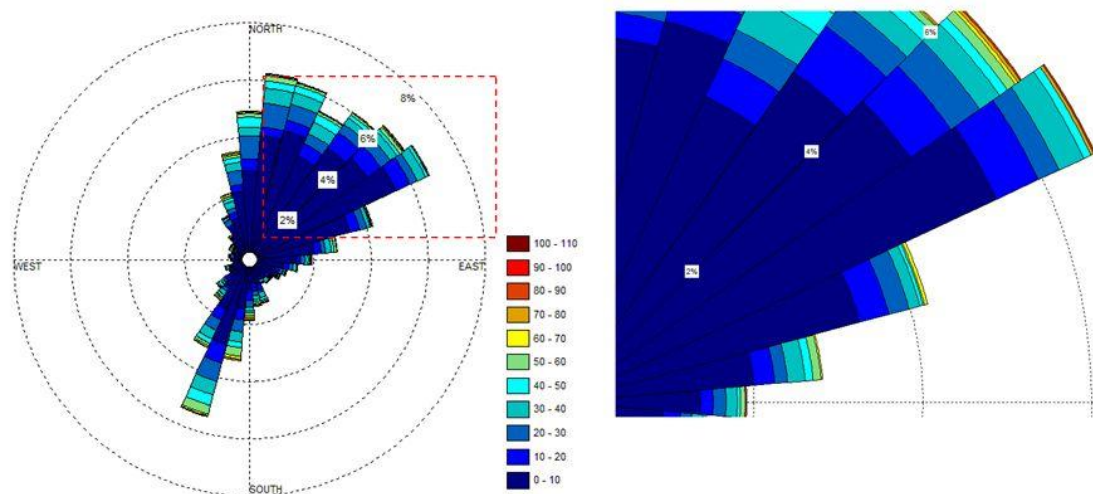
$\text{PM}_{2.5}$	media	Desv. Std.	Max	Min	Porcentaje de tiempo que la concentración es igualada o excedida															
					0.001	0.01	0.1	1	10	20	30	40	50	60	70	80	90	99	99.9	99.99
1 día	30.18	9.70	50.12	8.92				50.12	43.62	40	35.2	32.97	29.14	26.77	25.34	22.07	17.33	8.92		

sg	1.30
mg	29.15
Cmax	55.2849 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

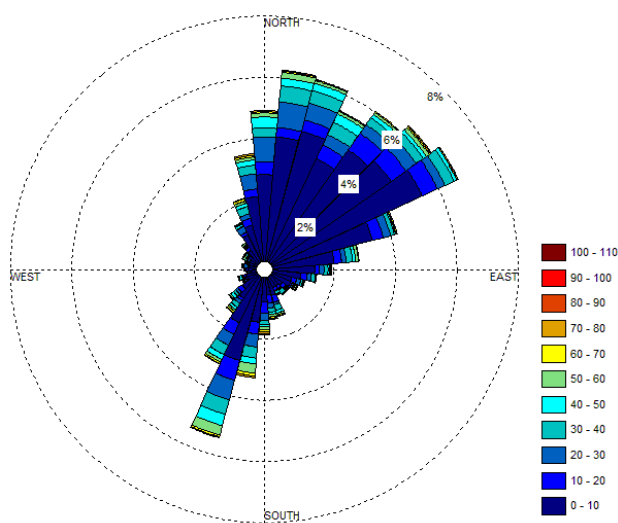
6.3 Rosas de viento de contaminantes

En las rosas de contaminantes se observa que la dirección predominante del viento es el NNE y NE, con una componente considerable del SSW a 10 m. Esto indica que el acarreo de contaminantes proviene principalmente de dichas direcciones.

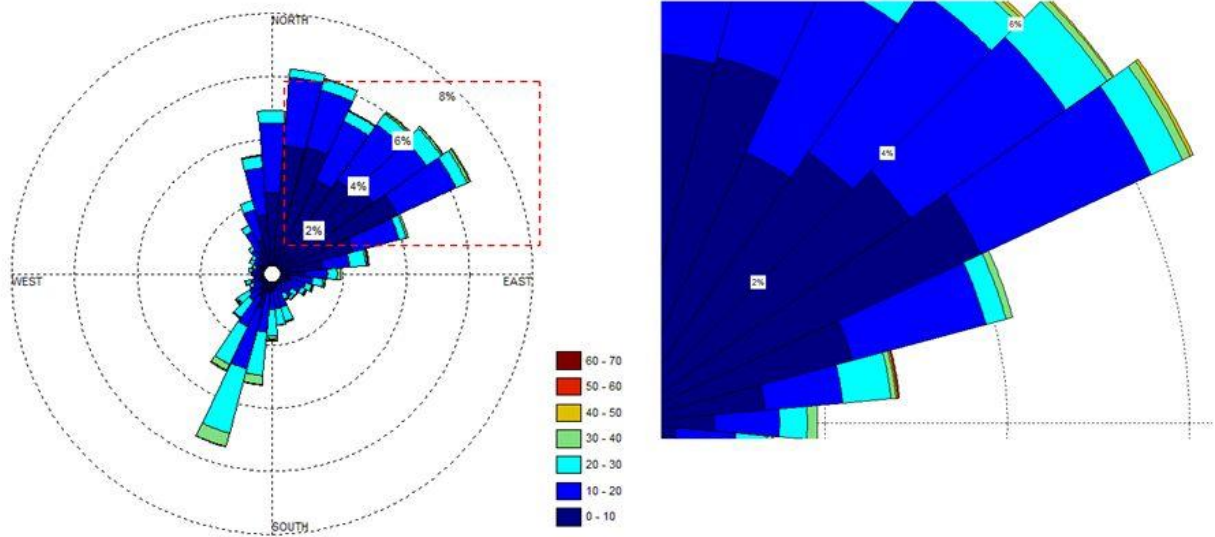
Se observan, la mayor parte del tiempo, concentraciones bajas de contaminantes provenientes de dichas direcciones, excepto para el SO₂ cuya fuente principal de emisión es el complejo industrial en la zona. En cambio, los otros gases tienen fuentes fotoquímicas como el ozono, o de dominio local como el CO. Por tal motivo, al SO₂, se le asigna un apartado individual donde se discuten diversos días con valores altos.



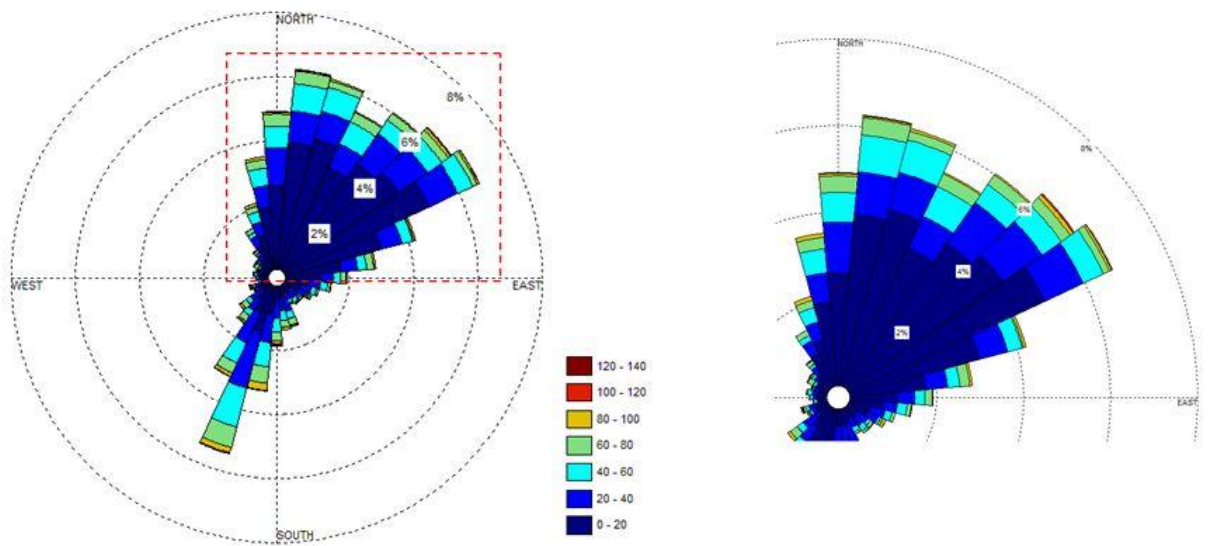
Gráfica 6.48 Rosa de contaminantes de concentraciones promedio de 1 hora de ozono para el periodo de abril-noviembre 2008.



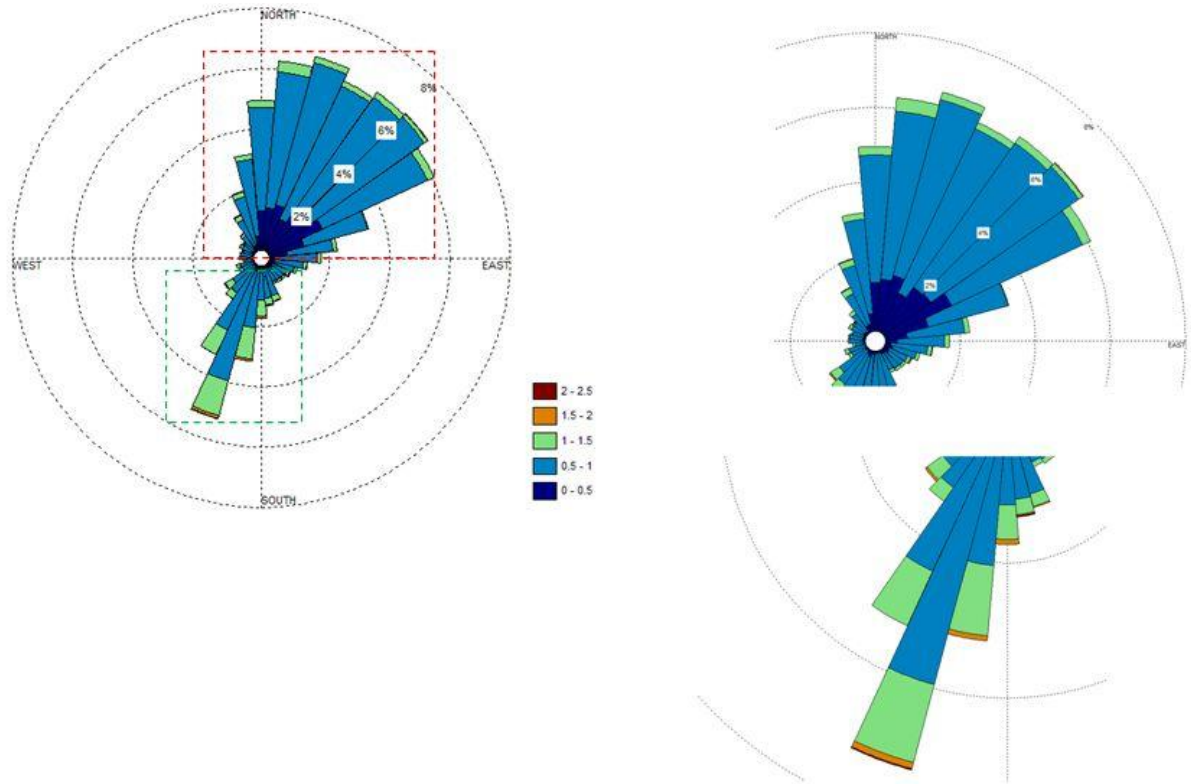
Gráfica 6.49 Rosa de contaminantes de concentraciones promedio de 1 hora de NO para el periodo de abril-noviembre 2008.



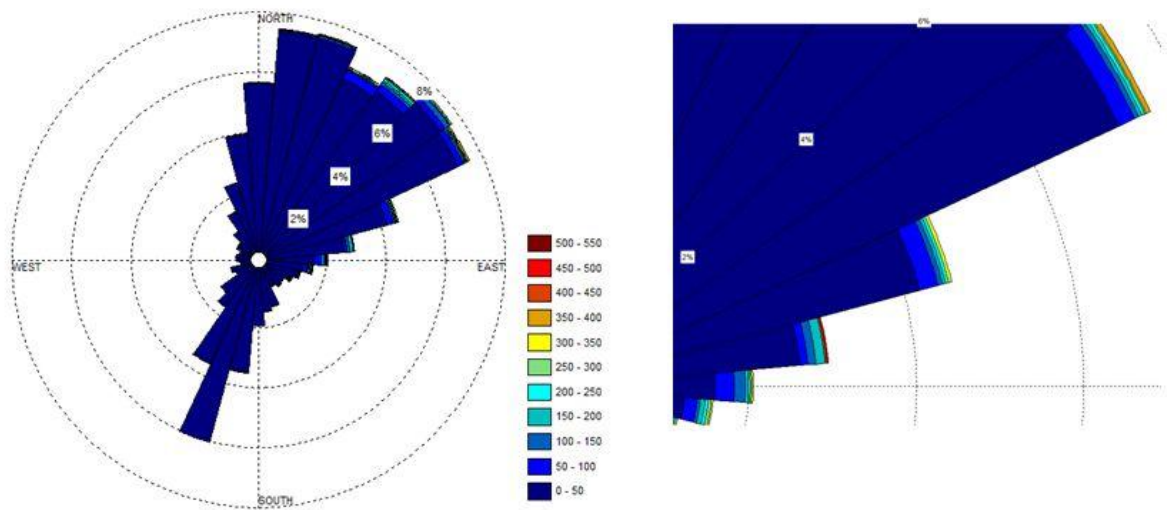
Gráfica 6.50 Rosa de contaminantes de concentraciones promedio de 1 hora de NO_2 para el periodo de abril-noviembre 2008.



Gráfica 6.51 Rosa de contaminantes de concentraciones promedio de 1 hora de NO_x para el periodo de abril-noviembre 2008.



Gráfica 6.52 Rosa de contaminantes de concentraciones promedio de 1 hora de CO para el periodo de abril-noviembre 2008.



Gráfica 6.53 Rosa de contaminantes de concentraciones promedio de 1 hora de SO₂ para el periodo de abril-noviembre 2008.

6.3.1 Eventos de concentraciones altas de SO₂ en la región de Tula de Allende.

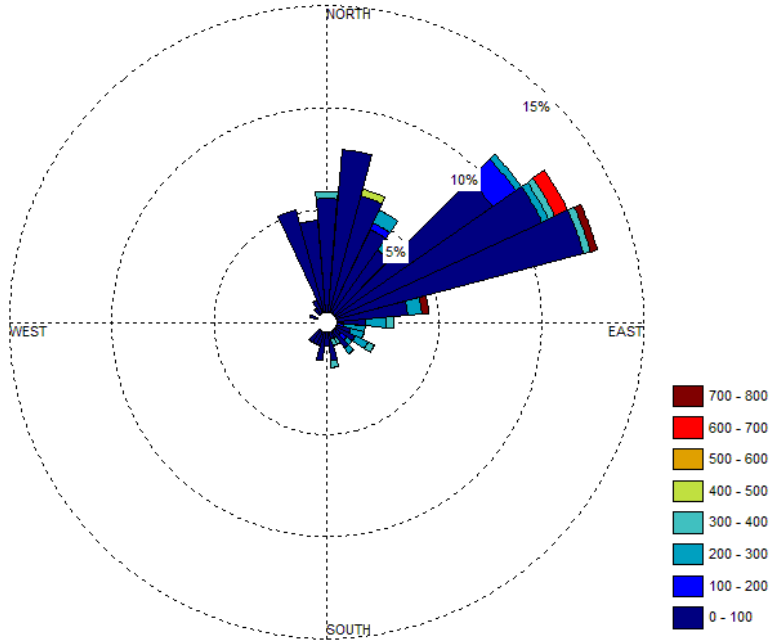
En base a las series de tiempo del SO₂ se seleccionaron algunos días con picos notables en la concentración promedio que rebasaron la norma de la EPA de 75 ppb promedio de 1 hora. Todas las concentraciones promedio de 5 minutos de estos días se graficaron en forma de rosas de contaminantes para poder identificar la dirección del viento predominante y así poder determinar la fuente de emisión de este contaminante durante dichos periodos de contaminación.

Los días 15 y 17 de abril; 5, 15, 25 y 27 de mayo; 1, 14 y 26 de junio; 13 y 17 de julio; 1, 2, 3, 7, 8 y 10 de agosto; 3, 10 y 19 de septiembre; 1, 3, 15, 21, 26, 29 y 30 de octubre y 16 de noviembre presentaron concentraciones promedio de 1 hora que rebasaron la norma vigente de la EPA. A continuación se muestran sólo las rosas de contaminantes para 4 de los días antes mencionados en promedios de 5 minutos.

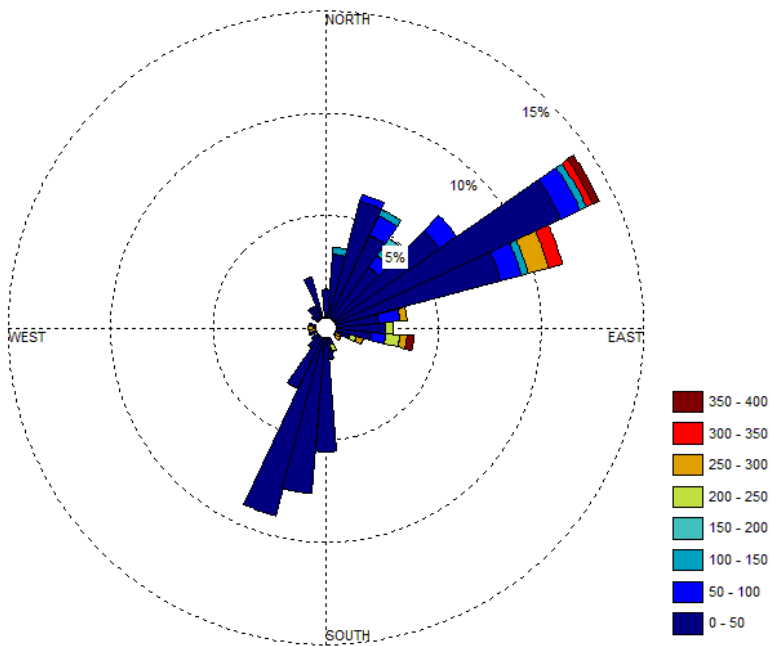
Se puede observar de la gráfica 6.48 a la 6.51 que las concentraciones más altas, por arriba de 250 ppb se registraron de las direcciones NE y ENE. Esto coincide con la ubicación del complejo industrial, entonces estos periodos de alta concentración de SO₂ que rebasan la norma de 1 hora se pueden atribuir directamente a la pluma de emisión del complejo Industrial en Tula de Allende.

El 15 de abril la norma vigente es excedida considerablemente, registrando valores superiores a 700 ppb, los cuales representan los máximos para todo el periodo que abarcó el estudio. Se observa que aproximadamente el 4% de los promedios de 5 minutos para este día presentaron concentraciones mayores a 600 ppb. El 70 % de las mediciones se encuentran por debajo de 100 ppb y 25 % de estas en el intervalo de 200 a 400 ppb.

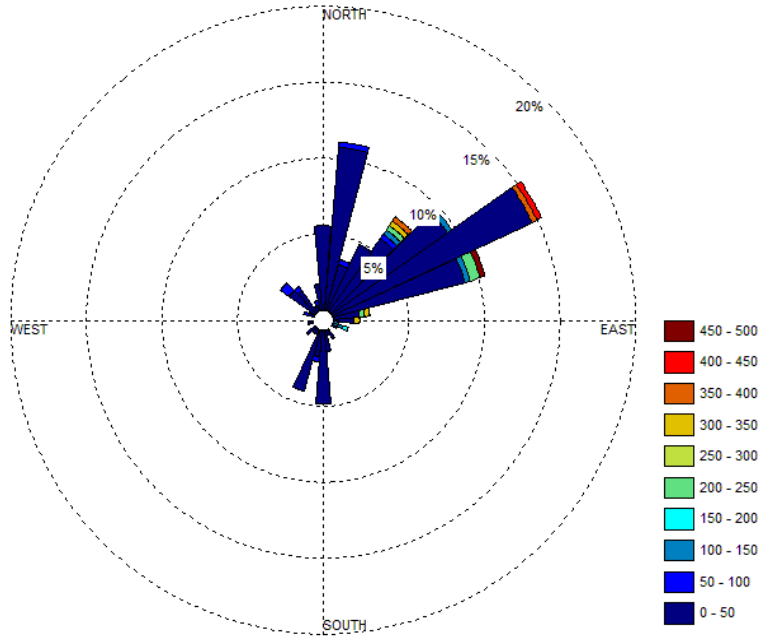
Para los días restantes se apreció un patrón similar en los que sólo el ≈5% de las mediciones superan los 300 ppb y alcanzan hasta 450 ppb, pero el resto de las mediciones se encuentran por debajo de los 100 ppb.



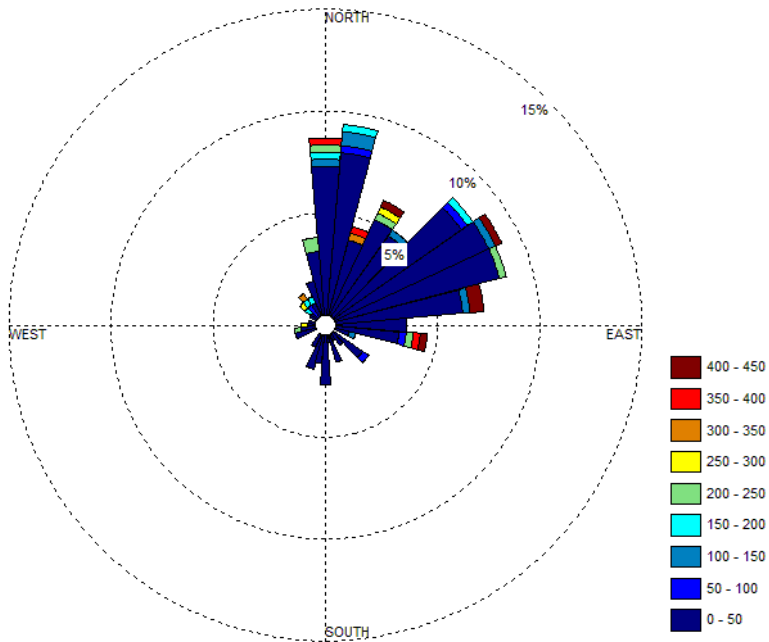
6.54 Rosa de contaminantes de las concentraciones promedio de 5 min de SO₂ registradas en la UM-Tula durante el 15 de abril del 2008.



6.55 Rosa de contaminantes de las concentraciones promedio de 5 min de SO₂ registradas en la UM-Tula durante el 25 de mayo del 2008.



6.56 Rosa de contaminantes de las concentraciones promedio de 5 min de SO₂ registradas en la UM-Tula durante el 1 de junio del 2008.



6.57 Rosa de contaminantes de las concentraciones promedio de 5 min de SO₂ registradas en la UM-Tula durante el 13 de julio del 2008.

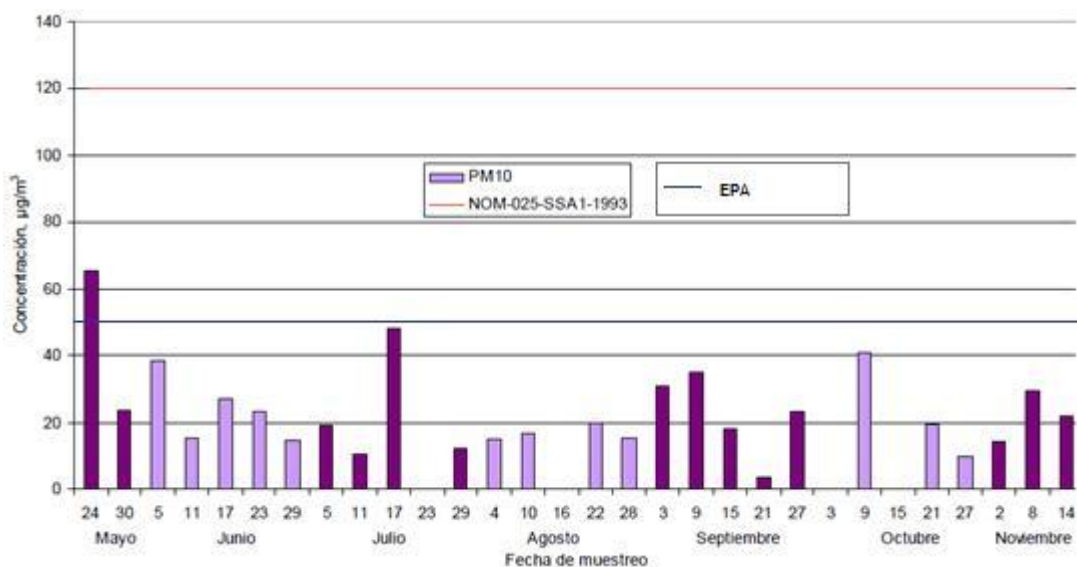
6.4 Partículas

En Tula, durante 2008 se colectaron muestras de materia particulada fracción PM_{10} en períodos de 24 h cada sexto día de muestreo. Adicionalmente, de manera simultánea en Tula y Tepeji se realizaron cuatro campañas de colecta de partículas finas, fracción $PM_{2.5}$, los resultados se presentan a continuación.

6.4.1 Series de tiempo para la concentración másica de partículas PM_{10}

Los valores de concentración de la materia particulada fracción PM_{10} se presentan en la gráfica de la gráfica 6.48. En el eje de las abscisas se presentan las fechas de muestreo y en el de las ordenadas la concentración normalizada en $\mu\text{g}/\text{m}^3$. La línea roja representa el valor de la norma vigente en México para PM_{10} . Los valores de concentración medidos se encuentran dentro de la norma NOM-025-SSA1-1993, es decir, son menores a $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para un periodo de 24 h. El intervalo de concentración es de $3.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ el 21 de septiembre a $65.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ el 24 de mayo, con una media aritmética igual a $22.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y mediana igual a $19.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Los valores también se encuentran dentro de la norma de la EPA de $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$, pero el 24 de mayo sí se rebasa la norma de la OMS de $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

En la sección anterior (tablas 6.11-13) pueden observarse los criterios estadísticos básicos para partículas en las tablas y una comparación más detallada con los diferentes estándares de calidad del aire en el mundo.



Gráfica 6.58 Concentración de partículas fracción PM_{10} medidas en la UM-Tula.

Cabe señalar que durante el mes de agosto se registró la menor concentración de PM_{10} , la cual nunca rebasó los $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Esto se debe a que durante este mes se presentó precipitación en la zona, la cual actúa como principal medio de remoción de las partículas. La precipitación también fue uno de los principales factores en el registro de concentraciones mínimas como el 21 de septiembre, que se midió el mínimo de todo el periodo de estudio.

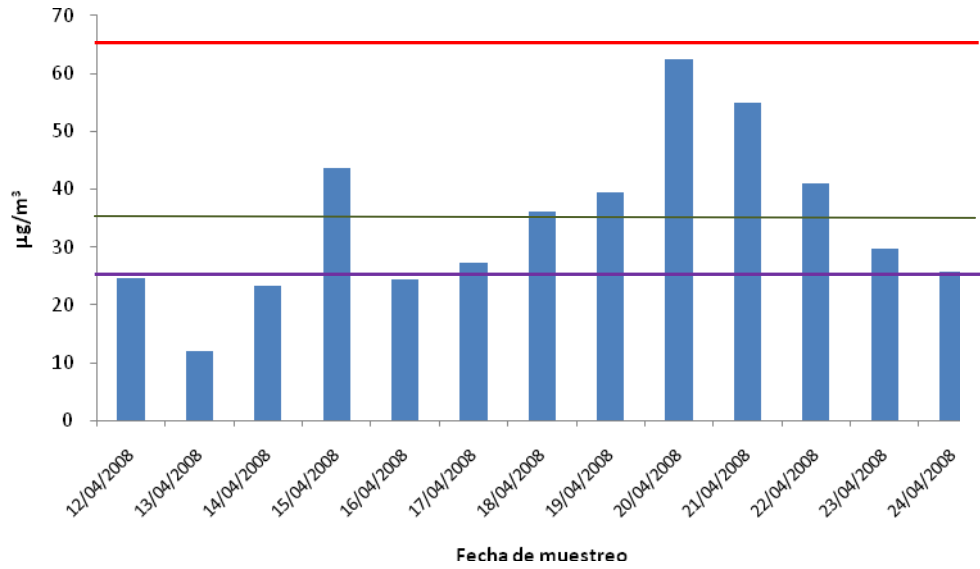
La precipitación no es el único factor que disminuye la concentración de partículas medida en un sitio. Al igual que se observa con los gases, la dirección del viento y en este caso la intensidad del mismo, desempeñan un papel fundamental en la concentración de la partículas. Cuando se registraron fuertes vientos se resuspendió gran cantidad de partículas, esto sumado a la persistencia de determinada componente de la dirección del viento (principalmente del E y NE), provocaron el registro de concentraciones mayores en la ubicación de la UM-Tula.

$PM_{2.5}$

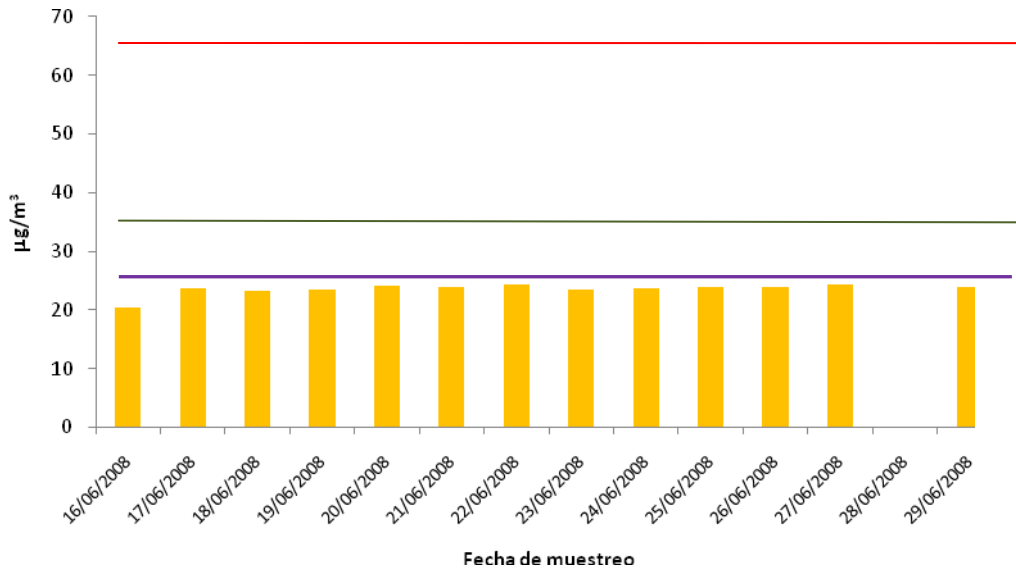
La medición de la fracción $PM_{2.5}$ se realizó en 4 campañas de muestreo de abril a noviembre del 2008. A continuación se muestra una gráfica para cada campaña de monitoreo. En el eje de las abscisas se presentan las fechas de muestreo y en el de las ordenadas la concentración normalizada en $\mu\text{g}/\text{m}^3$. La línea roja representa el valor de la norma vigente en México para $PM_{2.5}$.

Durante la primera campaña del 12 al 24 de abril, se obtuvo una media aritmética de $34.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para las mediciones promedio de 24 h. Durante este periodo se registró el máximo de las cuatro campañas el día 20 de abril con $62.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, el mínimo registrado en la campaña fue el día 13 con $12.10 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Posteriormente, se observó en la segunda campaña del mes de junio una disminución considerable en la concentración registrada para cada una de las mediciones. Con una media aritmética de $22 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para las mediciones promedio de 24 h. Durante la segunda campaña se registró un máximo de $24.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y un mínimo de $20.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, ambos muy por debajo de la media de la campaña 1.

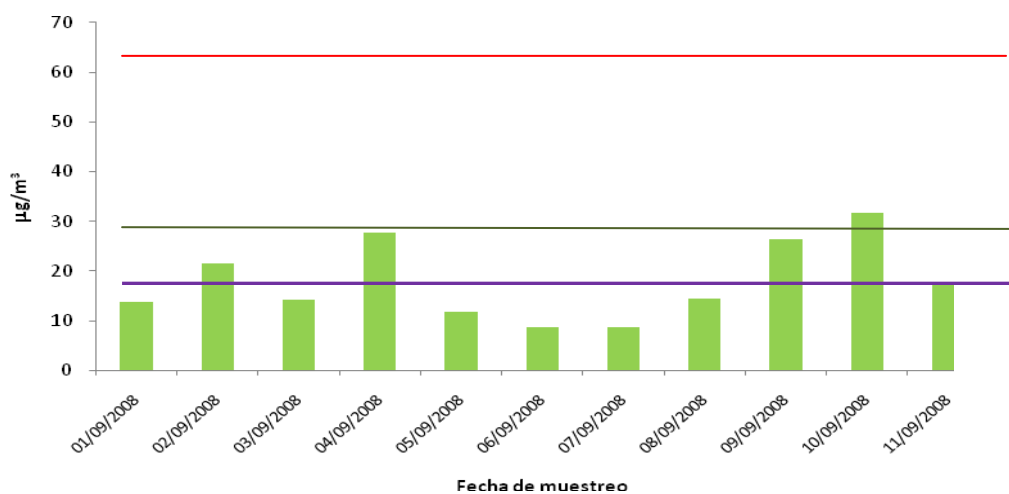


Gráfica 6.59 Concentración de PM_{2.5} durante la campaña 1 en la UM-Tula. La línea roja representa la norma vigente en México NOM-025-SSA1-1993, la verde la norma de la EPA y la morada la de la OMS.

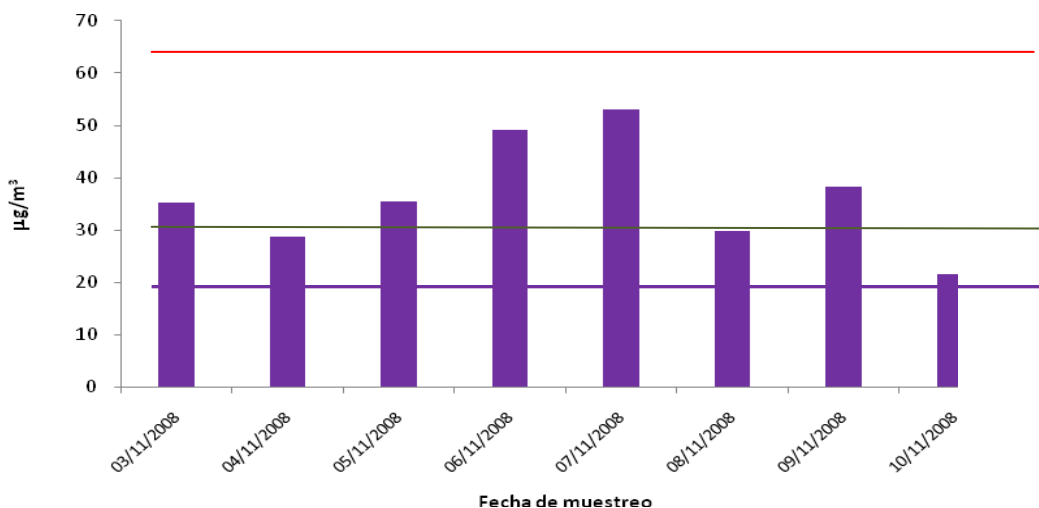


Gráfica 6.60 Concentración de PM_{2.5} durante la campaña 2 en la UM-Tula. La línea roja representa la norma vigente en México NOM-025-SSA1-1993, la verde la norma de la EPA y la morada la de la OMS.

Durante la campaña 3 se registraron los valores más bajos de entre las cuatro realizadas. Se obtuvo una media aritmética de $17.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$, un máximo de $31.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y un mínimo de $8.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Estos valores bajos podrían atribuirse a la época de lluvia, la cual provoca el fenómeno de lavado por arrastre de partículas. En noviembre, cuando este fenómeno de deposición húmeda no se presenta más, se eleva la concentración de partículas nuevamente con una media aritmética de $36.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$, lo cual representa el valor promedio más alto de las 4 campañas.

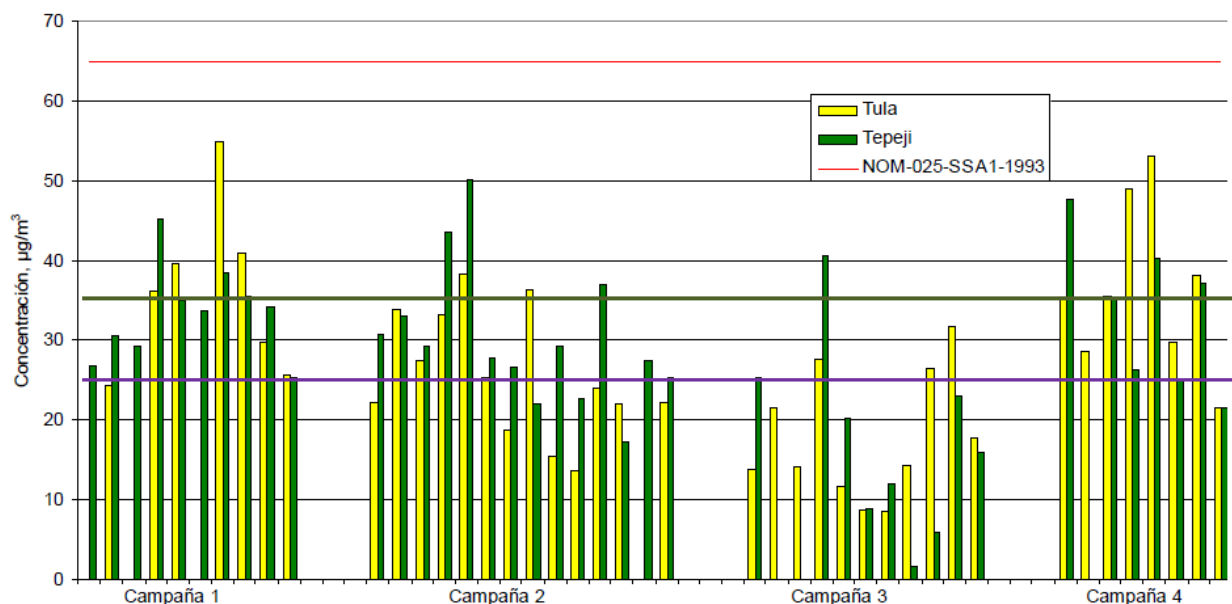


Gráfica 6.61 Concentración de $\text{PM}_{2.5}$ durante la campaña 3 en la UM-Tula. La línea roja representa la norma vigente en México NOM-025-SSA1-1993, la verde la norma de la EPA y la morada la de la OMS.



Gráfica 6.62 Concentración de $\text{PM}_{2.5}$ durante la campaña 4 en la UM-Tula. La línea roja representa la norma vigente en México NOM-025-SSA1-1993, la verde la norma de la EPA y la morada la de la OMS.

En la gráfica 6.53 se compara la concentración de partículas medida en ambos sitios de muestreo. A simple vista puede observarse cierta relación en los datos, para determinada campaña si la concentración aumentó en un sitio también lo hizo en el otro. Se puede observar que cuando la concentración de partículas disminuyó considerablemente en la campaña 3, esto coincidió tanto en la UM-Tula como en la UM-Tepeji. Puede observarse un efecto muy claro de la precipitación en la disminución de partículas durante la campaña 3 del mes de septiembre, sólo dos de las mediciones promedio de 24 h registradas, una en Tula y otra en Tepeji, rebasaron los $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$.



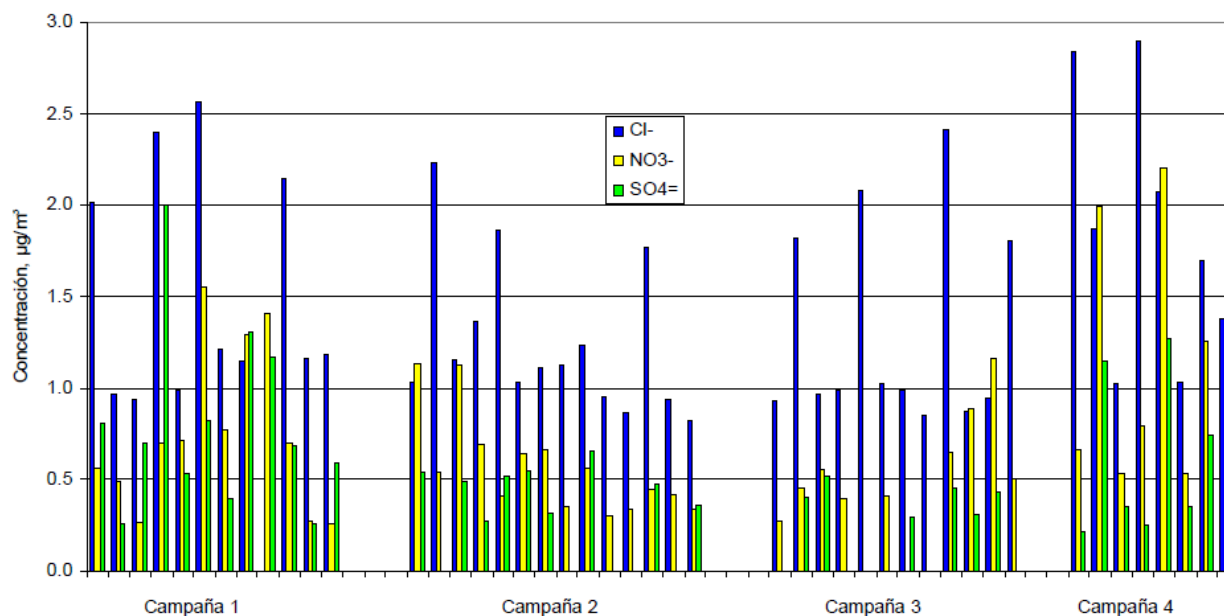
Gráfica 6.63 Concentración de $\text{PM}_{2.5}$ en las cuatro campañas en dos sitios: UM-Tula y Tepeji. La línea roja representa la norma vigente en México NOM-025-SSA1-1993, la verde la norma de la EPA y la morada la de la OMS.

6.4.2 Aniones

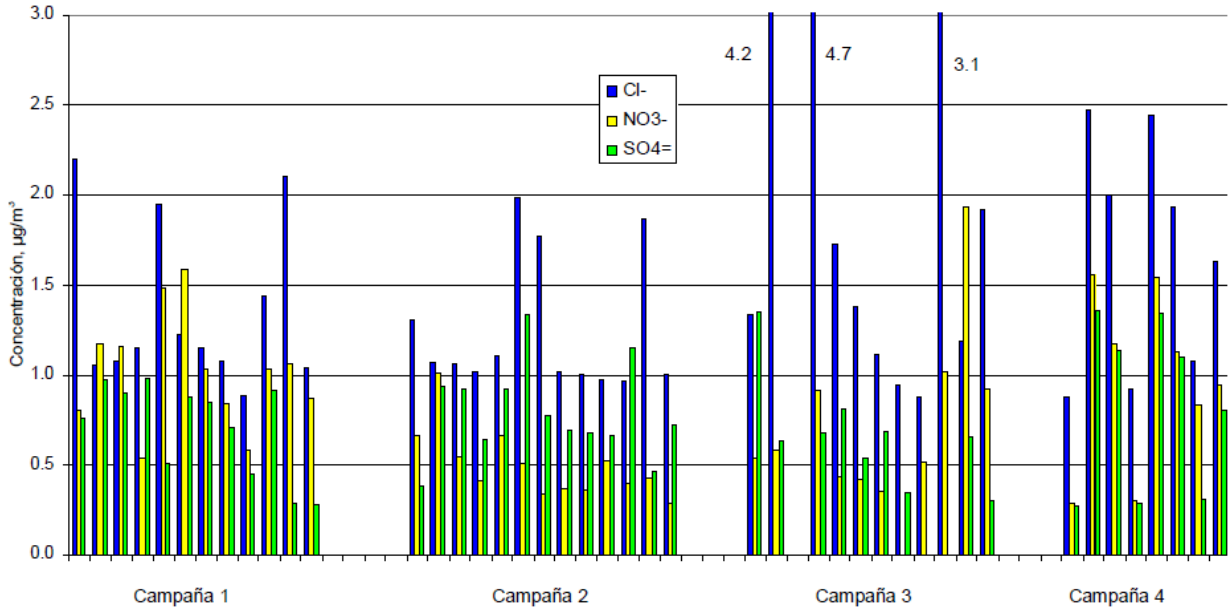
La presencia de aniones en la atmósfera influye directamente en la composición química de partículas que se miden y pueden servir como trazadores de las fuentes de emisión. Como se mencionó antes, el sulfato es el principal anión que sirve como centro de nucleación para el crecimiento de los aerosoles. Además, la presencia de ciertos iones puede ayudar a determinar el origen de la materia particulada y así las fuentes de emisión de éstas o de sus gases precursores.

En las 4 campañas el anión predominante fue el cloruro, seguido del nitrato y por último el sulfato. En términos generales se espera que de haber una influencia importante de las emisiones del complejo industrial en el sitio de medición, el ión sulfato aportara la mayor proporción en masa de la materia particulada. Sin embargo, al no observar esta dominancia de ion sulfato, se podría mencionar que la principal aportación de iones cloruros se debe a la resuspensión debido al viento y los iones nitrato que son producto del tráfico local y otras reacciones en la atmósfera. El ion cloruro rebasa frecuentemente $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ mientras que los otros dos generalmente se encuentran por debajo de este valor. Estos aniones, que forman parte del aerosol inorgánico secundario, conforman entre el 20-40% de la masa de las $\text{PM}_{2.5}$ en sitios rurales cercanos a industrias, lo cual está de acuerdo con las características y la ubicación de la UM-Tula y UM-Tepeji.

No se observan correlaciones adecuadas entre los aniones medidos, lo cual podría indicar que tienen diferente origen. El anión sulfato al ser producto principal de la oxidación del SO_2 tiene su origen en fuentes industriales como la termoeléctrica, las cementeras, la refinera y la petroquímica, mientras que el ion nitrato proviene del tráfico local y automotores al ser producto de la oxidación posterior de los NO_x ; el ion cloruro por su parte, se encuentra principalmente formando sales en el suelo, por lo que su presencia en las partículas puede atribuirse a resuspensión de material de la corteza.



Gráfica 6.64 Concentración de aniones registrados en la UM-Tula.



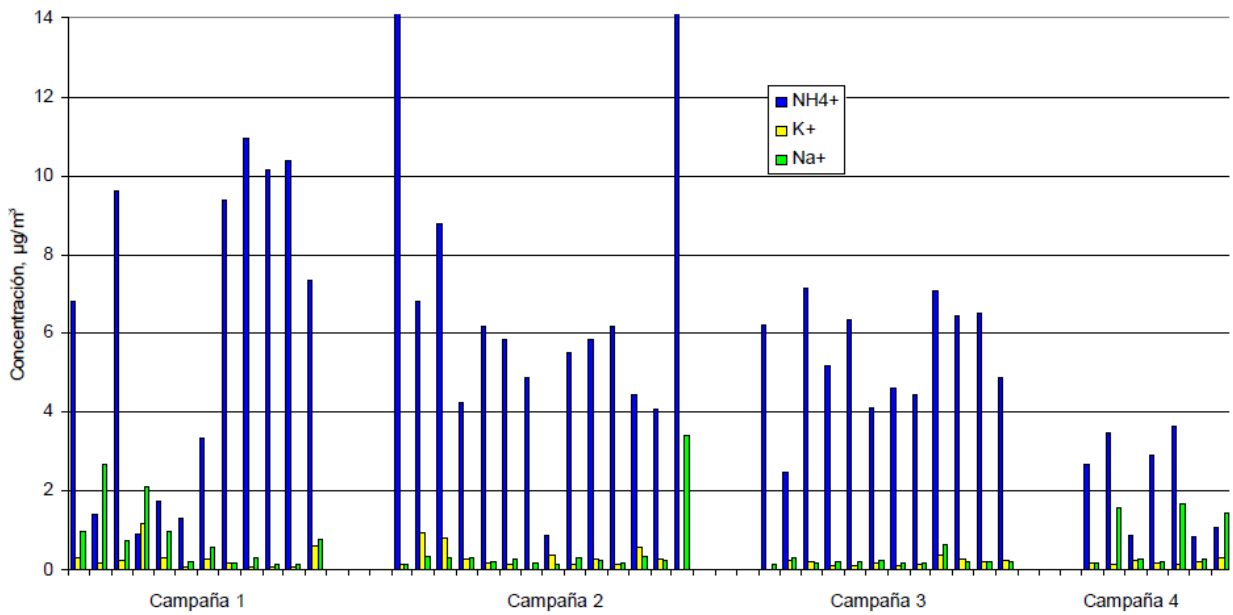
Gráfica 6.65 Concentración de aniones registrados en la UM-Tepeji.

6.4.3 Cationes

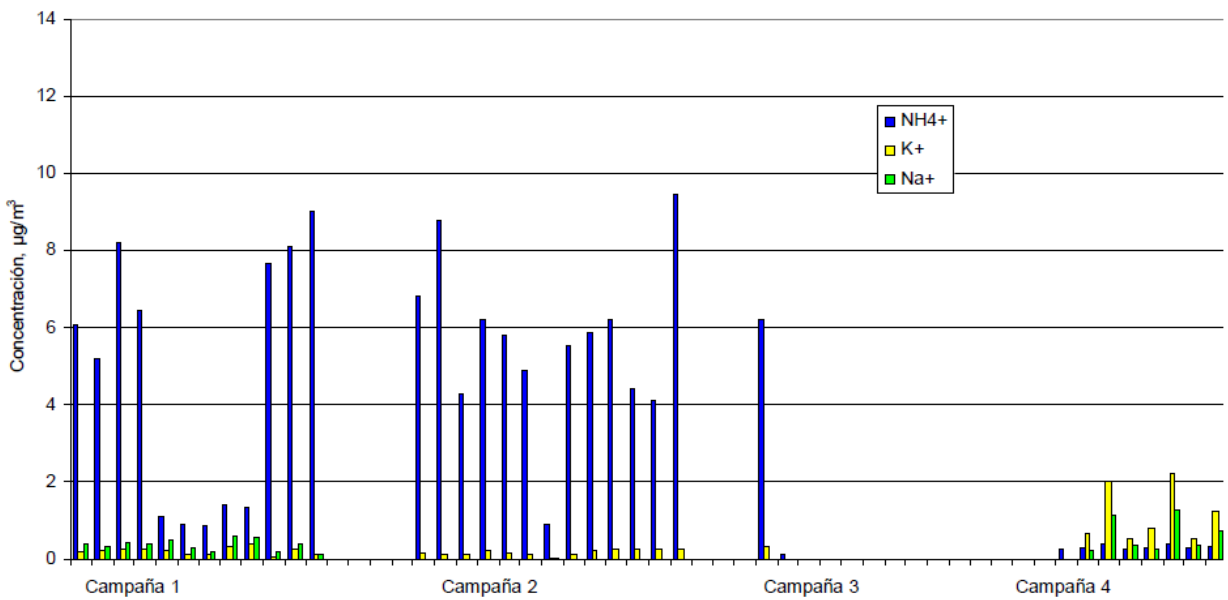
En las gráficas 6.56 y 6.57 se observa que el ion amonio predomina en todas las campañas y en ambos sitios, alcanzando valores de $14 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y constituye hasta el 56% de la masa de las partículas. El ión amonio es más abundante durante el mes de junio y septiembre y disminuye hasta valores por debajo de $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ durante la última campaña en el mes de noviembre. Se observa una correlación directa en su concentración en ambos sitios de muestreo (no hay registros en la tercera campaña en Tepeji debido a problemas con el equipo) lo cual sugiere que ambos se ven influenciados por transporte local de este contaminante.

El ion amonio proviene principalmente de la agricultura y la ganadería extensiva, siendo el amoniaco su precursor. Estos sectores contribuyen en un 85% aproximadamente en la producción de amoniaco (ganado, desechos de cultivo, fertilizantes, etc.) y en menor medida los vehículos.

Los resultados obtenidos son congruentes con las características de la zona, la cual está influenciada por este tipo de actividades al ser de tipo rural con industria cercana.



Gráfica 6.66 Concentración de cationes registrados en la UM-Tula.



Gráfica 6.67 Concentración de cationes registrados en la UM-Tepeji.

6.4.4 Metales en partículas

PM₁₀

Los metales pesados en las partículas sirven como indicadores de fuentes de contaminación, por lo tanto son muy importantes en el análisis de la calidad del aire. En esta fracción se analizaron los metales aluminio (Al), cadmio (Cd), cobalto (Co), cromo (Cr), hierro (Fe), manganeso (Mn), níquel (Ni), plomo (Pb) y vanadio (V). Sin embargo, mediante la técnica usada en el laboratorio de análisis, los niveles de concentración de aluminio, cadmio, cobalto y plomo no fueron detectados. La estadística básica (máximo, mínimo, media aritmética y mediana) de las especies detectada se presentan en la Tabla 6.12. Cabe señalar que en esta tabla sólo se incluyen aquellas muestras que presentaron valores por arriba del límite de detección y que un alto porcentaje de estas muestras quedaron por debajo de ese límite.

Estadística	Al	Cd	Co	Cr	Fe	Mn	Ni	Pb	V
	$\mu\text{g}/\text{m}^3$								
Máximo	ND	ND	ND	1.92	2.73	0.09	0.04	ND	0.11
Mínimo	ND	ND	ND	0.01	0.11	0.01	0.03	ND	0.01
Promedio	ND	ND	ND	0.16	0.67	0.02	0.03	ND	0.05
Mediana	ND	ND	ND	0.02	0.26	0.01	0.03	ND	0.03

Tabla 6.12 Concentración de metales pesados en la fracción PM₁₀ en la UM-Tula, medidos del mes de abril a noviembre en un total de 25 muestras.

PM_{2.5}

Al igual que para PM₁₀, los metales analizados son Al, Cd, Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb y V. Sin embargo, al cadmio, cobalto y plomo no se presentan concentraciones debido a que no fueron detectadas por el método analítico. Los valores de concentración detectados durante las tres primeras campañas se presentan en la Tabla 6.13 para Tula de Allende y en la Tabla 6.14 para Tepeji del Río. El aluminio solo se detectó durante dos días en ambos sitios de muestreo, el 22 de abril 4.28 y 0.89 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ y el 16 de junio 2.18 y 1.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente para Tula de Allende y Tepeji del Río.

Campaña	Estadística	Cd	Co	Cr	Fe	Mn	Ni	Pb	V
		$\mu\text{g}/\text{m}^3$							
1	Máximo	ND	ND	0.64	4.44	0.18	0.18	ND	0.07
	Mínimo	ND	ND	0.10	0.86	0.03	0.09	ND	0.05
	Promedio	ND	ND	0.29	2.44	0.06	0.14	ND	0.06
	Mediana	ND	ND	0.24	2.26	0.05	0.15	ND	0.06
2	Máximo	ND	ND	0.25	1.88	0.04	0.18	ND	ND
	Mínimo	ND	ND	0.05	0.41	0.03	0.11	ND	ND
	Promedio	ND	ND	0.08	0.92	0.03	0.14	ND	ND
	Mediana	ND	ND	0.06	0.65	0.03	0.14	ND	ND
3	Máximo	ND	ND	0.25	1.88	0.04	0.18	ND	ND
	Mínimo	ND	ND	0.05	0.41	0.04	0.11	ND	ND
	Promedio	ND	ND	0.08	0.92	0.04	0.14	ND	ND
	Mediana	ND	ND	0.06	0.65	0.04	0.14	ND	ND

Tabla 6.13 Concentración de metales pesados en la fracción $\text{PM}_{2.5}$ en la UM-Tula, medidos del mes de abril a noviembre en un total de 38 muestras.

Campaña	Estadística	Cd	Co	Cr	Fe	Mn	Ni	Pb	V
		$\mu\text{g}/\text{m}^3$							
1	Máximo	ND	ND	0.92	4.72	0.07	ND	ND	0.11
	Mínimo	ND	ND	0.11	1.15	0.03	ND	ND	0.05
	Promedio	ND	ND	0.31	2.48	0.05	ND	ND	0.08
	Mediana	ND	ND	0.27	2.31	0.05	ND	ND	0.09
2	Máximo	ND	ND	0.17	1.37	ND	ND	ND	0.11
	Mínimo	ND	ND	0.05	0.46	ND	ND	ND	0.07
	Promedio	ND	ND	0.07	0.83	ND	ND	ND	0.08
	Mediana	ND	ND	0.05	0.75	ND	ND	ND	0.08

Tabla 6.14 Concentración de metales pesados en la fracción $\text{PM}_{2.5}$ en la UM-Tepeji, medidos del mes de abril a noviembre en un total de 38 muestras.

7. Conclusiones

Se realizó un estudio de la calidad del aire viento abajo del Complejo Industrial en Tula durante el 2008, mediante el monitoreo de contaminantes criterio y mediciones de parámetros meteorológicos en superficie y a 60 m de altura. En una primera aproximación se generaron series de tiempo de los datos validados para observar tendencias estacionales, picos de contaminación considerables y detectar posibles anomalías en las mediciones. Posteriormente mediante un modelo matemático estadístico desarrollado por la EPA que supone un comportamiento lognormal de los datos de contaminación del aire y que fue validado mediante las pruebas de bondad de ajuste de Smirnov-Kolmogorov y Anderson-Darling, se analizó el conjunto de datos discontinuos para cada uno de los contaminantes medidos.

En cuanto a las variables meteorológicas, se observó que el viento tiene un promedio de intensidad de entre 3 y 4.2 m/s en la torre de 65 m y que abril, junio y septiembre fueron los meses con vientos más intensos, mientras que en noviembre se presentó el mínimo. En la estación meteorológica en superficie, se observa que el promedio de la intensidad del viento es mucho más constante, entre 1.5 m/s y 2 m/s, con lo cual se prueba la influencia de obstáculos a nivel superficie y de la topografía del terreno.

La radiación solar y la temperatura son las principales variables meteorológicas relacionadas con la formación de ozono al ser esta reacción de tipo fotoquímica y dependiente de la temperatura, por lo tanto en abril y mayo se registraron las mayores concentraciones de este contaminante ya que estos meses se caracterizaron por altas temperaturas y cielos despejados, aunque en algunos casos su alta concentración se atribuyó al transporte de masas de aire. Sólo un 15% de los valores del ozono estuvieron por arriba de las 50 ppb. Siguiendo los estándares mexicanos y de la EPA, los máximos de las concentraciones promedio de 1 h y 8 h no son excedidos, con sólo un par de excepciones. Cabe resaltar que el estándar AOT40 de ozono de $18\ 000\ \mu\text{g m}^{-3}$ (9187 ppb) y el estándar a largo plazo de $6\ 000\ \mu\text{g m}^{-3}$ (3062 ppb) sí fueron rebasados para los meses de mayo a julio, implicando posible afectación a los cultivos y bosques.

El patrón de NO_2 y NO , presenta máximos por mañana y noche debido principalmente a emisiones de los automotores, al igual que el CO con el máximo de concentración a las 7 h y un segundo pico por la tarde o noche entre las 18 h y 22 h. El estándar de 1 h de NO_2 nunca fue rebasado; para el CO ninguno de los estándares es excedido, registrándose

máximos de 3.11 ppm, 2.93 ppm, 2.47 ppm y 1.50 ppm, para promedios de 15, 30, 60 minutos y 8 horas respectivamente.

En cuanto al SO_2 , se observó un patrón muy regular con máximos a las 11 am, ocasionado por un efecto típico de transporte por viento, teniendo como principales direcciones de proveniencia NE y ENE. Esto coincide con la ubicación del complejo industrial, por lo que estos picos se pueden atribuir directamente a la pluma de emisión del complejo Industrial en Tula. El estándar para 1 h de exposición, establecido en 75 ppb por la EPA (en México no existe una norma equivalente) es excedido aproximadamente el 5% de las mediciones. Se analizaron separadamente mediante rosas de viento de contaminantes los días que se rebasó este estándar y que correspondieron al 15 y 17 de abril; 5, 15, 25 y 27 de mayo; 1, 14 y 26 de junio; 13 y 17 de julio; 1, 2, 3, 7, 8 y 10 de agosto; 3, 10 y 19 de septiembre; 1, 3, 15, 21, 26, 29 y 30 de octubre y 16 de noviembre. De esta forma se confirmó que el complejo industrial en Tula es la principal fuente de estos episodios de contaminación. El valor promedio de SO_2 para 24 h establecido tanto por la EPA (140 ppb) y la NOM (130 ppb), no fue rebasado a lo largo del estudio. Sin embargo, aquél sugerido por la OMS (47 ppb) fue rebasado en 1% del tiempo. A partir del modelo estadístico, se estimaron concentraciones máximas anuales esperadas de 839 ppb, 363 ppb, 48 ppb y 72 ppb para 10 min, 1 h, 24 h, y un año respectivamente.

Se apreció una correlación directa entre NO y NO_x , NO_2 y NO_x , que sólo es válida entre el amanecer y el mediodía y en una escala espacial local porque la formación de NO_2 es fotoquímica y más tarde es producto de que viene transportada en masas de aire, también se observó una correlación entre los NO_x y el SO_2 lo que podría sugerir un aporte de la zona industrial o simplemente un acarreo de las masas de aire de otra región. El CO al ser emitido por fuentes móviles presentó concentraciones de tráfico local sin correlación con otros gases.

El monitoreo de partículas suspendidas no mostró excedencias con respecto a la norma mexicana. Las PM_{10} muestreadas a 24 h resultaron en una media aritmética de 22.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ durante el 2008 y los niveles más altos se vincularon con vientos intensos y mecanismos de resuspensión. Las $\text{PM}_{2.5}$ muestreadas durante 4 campañas de medición, presentaron los niveles más bajos en la temporada de lluvias. La media medida en Tepeji fue mayor en un 12% aproximadamente que en Tula. Esto puede ser debido a que su ubicación con respecto al complejo industrial es favorecida por los vientos

predominantes del N y NE. El ion sulfato no fue el anión principal detectado en la materia particulada, como hubiera sido esperado de haber una influencia importante por el complejo industrial. La dominancia del ion cloruro indica la resuspensión de partículas debido al viento y al no haber correlación significativa con los sulfatos detectados, los nitratos medidos en ambos sitios tienen probablemente como principal origen el tráfico vehicular y las reacciones de superficie en fase acuosa en la atmósfera. No se detectaron concentraciones elevadas de metales pesados en las partículas muestreadas durante el estudio, aunque en algunos de estos casos se debió a que dichos valores se encontraban por debajo del límite de detección, por lo que se sugeriría un estudio futuro en este rubro.

Se corroboró en este estudio que las concentraciones ambientales de gases contaminantes se ajustan preferentemente a una distribución del tipo lognormal o normal y aplicando un modelo estadístico como el sugerido por la EPA, pueden completarse bases de datos discontinuos y predecir satisfactoriamente concentraciones máximas para diferentes tiempos promedio y así compararlas con estándares de calidad del aire.

8. Referencias bibliográficas

- API. (1999). Model 450 UV Photometric Ozone Monitor Operator's Manual. *Advanced Pollution Instrumentation, Inc* .
- Cabrera Vivas, F. C. (2008). *Evaluación de un modelo de dispersión de contaminantes atmosféricos con la técnica espectroscópica de DOAS pasiva*. D.F., México: UNAM.
- CCA-UNAM. (2008). *Monitoreo y Modelación de las emisiones a la atmósfera en Tula*. Distrito Federal: UNAM.
- CENICA. (2008). *Resultados de la aplicación de modelos de simulación en Salamanca, Gto. y en Tula, Hgo*. Salamanca, Gto. y Tula, Hgo.
- CEPAL. (2007). *Evaluación de Externalidades Ambientales del Sector Energía en las Zonas Críticas de Tula y Salamanca*.
- Charlson, R.J., S.E. Schwartz, J.M. Hales, R.D. Cess, J.A. Coakley, Jr., J.E. Hansen, and D.J. Hoffman, 1992: Climate forcing by anthropogenic aerosols. *Science*, 255, 423-430, doi:10.1126/science.255.5043.423.
- Chow, J., Watson, J., Edgerton, S., & Vega, E. (1997). Chemical composition of PM_{2.5} and PM₁₀ in Mexico City during winter 1997. *The Science of the Total Environment*. 287 , 177.
- Climatronics. (2001). Manual-F460 Wind Sensors. Bohemia, NY: Climatronics Corporation.
- CS105/CS105MD. (2007). Barometric Pressure Sensor Instruction Manual. Logan UT.
- EA. (2007). Air Pollution in Europe 1990-2004. EEA Report No2/2007. *European Environmental Agency* .
- EEA. (2005). *Spatial assessment of PM₁₀ and ozone concentrations in Europe*. Copenhagen: European Environment Agency.
- Environmental Protection Agency, U. (1975). *A mathematical model for relating Air Quality Measurements to Air Quality Standards*. North Carolina: U.S. EPA.
- EPA. (2000). Guideline Document for Ambient Monitoring of 5-minute SO₂ Concentrations. *U.S. Environmental Protection Agency* .
- EPA-450/3-77-013. (1977). Optimum Site Exposure Criteria for SO₂ Monitoring. *Environmental Protection Agency* .
- EPA-454/R-98-004. (1998). Quality Assurance Handbook for the Air Pollution Measurement Systems. *U.S. Environmental Protection Agency* .
- Estado de Hidalgo. (2002). *Inventario de Emisiones*. Hidalgo.

García Reynoso, J. A. (2002). *Evaluación de escenarios utilizando el modelo regional de calidad del aire Multiscale Climate Chemistry Model*. México, Distrito Federal: Centro de Ciencias de la Atmósfera UNAM.

Grutter, M., & Basaldud, R. (2006). Técnicas ópticas de percepción remota para la caracterización de gases atmosféricos. *Contaminación Atmosférica V, El Colegio Nacional, ISMN 970-640-303-5*, 91-117.

INE. (2010). *Red de Monitoreo Atmosférico del estado de Hidalgo*. Hidalgo, México: Dirección General del Centro Nacional de Investigación y Capacitación Ambiental. Sistema Nacional de Información de la Calidad del Aire.

Jacob, D. J. (1999). *Atmospheric Chemistry*. Princeton, New Jersey: Princeton University Press.

Jacobson, M. (2002). *Atmospheric Pollution*. Cambridge University Press.

Lancaster N. 1985. Variations in wind velocity and sand transport on the windward flanks of desert sand dunes. *Sedimentology* 32: 581-593.

Li-Cor. (2004). *Radiation Measurement Instruments*. LI-COR Biosciences.

Lippmann, M. (1989), "Calibration of Air Sampling Instruments". *Air Sampling Instruments*, 7th Edition, American Conference of Governmental Industrial Hygienists, Cincinnati, Ohio: 73-100.

Lowry, P. W. (1975). *Compendio de apuntes para la formación del personal meteorológico de clase IV*. México: Dirección General de Geografía y Meteorología.

Malm W. C. (1979), Considerations in the measurement of visibility, *J. Air Pollut. Control Ass.* 29: 1742-1752.

NOM-021-SSA1. (1993). Criterio para evaluar la calidad del aire, monóxido de carbono (CO). México: Secretaría de Salud.

NOM-022-SSA1. (1993). Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente con respecto al bióxido de azufre SO₂. México: Secretaría de Salud.

NOM-023-SSA1. (1993). Criterio para evaluar la calidad del aire, bióxido de nitrógeno (NO₂). Secretaría de Salud.

NOM-025-SSA1. (1993). Criterios para evaluar la calidad del aire ambiente, con respecto a material particulado. México: Secretaría de Salud.

NOM-CCAM-004-ECOL. (1993). Métodos de medición para determinar la concentración de bióxido de nitrógeno en el aire ambiente y los procedimientos para la calibración de los equipos de medición. México: Secretaría de Salud.

NOM-CCAM-005-ECOL. (1993). Métodos de medición para determinar la concentración de bióxido de azufre en el aire ambiente y los procedimientos para la calibración de los equipos de medición. México: Secretaría de Salud.

NOM-CCAM-036-ECOL. (1993). Métodos de medición para determinar la concentración de ozono en el aire ambiente y los procedimientos para la calibración de los equipos de medición. México: Secretaría de Salud.

Pope, C., & al., e. (2002). Lung Cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution. *Journal of the American Medical Association* , 1132-1141.

Querol, X., Pey, J., Minguillón, M. C., Pérez, N., Alastuey, A., Viana, M., y otros. (2008). PM speciation and sources in Mexico during the MILAGRO-2006 Campaign. *Atmos. Chem. Phys.*, 8 , 111-128.

Red Automática de Monitoreo Atmosférico. (2010). RAMA. Obtenido de <http://www.sma.df.gob.mx/simat/pnrama2.htm#>

Rivera, C., Sosa, G., Wöhrnschimmel, H., de Foy, B., Johansson, M., & Galle, B. (2009). Tula industrial complex (Mexico) emissions of SO₂ and NO₂ during the MCMA 2006 field campaign using a mobile mini-DOAS system. *Atmospheric Chemistry and Physics* , 6351-6361.

Scientific, C. (1997). CR10X Measurement and Control Module Operator's Manual. Alberta, Canadá.

Scientific, C. (1997). CR10X Measurement and Control Module Operator's Manual. Alberta, Canada.

Seinfeld, J. H., & Pandis, S. N. (2006). *Atmospheric Chemistry and Physics*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.

TEI. (2002). Model 111/111S Zero Air Supply Instruction Manual. Thermo Environment Corporation.

TEI. (2001a). Model 42C NO-NO₂-NO_x Analyzer Operator's Manual. Thermo Environment Corporation.

TEI. (2004). Model 43C SO₂ Analyzer Operator's Manual. Thermo Environment Corporation.

TEI. (2001b). Model 48C Gas Filter Correlation (GFC) CO Analyzer Operator's Manual. Thermo Environment Corporation.

Teledyne-API. (2005). Model 702 Precision Calibrator Operation's Manual. Teledyne Instruments-Advanced Pollution Instruments, Inc.

- Vaisala. (2006). Vaisala HUMICAP Humidity and Temperature Probes. Helsinki, Finland.
- Vallero, D. A. (2008). *Fundamentals of air pollution*. San Diego, California: Elsevier.
- Vega, E., Reyes, E., Sánchez, G., Ortiz, E., Ruiz, M., Chow, J., y otros. (2002). Basic statistics of PM₁₀ and PM_{2.5} in the atmosphere of Mexico City. *The Science of the Total Environment*. 287 , 167-176.
- Vega, E., Romero, D., Barbiux, M., García, I., & Ruiz, M. (1995). *Problemática de las partículas suspendidas en la atmósfera de la Ciudad de México*. Ciudad de México: Informe Técnico IMP.
- Watson, J. G., & Chow, J. C. (1990). Survey of fine particle sampling systems used in visibility studies. *Air and Waste Management Association* .
- WHO. (1987). *Air quality guidelines for Europe*. Copenhagen: WHO Regional Publications, European Series, No. 23.
- WHO. (2000). *Air quality guidelines for Europe, 2nd ed.* Copenhagen: WHO Regional Publications, European Series, No. 91.
- WHO. (2005). *Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfure dioxide*. Geneva: World Health Organization.
- WHO. (1980). Analysing and Interpreting Air Monitoring Data. *WHO Offset Publication No. 51* .
- WHO. (2002). World Health Report: Reducing Risks, Promoting Healthy Life. *World Health Organization* .
- Wilks, D. (2006). *Statistical Methos in the Atmospheric Sciences*. IGS.

9. Anexos

9.1 Cálculo del estadístico D_{\max} para la prueba de bondad de ajuste de Kolmogorov-Smirnov

Hipótesis a contrastar:

H_0 : Los datos analizados siguen una distribución M .

H_1 : Los datos analizados no siguen una distribución M .

Estadístico de contraste:

$$D = \sup_{1 \leq i \leq n} \left| \hat{F}_n(x_i) - F_0(x_i) \right|$$

Donde,

* x_i es el i -ésimo valor observado en la muestra (cuyos valores se han ordenado previamente de menor a mayor).

* $F_n(x_i)$ es un estimador de la probabilidad de observar valores menores o iguales que x_i .

* $F_0(x_i)$ es la probabilidad de observar valores menores o iguales que x_i cuando H_0 es cierta.

Entonces, D es la mayor diferencia absoluta observada entre la frecuencia acumulada observada $F_n(x)$ y la frecuencia acumulada teórica $F_0(x)$, obtenida a partir de la distribución de probabilidad que se especifica como hipótesis nula.

Por lo tanto,

Si $D \leq D_\alpha \Rightarrow$ Aceptar H_0
Si $D > D_\alpha \Rightarrow$ Rechazar H_0

n	nivel de significatividad α	
	0.05	0.01
191	9.84061	11.79427
204	9.52190	11.41228
220	9.16912	10.98946
221	9.14835	10.96457

Tabla 9.1 Valores críticos D_α para la prueba de Smirnov-Kolmogorov.

9.2 Cálculo del estadístico A^2 para la prueba de bondad de ajuste de Anderson-Darling

Esta es una prueba no paramétrica para determinar si los datos de una muestra provienen de una distribución específica. La fórmula para el estadístico A determina si los datos $\{Y_1 < \dots < Y_N\}$ vienen de una distribución con función acumulativa F .

$$A^2 = -N - S$$

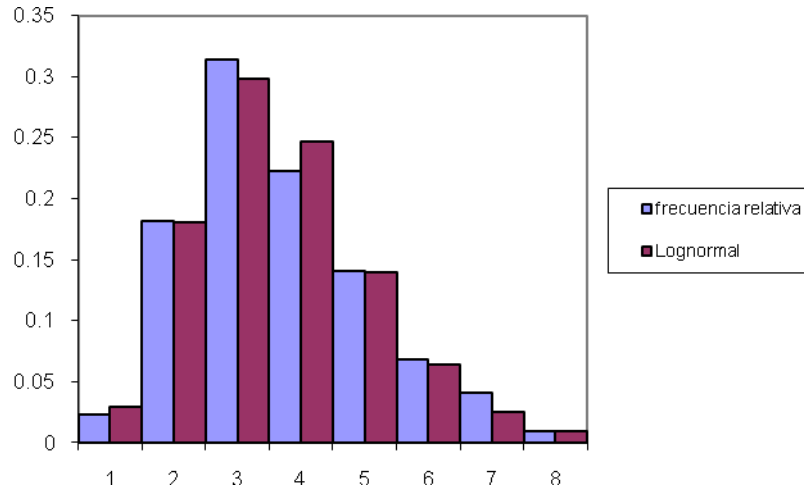
$$S = \sum_{k=1}^N \frac{2k-1}{N} [\ln F(Y_k) + \ln (1 - F(Y_{N+1-k}))]$$

El estadístico de la prueba se puede entonces comparar contra las distribuciones del estadístico de prueba (dependiendo que F se utiliza) para determinar el P-valor.

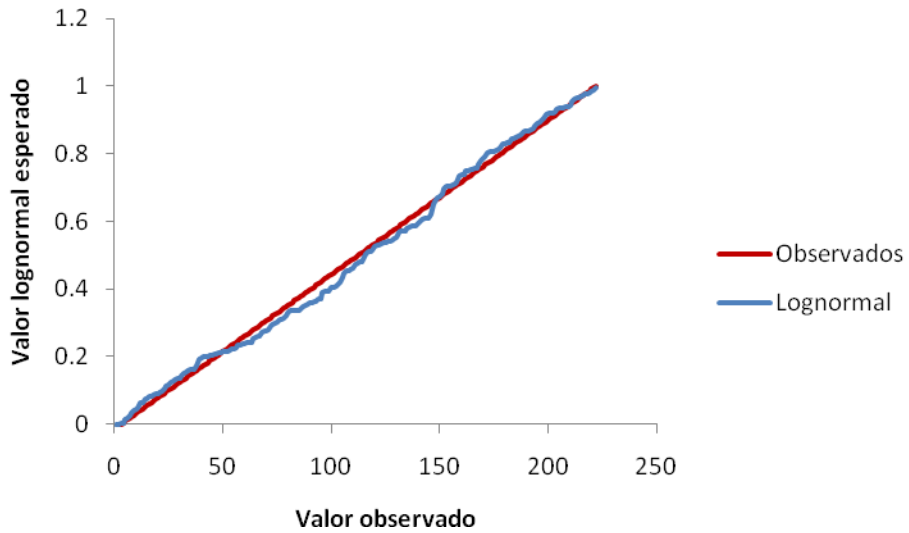
Caso	Estadístico de Prueba Ajustado	1- α			
		0.900	0.950	0.0975	0.990
Todos los parámetros se conocen	A_n^2 para $n \geq 5$	1.933	2.492	3.070	3.857
$N(\bar{X}(n), S^2(n))$	$\left(1 + \frac{4}{n} - \frac{25}{n^2}\right) A_n^2$	0.632	0.751	0.870	1.029

Tabla 9.2 Valores críticos para el estadístico A.

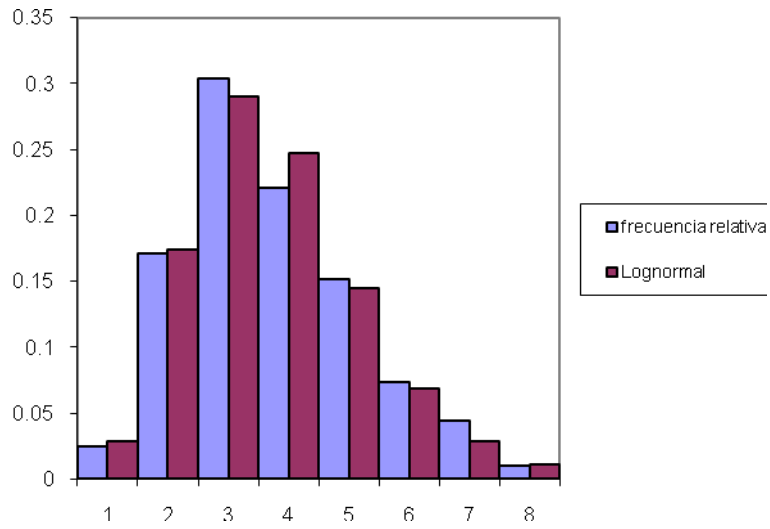
9.3 Histogramas de frecuencias y gráficas P-P.



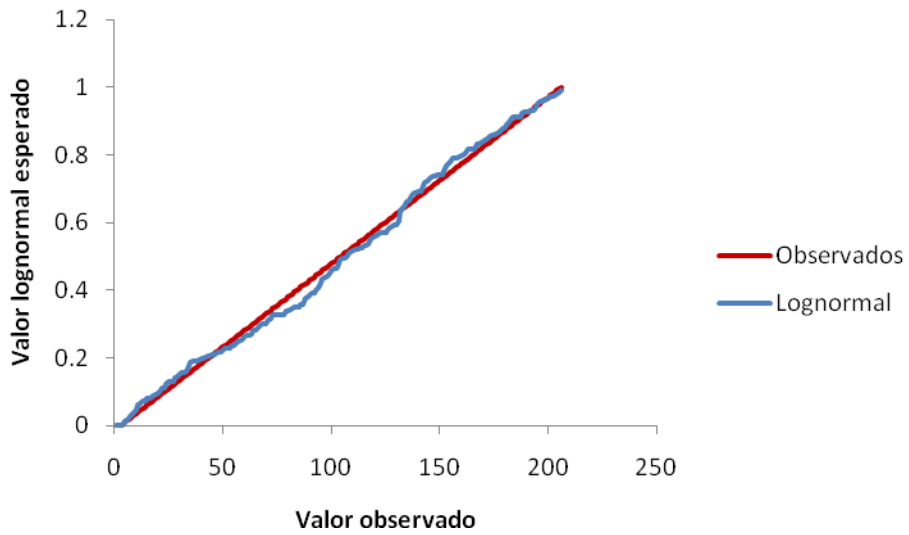
Gráfica 9.1 Histograma de frecuencia relativa para Ozono de valores promedio por día.



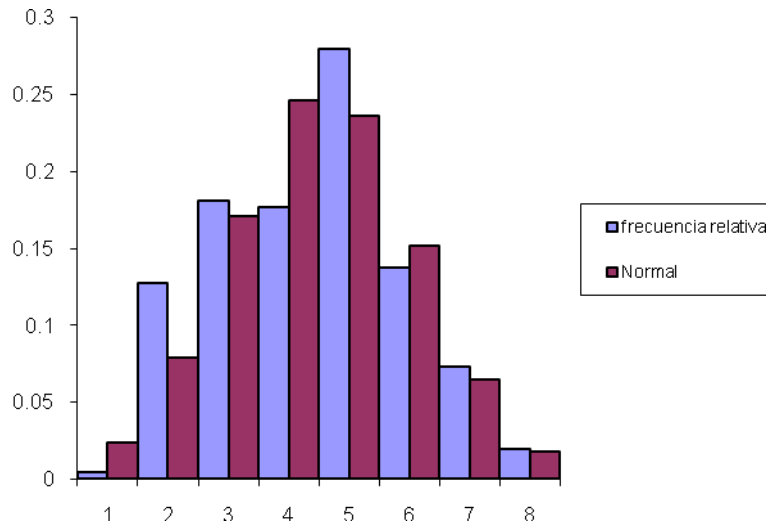
Gráfica 9.2 Gráfico P-P para valores promedio por día de Ozono.



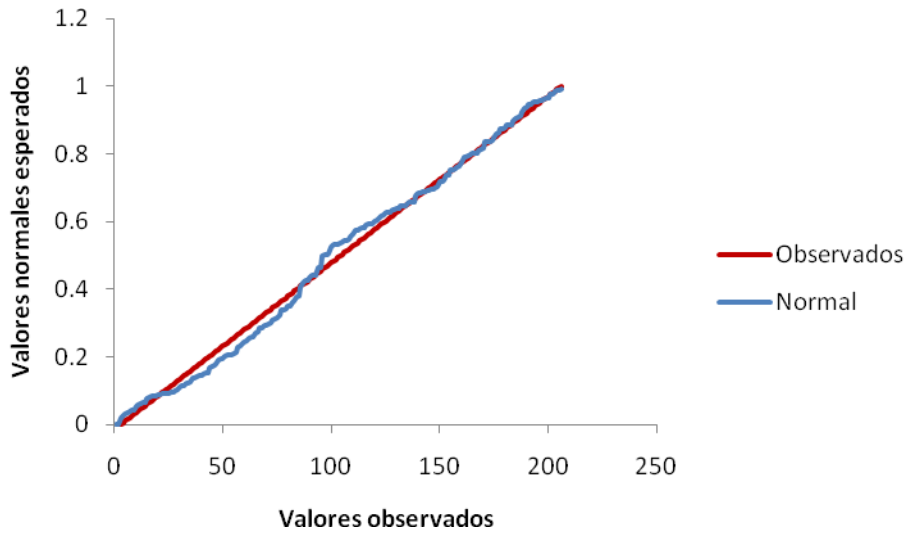
Gráfica 9.3 Histograma de frecuencia relativa para monóxido de nitrógeno de valores promedio por día.



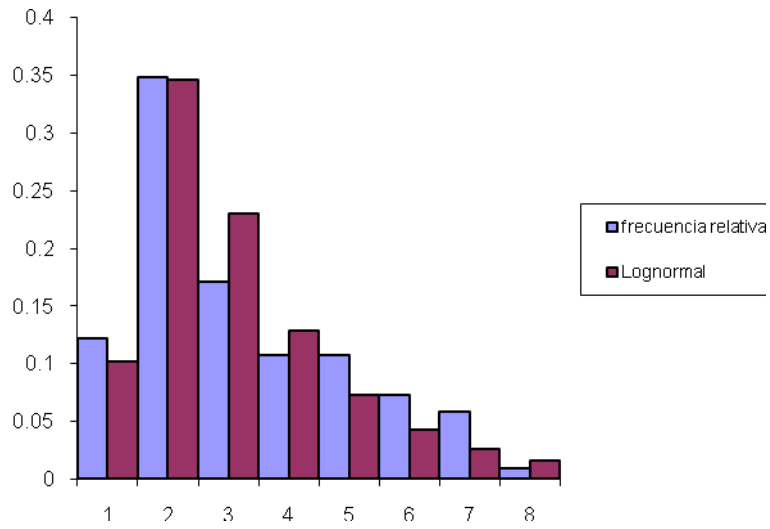
Gráfica 9.4 Gráfico P-P para valores promedio por día de monóxido de nitrógeno.



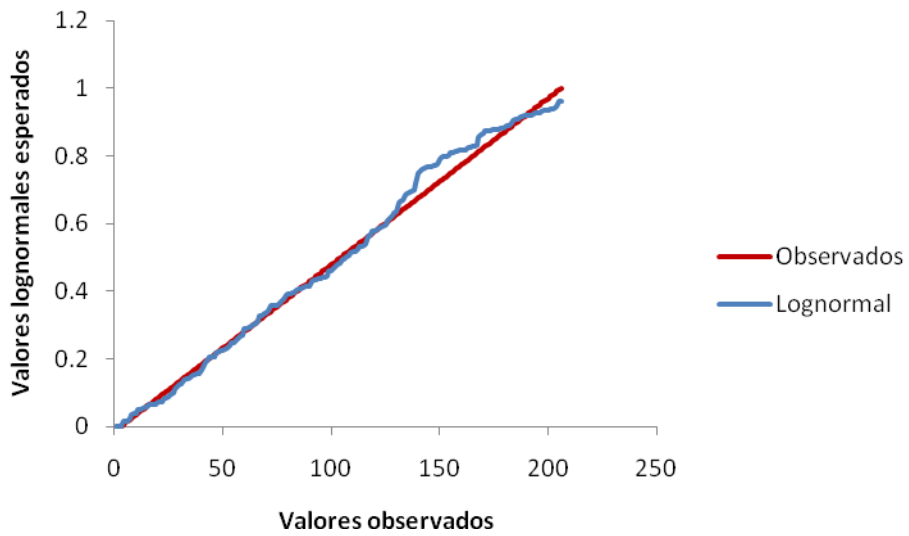
Gráfica 9.5 Histograma de frecuencia relativa para dióxido de nitrógeno de valores promedio por día.



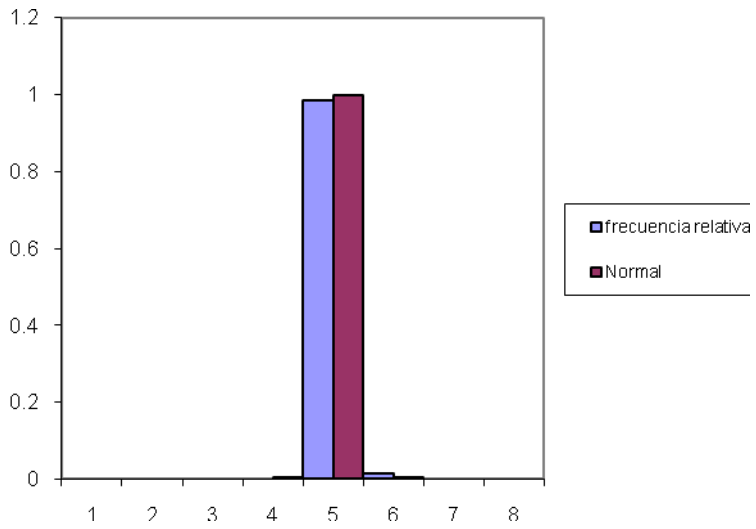
Gráfica 9.6 Gráfico P-P para valores promedio por día de dióxido de nitrógeno.



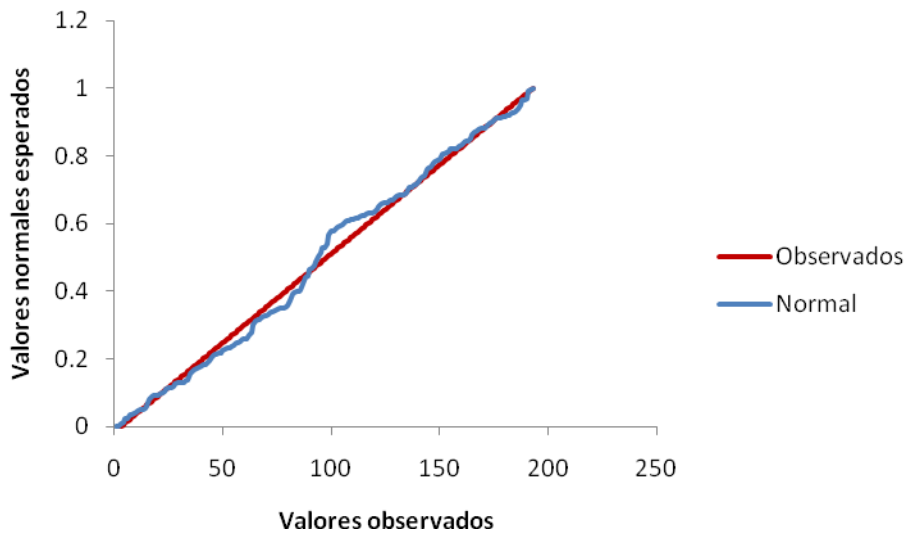
Gráfica 9.7 Histograma de frecuencia relativa para NO_x de valores promedio por día.



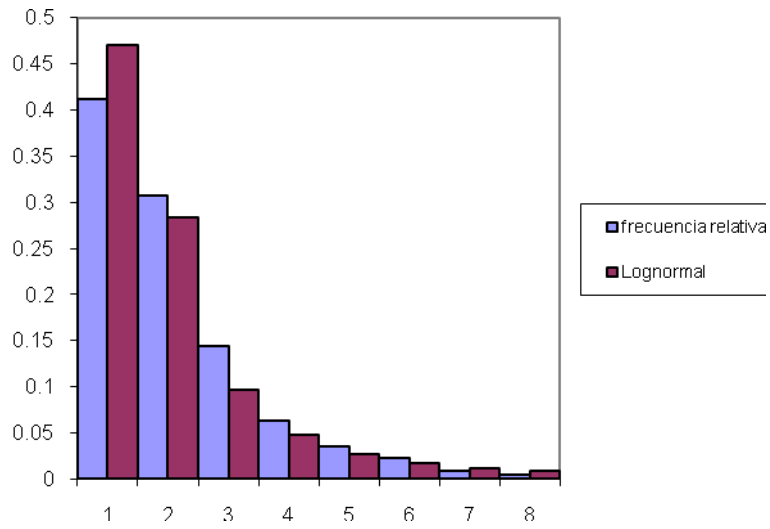
Gráfica 9.8 Gráfico P-P para valores promedio por día de NO_x.



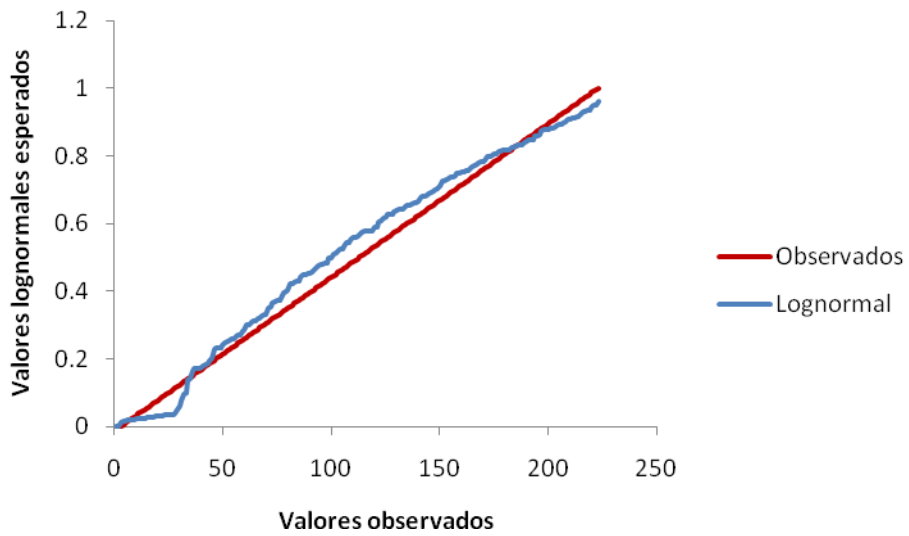
Gráfica 9.9 Histograma de frecuencia relativa para CO de valores promedio por día.



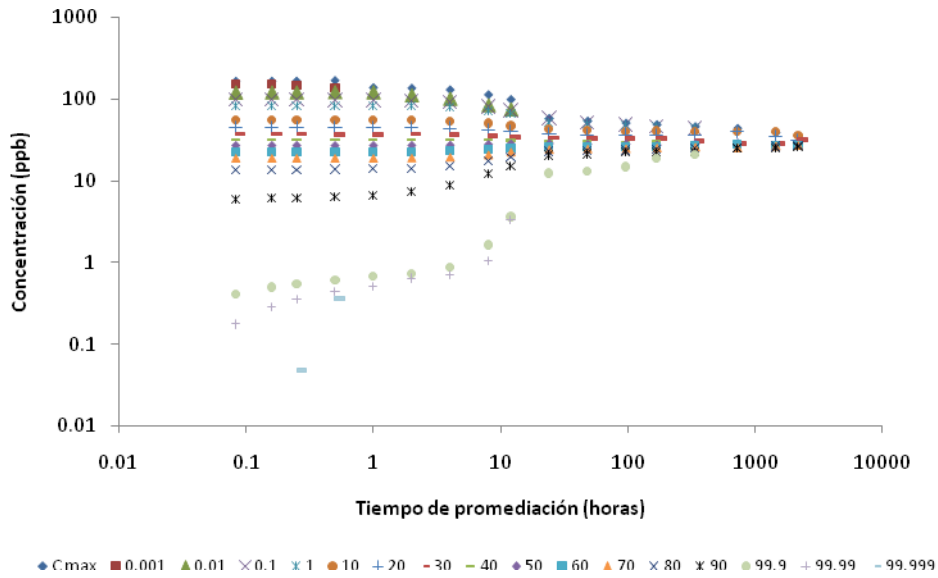
Gráfica 9.10 Gráfico P-P para valores promedio por día de CO.



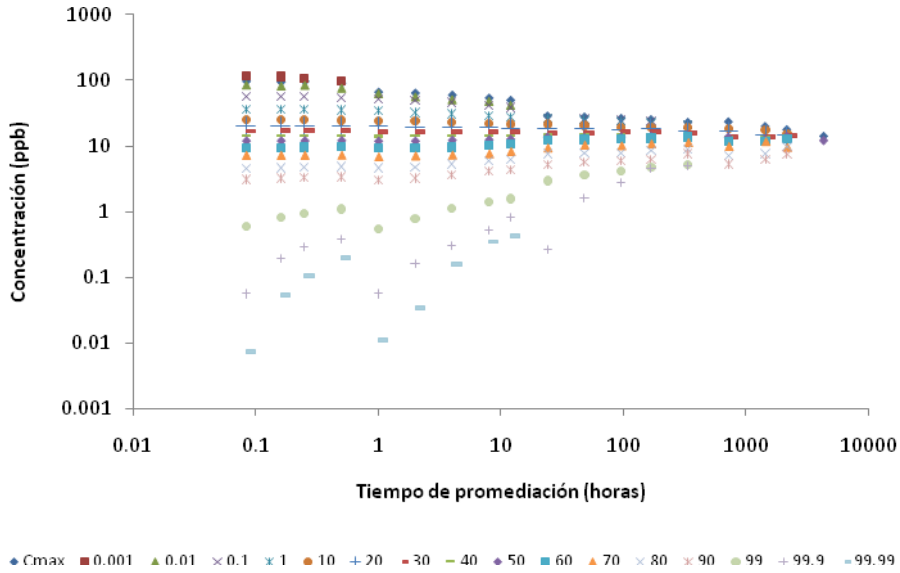
Gráfica 9.11 Histograma de frecuencia relativa para SO₂ de valores promedio por día.



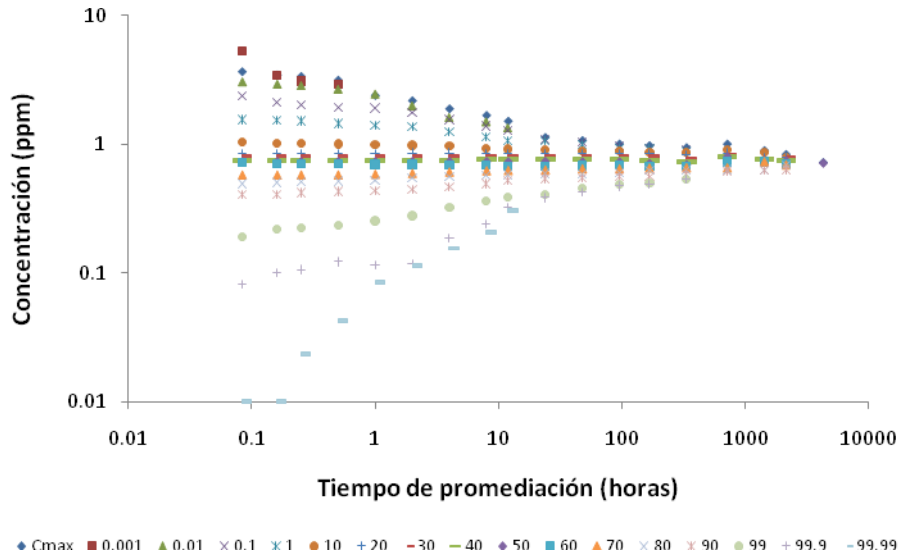
Gráfica 9.12 Gráfico P-P para valores promedio por día de SO₂.



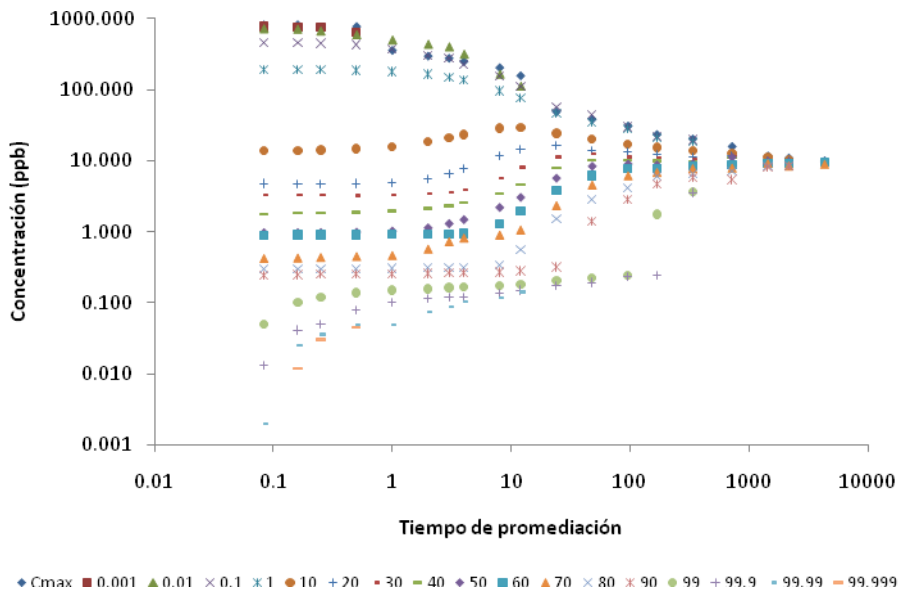
Gráfica 9.13 Concentración (ppb) en función del tiempo de promediación y la frecuencia, para ozono, Tula, Hidalgo, abril 14 a noviembre 11, 2008.



Gráfica 9.14 Concentración (ppb) en función del tiempo de promediación y la frecuencia, para NO₂, Tula, Hidalgo, abril 14 a noviembre 11, 2008.



Gráfica 9.15 Concentración (ppm) en función del tiempo de promediación y la frecuencia, para CO, Tula, Hidalgo, abril 14 a noviembre 11, 2008.



Gráfica 9.16 Concentración (ppb) en función del tiempo de promediación y la frecuencia, para SO₂, Tula, Hidalgo, abril 14 a noviembre 11, 2008.