



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

---

POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA  
INSTITUTO DE GEOFÍSICA  
CENTRO DE CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA

ESTUDIO DE LOS PROCESOS DE TRANSPORTE  
DE CONTAMINANTES Y LA EVOLUCIÓN DE LAS  
DISTRIBUCIONES DE TAMAÑO DE PARTÍCULAS  
EN PROMEDIOS HORARIOS EN EL PARQUE  
NACIONAL IZTA-POPO-ZOQUIAPAN

**TESIS**

QUE COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE:  
**DOCTOR EN CIENCIAS DE LA TIERRA**

P R E S E N T A:

**CARLOS ABRAHAM OCHOA MOYA**

JURADO EXAMINADOR

Dr. Darrel Baumgardner Gibson (Director de tesis)

Dr. Ernesto Caetano Neto

Dr. Michel Grutter de la Mora

Dr. José Agustín García Reynoso

Dra. Dara Salcedo González

Ciudad Universitaria

Octubre 2012



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.

# Resumen

En este trabajo se hizo una comparación de simulaciones y mediciones hechas en un sitio de altura dentro del Parque Nacional Izta-Popo-Zoquiapan (PNIPZ) durante marzo de 2006. Las simulaciones se hicieron para el mismo periodo de tiempo utilizando el modelo “Weather Research and Forecasting” acoplado con módulos de química atmosférica (WRF/Chem). El objetivo es conocer los procesos a los que son sometidos los contaminantes que se transportan hacia el PNIPZ. Se seleccionaron 10 días y se separaron según el origen de las masas de aire (ONO, SO, E) respecto del sitio de mediciones. Se utilizaron 13 parámetros, con cuatro se evaluó la capacidad del modelo para simular adecuadamente la meteorología. Los 9 parámetros restantes, se se dividen en cuatro para la fase gas y cinco en fase particulada. También se compararon con sus distribuciones de tamaño de los aerosoles. La simulación con WRF/Chem se llevó a cabo utilizando dos dominios, el dominio externo con un espacio de malla de 12 km y el interno de 3 km. En general, el modelo logra recrear en buena medida las condiciones meteorológicas que se presentaron en la zona, aun cuando el terreno juega un papel importante en la predicción de la velocidad y dirección de los vientos. Las especies en fase gas mostraron que las diferencias entre las concentraciones medidas y simuladas tienen que ver más con el mecanismo de química en fase gas y el inventario de emisiones que con los procesos físicos de la atmósfera. Se vio que la concentración en masa de las especies en fase partícula es sensible al origen de las masas de aire. Las comparaciones de las distribuciones de tamaño medidas y simuladas concuerdan con respecto a su forma y el diámetro en el que cae la concentración máxima. Las distribuciones de tamaño simuladas tienen forma log normal igual que las observaciones y la mayoría de la masa se encuentra en el modo acumulativo. No se observó una diferencia notable entre las distribuciones de tamaño cuando el sitio de mediciones se encontraba fuera o dentro de la capa límite regional. La poca variabilidad en las distribuciones de tamaño sugiere que hay poco crecimiento de partículas por procesos de condensación o coagulación después de haber sido emitidas. Se hicieron pruebas de sensibilidad para el transporte de contaminantes y se vio que un aumento en el inventario de emisiones tiene un efecto directo en el transporte de contaminantes mientras que un cambio en el uso y cobertura del suelo no. La accidentada topografía del área del PNIPZ, dificulta la adecuada simulación del transporte de contaminantes en la zona. Es recomendable explorar otras opciones como un espacio de malla de 1 km para mejorar la representación de la topografía en el modelo.

# Agradecimientos

Al Dr. Darrel Baumgardner por sus enseñanzas no solo del quehacer científico, sino de la vida.

A los sinodales Dr. Ernesto Caetano, Dr. Michel Grutter, Dr. Darrel Baumgardner, Dr. Agustín García y Dra. Dara Salcedo, por sus comentarios y sugerencias que hicieron de éste un mejor trabajo.

A la Dra. Graciela Binimelis de Raga y al Dr. Arturo Quintanar por su apoyo durante este último año.

A la *Universidad Nacional Autónoma de México*, por darme la oportunidad de ser parte de ella contribuyendo en mi formación como investigador.

Al Posgrado en Ciencias de la Tierra de la UNAM, por el apoyo económico y las facilidades proporcionadas durante mi periodo como estudiante de doctorado.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por otorgarme la beca número 164653.

# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Motivación y justificación del proyecto . . . . .	3
1.2. Objetivos . . . . .	4
1.3. Resumen de los capítulos siguientes . . . . .	4
<b>2. Metodología</b>	<b>6</b>
2.1. Mediciones . . . . .	6
2.2. Descripción y Configuración del Modelo . . . . .	8
2.2.1. Módulo de química en fase gas . . . . .	11
2.2.2. Módulo de química en fase partícula . . . . .	12
2.3. Depositación seca de partículas . . . . .	13
2.3.1. Parametrizaciones de la depositación seca implementadas en WRF/Chem . . . . .	16
2.4. Propiedades ópticas de los aerosoles . . . . .	16
2.5. Metodología de análisis . . . . .	17
2.5.1. Cálculo de las distribuciones de tamaño . . . . .	18
<b>3. Resultados</b>	<b>20</b>
3.1. Datos Meteorológicos . . . . .	20
3.2. Especies en fase gas . . . . .	24
3.3. Aerosoles . . . . .	30
3.3.1. Química de los Aerosoles . . . . .	30
3.3.2. Propiedades Ópticas . . . . .	35
3.3.3. Distribuciones de tamaño . . . . .	37
3.4. Velocidades de depositación seca . . . . .	52
<b>4. Discusión</b>	<b>55</b>
4.1. Capa límite . . . . .	55
4.2. Pruebas de sensibilidad . . . . .	60

4.2.1. Inventario de Emisiones . . . . .	60
4.2.2. Urbanización . . . . .	65
4.3. Módulo de Química atmosférica . . . . .	67
4.4. Procesos atmosféricos en el PNIPZ . . . . .	75
<b>5. Conclusiones</b>	<b>78</b>
<b>Referencias</b>	<b>80</b>

# Índice de figuras

2.1. Dominio interno del modelo. . . . .	9
2.2. Esquema del proceso de la depositación seca. . . . .	14
2.3. Esquema general del modelo de resistencias. . . . .	15
3.1. Variables Meteorológicas. . . . .	21
3.2. Comparación de promedios horarios de monóxido de carbono para cuatro estaciones de la RAMA. . . . .	24
3.3. Comparación de promedios horarios de ozono para cuatro estaciones de la RAMA. . . . .	25
3.4. Especies en fase gas. . . . .	27
3.5. Especies en fase particulada. . . . .	32
3.6. Concentraciones de materia orgánica (OM). . . . .	33
3.7. Coeficientes de absorción (a) y dispersión (b). . . . .	36
3.8. Distribuciones de tamaño para concentración en masa de sulfato en promedios horarios para el periodo entre las 0000 y 0600. . . . .	37
3.9. Igual que en la Fig. 3.8 con la excepción de que esta muestra los promedios horarios durante el periodo entre las 0800 y 1400. . . . .	38
3.10. Igual que en la Fig. 3.8 con la excepción de que esta muestra los promedios horarios durante el periodo entre las 1600 y 2200. . . . .	39
3.11. Igual que en la Fig. 3.8 con la excepción de que esta muestra los promedios horarios para concentración en masa del nitrato durante el periodo entre las 0000 y 0600. . . . .	41
3.12. Igual que en la Fig. 3.8 con la excepción de que esta muestra los promedios horarios para concentración en masa del nitrato durante el periodo entre las 0800 y 1400. . . . .	42
3.13. Igual que en la Fig. 3.8 con la excepción de que esta muestra los promedios horarios para concentración en masa del nitrato durante el periodo entre las 1600 y 2200. . . . .	43

3.14. Igual que en la Fig. 3.8 con la excepción de que esta muestra los promedios horarios para concentración en masa del amonio durante el periodo entre las 0000 y 0600. . . . .	45
3.15. Igual que en la Fig. 3.8 con la excepción de que esta muestra los promedios horarios para concentración en masa del amonio durante el periodo entre las 0800 y 1400. . . . .	46
3.16. Igual que en la Fig. 3.8 con la excepción de que esta muestra los promedios horarios para concentración en masa del amonio durante el periodo entre las 1600 y 2200. . . . .	47
3.17. Igual que en la Fig. 3.8 con la excepción de que esta muestra los promedios horarios para concentración en masa de la materia orgánica (OM) durante el periodo entre las 0000 y 0600. . . . .	48
3.18. Igual que en la Fig. 3.8 con la excepción de que esta muestra los promedios horarios para concentración en masa de la materia orgánica (OM) durante el periodo entre las 0800 y 1400. . . . .	50
3.19. Igual que en la Fig. 3.8 con la excepción de que esta muestra los promedios horarios para concentración en masa de la materia orgánica (OM) durante el periodo entre las 1600 y 2200. . . . .	51
3.20. Velocidades de depositación calculadas con las parametrizaciones de Wesely (1989, línea punteada) y Zhang et al. (2001, línea solida). . .	53
3.21. Promedios horarios para las concentraciones en número de partículas medidas y con las parametrizaciones de Wesely (1989) y Zhang et al. (2001). . . . .	54
4.1. Promedios horarios para la altura de la capa límite (s.n.m.) y la concentración de CN para los periodos de tiempo en los que los vientos vinieron del ONO (a), SO (b) y E(c). . . . .	58
4.2. Promedios horarios de CO (a) y ozono (b). . . . .	62
4.3. Promedios horarios de Carbono Negro (a), Sulfato (b) y Materia Orgánica (c). . . . .	63
4.4. Tasas de depositación para el CO (a) y el Carbono Negro (b). . . . .	64
4.5. Comparación de los inventarios de urbanización. . . . .	66
4.6. Comparación de los promedios horarios en el sitio Altzomoni con urbanización de 1999 (línea solida) y 2005 (línea punteada) para a) CO, b) Ozono, c) Carbono Negro y d) Sulfato. . . . .	67
4.7. Promedios horarios de la representación de las tasas de emisión del Popocatépetl en el inventario de emisiones. . . . .	68



4.8. Promedios horarios de concentraciones de sulfato (rojo), nitrato (azul) y razones de mezcla de amoníaco (amarillo), ácido sulfúrico (rojo claro), ácido nítrico (azul claro) simulados. . . . .	71
4.9. Promedios horarios para los flujos de CO. . . . .	77

# Índice de cuadros

2.1. Instrumentos colocados en el sitio de investigación Alzomoni . . . . .	7
2.2. Configuración del modelo WRF/Chem. . . . .	8
2.3. Densidades utilizadas para las especies en aerosol . . . . .	19
3.1. Estadísticos calculados para las variables meteorológicas. . . . .	23
3.2. Estadísticos calculados para las especies en fase gas. . . . .	29
3.3. Estadísticos calculados para las especies en fase particulada. . . . .	34
4.1. Resumen de los estadísticos con mejor coeficiente de correlación. . . . .	56
4.2. Resumen de emisiones totales del inventario de emisiones de 1999 para los estados de Morelos y Puebla. . . . .	61

# Capítulo 1

## Introducción

La región central de México es un área en la que habita la tercera parte de la población del país. En esta área se generan grandes cantidades de contaminantes atmosféricos producto de actividades como la generación de electricidad y el transporte, operaciones industriales y otras actividades relacionadas a los asentamientos urbanos (PROAIRE, 2007, Baumgardner et al., 2009).

El transporte local y regional de contaminantes, así como su evolución temporal han sido el tema central de varios estudios de modelación que han sido investigados en diferentes campañas de mediciones de envergadura. La primera de estas campañas de mediciones fue la “Mexico City Air Quality Research Initiative” (MARI), este proyecto se llevó a cabo entre 1990-1994 (LANL/IMP, 1994, Strieit y Guzman, 1996). Después de MARI se llevó a cabo la campaña IMADA-AVER (Investigación sobre Materia Particulada y Deterioro Atmosférico, Aerosol and Visibility Evaluation Research) durante febrero y marzo de 1997 (IMP, 1998, Doran et al., 1998, Edgerton et al., 1999, Molina y Molina, 2002).

Para poder entender mejor las observaciones hechas durante las campañas MARI e IMADA-AVER; Fast y Zhong (1998) utilizaron el modelo “Regional Atmospheric Modeling System” (RAMS) y por primera vez pudieron mostrar los complejos procesos meteorológicos que afectan directamente al transporte de contaminantes a través del valle de México, así como los procesos de ventilación de los mismos. Whiteman et al. (2000) usaron el mismo modelo (RAMS) para evaluar la influencia de la topografía en el desarrollo de la capa límite sobre el valle de México. Por otro lado, el “Multi-scale Climate Chemistry Model” (MCCM, García et al., 2000) se usó para conocer de manera más detallada la distribución de los contaminantes dentro de la Ciudad de México. Usando el mismo modelo (MCCM) Jazcilevich et al. (2003) estudiaron el transporte de contaminantes fuera de la Ciudad de México, con esto

vieron una advección de contaminantes hacia el sureste a través del valle de Chalco. En otro estudio más reciente, Jazcilevich et al. (2005) mostraron como los vientos, modificados por la topografía, actúan para concentrar el  $O_3$  en el área norte de la Ciudad de México.

Durante 2006 se llevó a cabo otra campaña de gran importancia, la cual fue nombrada “Megacity Initiative: Local And Global Research Observations” (MILAGRO) y se realizó durante marzo 2006 (Molina et al., 2010); como parte de esta campaña se hicieron mediciones continuas de concentración de gases y partículas en diferentes puntos de la Ciudad de México y sus alrededores.

Después de llevarse a cabo el proyecto MILAGRO, se han utilizado diferentes modelos para comparar las simulaciones con las observaciones obtenidas. Mena-Carrasco et al. (2009) compararon los resultados del modelo STEM-2K3 (Sulfur Transport and Emissions Model, 2003) con mediciones aéreas para explicar cómo los contaminantes producidos en la Ciudad de México pueden contribuir con un 10-30 % de las concentraciones de CO y NO y en áreas alejadas a 200 km a sotavento de la Ciudad de México. Otros investigadores usaron el modelo CAMx (Comprehensive Air Quality Model with extensions) para simular la química atmosférica en fase gas para el  $O_3$  (Lei et al., 2007, 2008, Bei et al., 2010) y formaldehído (Lei et al., 2009). La versión 2008 del modelo PMCAMx con química explícita en fase gas (mecanismo SAPRC-99) y módulos más detallados para la química en fase partícula, fue usado por Tsimpidi et al. (2010, 2011) para evaluar el desempeño del modelo en la predicción de aerosoles orgánicos primarios y secundarios (POA y SOA) en la Ciudad de México. Estas simulaciones fueron comparadas con observaciones obtenidas en las campañas MCMA-2003 (Molina et al., 2007) y MILAGRO, ellos mostraron la importancia de la volatilidad de las emisiones cuando se comparan con mediciones hechas en áreas rurales. Hodzic et al. (2009) usaron el modelo CHIMERE (meso-scale chemistry-transport model) para estudiar los procesos cerca de las fuentes de emisión dentro de la Ciudad de México que contribuyen a los aerosoles orgánicos. En sus resultados muestran que el modelo pudo reproducir de manera razonable las concentraciones de POA, pero subestima las concentraciones de SOA, particularmente durante la noche cuando el modelo no genera prácticamente nada de SOA y los SOA que se encuentran en la atmósfera son predominantemente de origen biogénico. Usando el mismo modelo Hodzic et al. (2010) mostraron que los gases orgánicos primarios pueden incrementar substancialmente las concentraciones de SOA dentro y fuera de la Ciudad de México.

Usando el modelo “Weather Research and Forecasting” acoplado con módulos de química (WRF/Chem, Grell et al., 2005). Zhang et al. (2009) simularon algunas variables meteorológicas claves y algunos contaminantes criterio en fase gas ( $\text{CO}$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_x$ ) para compararlos con las observaciones de la Red Automática de Monitoreo Atmosférico (RAMA) de la Ciudad de México. Esta evaluación la hicieron dividiendo las series de tiempo en diferentes periodos, como día y noche o días entre semana y fines de semana, mostrando que las simulaciones son malas durante la noche, pero la comparación para días entre semana y fines de semana es razonable. Tie et al. (2009) compararon mediciones en superficie y aéreas con simulaciones para estudiar el  $\text{O}_3$  y sus precursores dentro de la pluma de la Ciudad de México, ellos encontraron que el modelo subestima la concentración de algunas especies ( $\text{CO}$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_y$ ) dentro de la pluma y que las plumas envejecidas tienen una más eficiente producción de  $\text{O}_3$  que las jóvenes, en otro estudio Tie et al. (2010) estudiaron como el espacio de malla afecta la formación de  $\text{O}_3$  simulado. Por otro lado, Fast et al. (2009), usaron la versión 3 del WRF/Chem y Tsimpidi et al. (2011) con el modelo PMCAMx-2008, compararon las simulaciones con observaciones en áreas alrededor de la Ciudad de México y de estos resultados se observó que el desempeño del modelo disminuye conforme se evalúan puntos en la malla alejados del valle de la Ciudad de México.

## 1.1. Motivación y justificación del proyecto

Para poder cuantificar adecuadamente el impacto de las emisiones antropogénicas en el tiempo y el clima, es necesario conocer las concentraciones de los contaminantes mediante mediciones *in situ* y conocer los procesos que producen tales condiciones. Para entender de mejor manera estos procesos es necesario usar un modelo numérico de transporte químico (Por ej. WRF/Chem, CAMx) para simular el transporte, transformación e interacción de los gases y partículas en la atmósfera.

Como ya se menciona en la sección anterior, ya hay una gran cantidad de investigadores trabajando en la validación de diferentes modelos desarrollados para distintos propósitos. Sin embargo, hay pocos trabajos que evalúan la adecuada representación de las interacciones entre las emisiones antropogénicas transportadas a zonas rurales y las emisiones naturales locales (por ej. biogénicas, volcánicas). Por otro lado, Baumgardner et al. (2009) mostraron que las emisiones antropogénicas de una megalópolis como la de la Ciudad de México se transportan hacia zonas rurales, donde las concentraciones de gases y partículas varían según la dirección del viento a meso escala. Como se mencionará en el siguiente capítulo, dada la confluencia de emisiones

desde diferentes centros urbanos a zonas rurales es de gran interés hacer la comparación entre las mediciones y simulaciones con el modelo WRF/Chem para validar el modelo y también conocer de mejor manera los procesos que se llevan a cabo en el transporte de los gases y partículas, así como su transformación e interacción con las emisiones naturales locales.

## 1.2. Objetivos

Objetivo general: Evaluar la capacidad de un modelo de transporte químico (WRF-Chem) para simular adecuadamente los procesos físicos y químicos a los que son sometidos algunos gases traza y especies en aerosol, los cuales se transportan desde zonas densamente pobladas hacia zonas rurales situadas en los alrededores de los centros urbanos.

### Objetivos particulares

- Determinar el transporte de contaminantes mediante simulaciones con un modelo dinámico.
- Determinar la transformación y el desarrollo de gases y partículas antropogénicos a través de un modelo químico acoplado al modelo dinámico (WRF/Chem).
- Continuar con el análisis de las mediciones de las propiedades de partículas obtenidas en marzo 2006 dentro del parque nacional Izta-Popo-Zoquiapan.
- Hacer una evaluación de las parametrizaciones para depositación de partículas que están implementadas en WRF/Chem.

## 1.3. Resumen de los capítulos siguientes

En el capítulo siguiente se menciona como se realizaron las mediciones, el sitio en el que se hicieron y los equipos con las que se tomaron las observaciones. También en el capítulo dos se describen las principales características del modelo, así como una breve descripción de los modelos para la química en fase gas y en aerosoles que se utilizaron. En el capítulo tres se describen las comparaciones con todos los parámetros utilizados en este trabajo, además de las distribuciones de tamaño y la

comparación de las velocidades de depositación con dos diferentes parametrizaciones. En el capítulo cuatro, se discute a cerca de las características más importantes de las comparaciones con las concentraciones de las especies químicas tanto en fase gas como en fase partícula, así como también las distribuciones de tamaño y propiedades ópticas. Finalmente, en el capítulo cinco se remarcan las principales conclusiones a las que se llegó con este trabajo.

# Capítulo 2

## Metodología

### 2.1. Mediciones

Durante marzo de 2006 se llevaron a cabo mediciones de las condiciones meteorológicas como temperatura, humedad relativa, velocidad y dirección de viento. También se midieron las concentraciones de gases traza importantes y algunas especies en fase partícula. Los instrumentos para realizar dichas mediciones fueron instalados en el cerro Altzomoni el cual está situado dentro del Parque Nacional Izta-Popo-Zoquiapan (PNIPZ) cerca del Paso de Cortés entre los volcanes Popocatepetl e Iztaccíhuatl. El sitio Altzomoni se localiza en 19.117N y 98.654W a una altitud de 4010 metros sobre el nivel del mar (Baumgardner et al., 2009).

Los parámetros medidos en Altzomoni y las técnicas utilizadas ya han sido descritas en detalle por Baumgardner et al. (2009). Aquí solamente se describen de manera breve las mediciones utilizadas en este estudio. Las variables meteorológicas (temperatura, humedad relativa, velocidad y dirección de viento) fueron medidas con una estación meteorológica comercial marca Davis (Davis Instruments) a dos metros por encima del suelo. Un espectrómetro en el infrarrojo por transformadas de Fourier en trayectoria abierta (OP-FTIR, por sus siglas en inglés) fue utilizado para medir las concentraciones del monóxido de carbono (CO), ozono ( $O_3$ ) y dióxido de azufre ( $SO_2$ ). Las mediciones del nitrato de peroxiacetilo (PAN, por sus siglas en inglés) y nitrato de peroxipropionilo (PPN, por sus siglas en inglés) se llevaron a cabo con un cromatógrafo de doble columna utilizando un detector de captura de electrones (Metcon Inc., Königstein, Germany). Los coeficientes de absorción y dispersión a 550 nm fueron medidos con un fotómetro de absorción para partículas de hollín (PSAP, por sus siglas en inglés) y con un nefelómetro (Radiance Research, Seattle, WA, USA), respectivamente.



La concentración total en número para partículas mayores a 20 nm fue medida con un contador de núcleos de condensación modelo 3010 (TSI, St. Paul, MN, USA). Un espectrómetro de masas de cuadrupolo para aerosoles (AMS, por sus siglas en inglés, Aerodyne Research Inc, Billerica, MA, USA) fue utilizado para recabar información de la concentración en masa de iones inorgánicos (sulfato, nitrato, amonio) en aerosoles menores a 1  $\mu\text{m}$  ( $PM_1$ ), el AMS también proporcionó información acerca de la fracción orgánica de los aerosoles. Las concentraciones en masa de carbón negro efectivo (BC, por sus siglas en inglés) se derivaron del coeficiente absorción con la técnica descrita por Baumgardner et al. (2009). Un resumen de estos instrumentos y sus principales características se encuentran en el cuadro 2.1. Es importante hacer notar que todos los instrumentos estaban conectados a una entrada que contaba con separador ciclón PM1.0 el cual excluye aproximadamente el 80% de las partículas mayores a 1.5  $\mu\text{m}$ .

Cuadro 2.1: Instrumentos colocados en el sitio de investigación Altzomoni

Parámetro	Instrumento	Instituto	Lim. de Detec.	Precisión
Temperatura	Davis Inc.	UNAM	-50 a +50	$\pm 1$
HR	Davis Inc.	UNAM	0 a 100	$\pm 5$
Vientos	Davis Inc.	UNAM	0 a 50 $\text{ms}^{-1}$	
CO, O3	OP-FTIR	UNAM	.001 ppm	$\pm 15\%$
SO2	OP-FTIR	UNAM	.01 ppm	$\pm 30\%$
CN	TSI 3010	UNAM	.01 $\mu\text{m}$	$\pm 15\%$
SO4, NO3, NH4, OM	Aerodyne AMS	Scripps-UNAM-U. Manchester	0.1 $\mu\text{g m}^{-3}$	$\pm 14\%$
PAN/PPN	Metcon GC/ECD	U. Houston	50 ppt	$\pm 15\%$
Coefficiente de absorción	Radianc PSAP	UNAM	1 $\text{Mm}^{-1}$	$\pm 25\%$
Coefficiente de dispersión	Radianc PSAP	UNAM	1 $\text{Mm}^{-1}$	$\pm 25\%$

Baumgardner et al. (2009) evaluaron catorce días (3,4, 12-19 y 28-31) del mes de Marzo de 2006. Estos días fueron seleccionados debido a que había cielos claros y no había influencia notoria de emisiones por quema de biomasa. También durante esos catorce días fue donde se observó claramente que la capa límite regional crecía por encima del sitio de mediciones y las mediciones de las concentraciones mostraban gradientes muy grandes. Este trabajo se enfocará en un subconjunto de los días ya mencionados, el cual consiste en los días 12-19, 28-30 de marzo de 2006. Al igual que en el análisis de Baumgardner et al. (2009) se utilizaron los campos de vientos de las últimas 24 horas obtenidos del re-análisis regional norteamericano (NARR, por sus siglas en inglés) a 650 mb (la presión promedio medida en Altzomoni fue de 630 mb) para dividir los datos de acuerdo a la circulación de los vientos a gran escala. En el mes de marzo 2006, la circulación a gran escala llevo aire a Altzomoni del Este durante los días 12, 13 14, 16, 17 y 29 (E, 6 días), del Suroeste durante los días 18

y 19 (SO, 2 días) y del Oeste-Noroeste durante los días 15 y 28 (ONO, 2 días).

## 2.2. Descripción y Configuración del Modelo

El WRF/Chem es un modelo de transporte químico utilizado para simular la evolución de gases traza y las propiedades de las partículas en aerosol (Grell et al., 2005). El código usado en este estudio es una versión modificada por el Pacific Northwest National Laboratory (PNNL, Richland, WA, USA) del WRF/Chem versión 3 (Fast et al., 2009). El cuadro 2.2 enlista los módulos utilizados en las simulaciones hechas para este estudio. La meteorología esta descrita por Skamarock et al. (2008), la química en fase gas usa el carbon bond mechanism (CBM-Z, Zaveri and Peters, 1999) y el esquema de fotólisis es una versión simplificada del modelo troposférico Ultravioleta-visible (TUV, por sus siglas en inglés, Madronich, 1987) al cual se le conoce como fast-TUV (Tie et al., 2003). Para la química en fase partícula se utilizó el modelo de aerosoles MADE/SORGAM (Modal Aerosol Dynamics model for Europe coupled with the Secondary Organic Aerosol Model, Ackermann et al., 1998; Schell et al., 2001).

Cuadro 2.2: Configuración del modelo WRF/Chem.

Proceso	Opción en WRF/Chem
Advección	Positive Definite
Radiación onda larga	RRTM
Radiación onda corta	Goddard
Capa superficial	MM5 similarity theory
Superficie terrestre	unified Noah land-surface model
Capa límite	YSU
Microfísica en nube	Enhanced Purdue Lin
Fotólisis	Madronich FTUV
Química en fase gas	CBM-Z
Química en aerosol	MADE/SORGAM

La simulación consta de dos dominios, un dominio interno que abarca toda la región central de México con un espacio en malla de 3 km (figura 2.1) y un dominio externo que contiene todo México con un espacio de malla de 12 km (no mostrado). Se utilizaron 45 niveles en la vertical. Aproximadamente 20 de estos niveles se encuentran dentro de la capa límite simulada debido a la profundidad que ésta alcanza en el área de estudio según estudios previos (Por ej. Shaw et al., 2007).

Las variables meteorológicas para las condiciones iniciales y de frontera se obtuvieron en intervalos de 6 horas del sistema global de pronóstico (GFS, por sus siglas en inglés) el cual es mantenido por el centro nacional para la predicción del medio ambiente de los EEUU (NCAR, por sus siglas en inglés). Otras variables como las temperaturas iniciales de la superficie del mar, humedad y temperatura del suelo también se obtuvieron del GFS. Por otro lado, se hizo asimilación de datos en cuatro dimensiones para aproximar las simulaciones de viento, temperatura y humedad específica a las mediciones obtenidas durante la campaña MILAGRO (Fast et al., 2009). Las condiciones iniciales y de frontera para gases y partículas se obtuvieron en intervalos de 6 horas de la salida de un modelo de química global llamado MOZART-4 (Pfister et al., 2008).

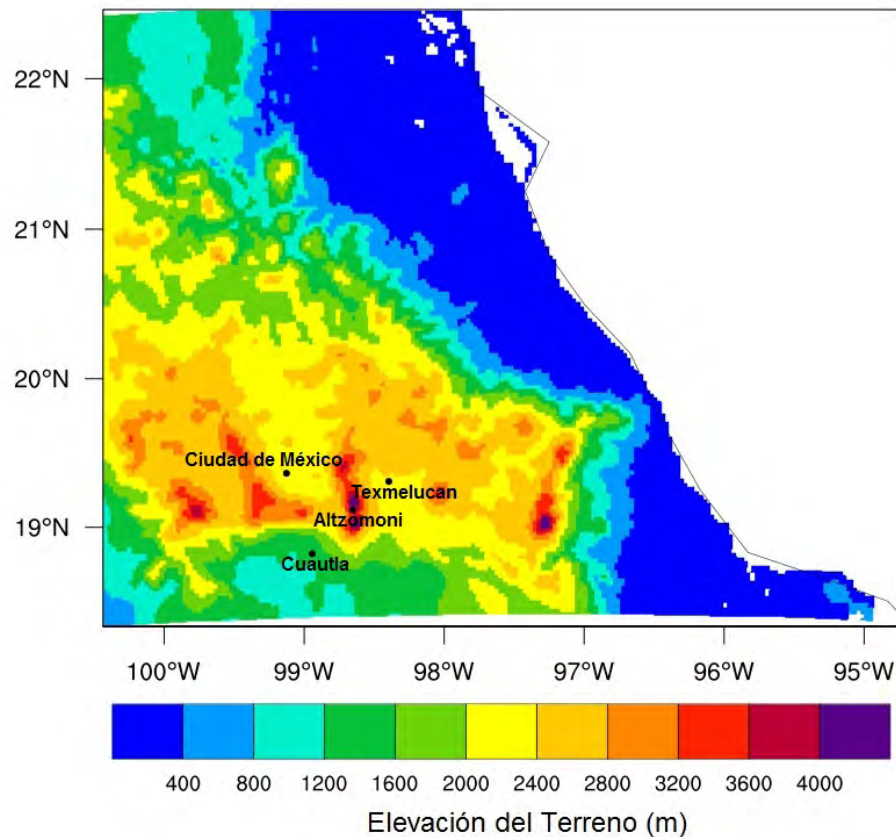


Figura 2.1: Dominio interno del modelo. El código de colores se refiere a elevación (m).

El inventario de emisiones de gases y partículas usado en este trabajo es el mismo

que el usado por Fast et al. (2009), el cual está basado en el inventario nacional de emisiones de los EEUU de 1999 (NEI 1999, por sus siglas en inglés) y en una versión mejorada por Lei et al. (2007) del inventario del área metropolitana de la Ciudad de México 2002 desarrollado por la comisión ambiental metropolitana (CAM, 2004). Para poder capturar las fluctuaciones de las mediciones cuando son días entre semana y fines de semana, las emisiones de fuentes móviles para fines de semana se disminuyeron en 10 % y 30 % para sábados y domingos respectivamente (Fast et al., 2009, Lei et al., 2007). Las emisiones de compuestos orgánicos volátiles (VOC, por sus siglas en inglés) fueron ajustadas para la Ciudad de México como lo reportan Lei et al. (2007), mientras que para las celdas en la malla fuera de esta región se usó el 1999 NEI (INE-SEMARNAT, 2006). Baumgardner et al. (2009) reportaron que en el área hacia el este la Ciudad de México no hay fuentes importantes de contaminantes antropogénicos, sin embargo los pequeños poblados en esta región pueden tener cierto impacto. Por otro lado, en la zona hay dos importantes fuentes naturales de gases y partículas que no pueden ser obviadas. Una son las emisiones biogénicas (emisiones de plantas, arboles y quema de biomasa) y la otra son las emisiones volcánicas.

El volcán Popocatepetl genera emisiones grandes e intermitentes de  $SO_2$  las cuales tienen un impacto considerable en la química atmosférica y por ende en la producción secundaria de aerosoles (Grutter et al., 2008). Los árboles, arbustos y pastizales emiten compuestos orgánicos, algunos de ellos en respuesta al estrés ocasionado por el ambiente. Estos compuestos son altamente volátiles y reactivos pudiendo alterar de manera significativa la química atmosférica (Dominguez-Taylor et al., 2007). Los compuestos más abundantes de esta naturaleza son los isoprenoides (Guenther et al., 1995). Las emisiones de isoprenos y terpenos están siendo tomadas en cuenta en las simulaciones mediante el Modelo de emisiones de gases y aerosoles de la naturaleza (MEGAN, por sus siglas en inglés). MEGAN es un modelo global con una resolución de  $\sim 1 \text{ km}^2$  que estima la tasa de emisión de isopreno usando factores de emisión a escala de cobertura, calcula las emisiones para cada tipo funcional de planta y las suma para estimar la emisión total en un área definida (Guenther et al., 2006).

Otra fuente significativa de emisiones es la quema de biomasa (Yokelson et al., 2007; Molina et al., 2007; De Carlo et al., 2008; Aiken et al., 2009). Fast et al. (2009) calcularon las emisiones diarias de gases y partículas para fuegos del producto de anomalías termales del satélite MODIS usando la metodología descrita por Wiedinmyer et al. (2006).

La estructura de la capa límite planetaria es simulada en WRF/Chem usando la

parametrización Yonsei University publicada por Hong et al. (2006) utilizando un valor mínimo de la altura de capa límite de 200 m. Este esquema es un paquete de difusión vertical con mezclado turbulento no local y es la siguiente generación de la parametrización de capa límite “pronóstico de rango medio” reportado por Hong y Pan (1996). Esta nueva versión agrega un tratamiento explícito a la capa de inversión en la parte más alta de la capa límite basado en los estudios reportados por Noh et al. (2003) y Skamarock et al. (2008).

En cuanto al uso y cobertura del suelo, se utilizó la versión que viene por defecto con el WRF/Chem. La cual fue desarrollada por el instituto geológico y minero de los Estados Unidos (USGS, por sus siglas en inglés) para el año 1999.

### 2.2.1. Módulo de química en fase gas

El CBM-Z es un mecanismo fotoquímico condensado que contiene 55 especies de pronóstico y 134 reacciones (Zaveri y Peters, 1999). Este mecanismo está basado en el Carbon Bond Mechanism (CBM-IV) desarrollado por Gery et al. (1989). El CBM-Z incluye otras especies reactivas con un tiempo de vida mayor lo que hace que se pueda usar para simular el transporte de contaminantes a gran escala, así como otras mejoras en cuanto a las reacciones con isopreno (emisiones biogénicas) entre otras cosas (Zaveri y Peters, 1999). A los mecanismos como los CBM se les conoce como mecanismos condensados debido a que utilizan alguna técnica para agrupar compuestos con características similares para disminuir la cantidad de especies en el mecanismo y el costo computacional que genera tener muchas especies; es importante mencionar que este tipo de técnicas se utiliza principalmente para los compuestos orgánicos. El CBM-Z y CBM-IV tienen como característica principal la de utilizar la técnica de agrupamiento por estructura para los VOC (Whitten et al., 1980, Gery et al., 1989). Esta técnica de agrupamiento consiste en generar categorías de compuestos de acuerdo al tipo de enlaces que contienen en su estructura molecular. Razón por la cual las reacciones químicas en fase gas de compuestos orgánicos son categorizadas en base a compuestos con estructura molecular similar.

El mecanismo por el cual son producidas o consumidas las especies inorgánicas ya está más aceptado por la comunidad científica en general y es muy similar para el CBM-Z o cualquier otro mecanismo de química en fase gas actualmente (Zaveri y Peters, 1999). Las principales especies inorgánicas que contiene el CBM-Z son óxidos de nitrógeno  $NO_x$  ( $NO+NO_2$ ),  $SO_2$ , CO,  $O_3$ .

En cuanto a las reacciones con compuestos orgánicos, este mecanismo contiene reacciones para diferentes grupos y especies como parafinas, olefinas (una especie para dobles enlaces internos y otra para dobles enlaces externos), carbonilos, aromáticos, radicales peroxi-alquilo y peroxi-acilo, así como las interacciones de los isoprenos.

### 2.2.2. Módulo de química en fase partícula

El módulo para la simulación de partículas atmosféricas se divide en dos partes, una que simula la generación de especies inorgánicas en aerosol como el sulfato, nitrato y amonio (MADE, Ackermann et al., 1998) y otra que simula las especies orgánicas también en fase partícula (Schell et al., 2001).

El MADE (Ackermann et al., 1998) simula las distribuciones de tamaño usando una aproximación modal para tres diferentes modos: Aitken, acumulativo y grueso. Debido a que el AMS solamente mide partículas en aerosol menores a un micrómetro ( $PM_1$ ), esta es la región de interés. El modelo utiliza dos modos sobrepuestos (Aitken y acumulativo) para representar las  $PM_1$ , suponiendo que el tamaño de partículas se distribuye con la forma de una distribución log-normal manteniendo fija la desviación estándar (1.6 y 2.0 para el modo Aitken y acumulativo, respectivamente). Este modelo toma en cuenta dos procesos principalmente para la formación de partículas, la emisión directa de partículas y la formación secundaria por el proceso de nucleación. En cuanto al crecimiento de partículas, el MADE toma en cuenta diferentes procesos como condensación y coagulación, haciendo la suposición de que se tienen partículas esféricas y que estos procesos no modifican el comportamiento de distribución log-normal. Finalmente en cuanto a la química, este modelo únicamente considera el sulfato, nitrato, amonio y agua en aerosol y sus respectivas reacciones de producción a partir de ácido sulfúrico y amoniaco en el caso del sulfato de amonio y ácido nítrico y amoniaco para el caso del nitrato de amonio.

El SORGAM (Schell et al., 2001) simula la formación de SOA a partir de la producción de compuestos en fase gas con baja volatilidad para después simular la partición gas/partícula como un proceso de absorción dentro de la masa orgánica del aerosol. Este modelo contiene ocho clases de SOA de las cuales, cuatro se consideran de origen antropogénico: dos son para precursores aromáticos, una para alcanos, una para alquenos; y cuatro más de origen biogénico: una clase para  $\alpha$ -pineno, una para terpenos cíclicos con un doble enlace, una para el limoneno y otra más para otros terpenos cíclicos.

## 2.3. Deposición seca de partículas

La deposición seca y húmeda es la última vía por la cual las partículas en aerosol son removidas de la atmósfera. La deposición seca de partículas, puede ser definida como el transporte de material en fase partícula de la atmósfera hacia la superficie de cuerpos que se encuentran en la tierra, como árboles, edificios, pasto, suelo, entre otros. Un contaminante es sujeto a la deposición seca cuando éste impacta una superficie y queda pegado a ella, este contaminante puede ser re-suspendido cuando el viento sopla por encima la superficie y levanta al contaminante para introducirlo nuevamente a la atmósfera.

Los principales factores que intervienen en la remoción de partículas en la atmósfera por la vía de la deposición seca, son:

- Variables meteorológicas (ej. velocidad del viento, temperatura, humedad)
- Variables de superficie (ej. rugosidad aerodinámica de la superficie, pH, hidrofobicidad, porosidad)
- Propiedades del material depositante (ej. reactividad química, solubilidad, diámetro, carga superficial, forma)

De los factores mencionados, algunos de los más difíciles de describir teóricamente son las características de la superficie donde se depositarán las partículas, puesto que la cantidad de distintas superficies con distintas características es inmensa y dependiendo de esto, puede ser que las partículas reboten (si la superficie es muy suave) o bien que promuevan la deposición seca de las partículas como es el caso de superficies naturales como la vegetación.

Para efectos de modelación de la deposición seca, es impráctico el incluir una explicación para todos los fenómenos microfísicos a los que las partículas son sometidas durante su transporte de la atmósfera a superficies individuales. Razón por la cual se utilizan parametrizaciones y más adelante se mencionan algunas.

En el planteamiento generalmente utilizado para la deposición seca, se hace la suposición de que el flujo de la deposición seca es directamente proporcional a la concentración de la especie depositante a una altura dada.

$$\mathbf{F} = -\mathbf{v}_d \mathbf{C} \quad (2.1)$$

Donde:

$F$  = flujo vertical de la deposición seca

$v_d$  = constante de proporcionalidad conocida como velocidad de deposición

$C$  = concentración del material a una altura determinada

De acuerdo con la ecuación (2.1), todas las complejidades concernientes a la deposición seca se encuentran concentradas en la constante de proporcionalidad, cosa que por una parte es una ventaja ya que solamente es un término; por otro lado, es una desventaja ya que toda esta complejidad hace muy difícil un cálculo adecuado de la velocidad de deposición.

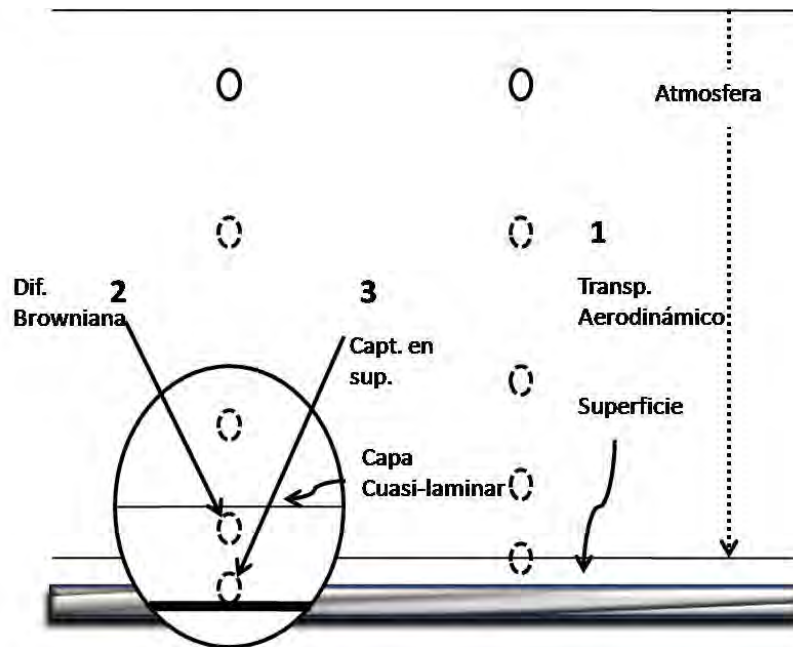


Figura 2.2: Esquema del proceso de la deposición seca.

La deposición seca consiste principalmente en tres etapas, como se muestra en la figura 2.2. y se explica en los siguientes pasos:

1. Transporte aerodinámico a través de la atmósfera hacia una capa muy delgada adyacente a la superficie.



2. Transporte browniano a través de esta delgada capa llamada capa cuasi-laminar.

3. Captación en superficie.

Como ya se ha comentado, debido a la complejidad que engloba el término de la velocidad de depositación, es muy difícil hacer una aproximación adecuada de ésta. Un método que ha dado buenos resultados es el modelo de resistencia en superficie (Wesely, 1989), el cual consiste en interpretar el proceso de depositación seca de partículas con una analogía en términos de resistencia eléctrica.

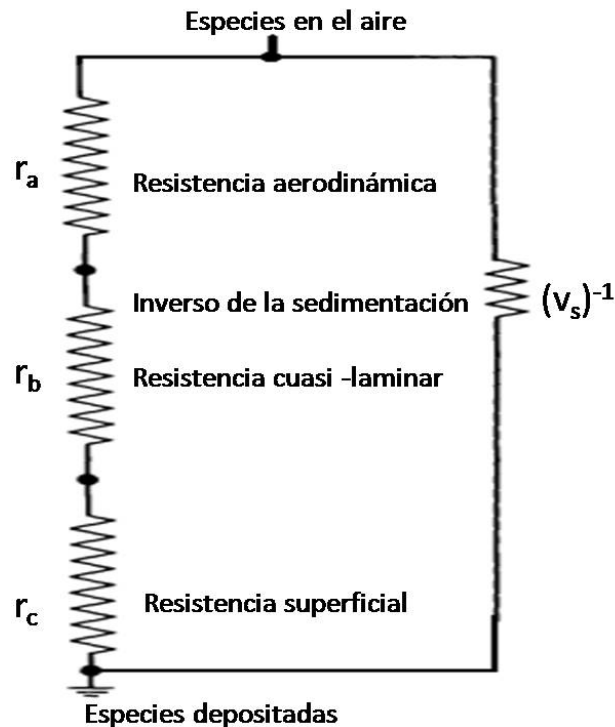


Figura 2.3: Esquema general del modelo de resistencias (en el caso de los gases la sedimentación no es importante).

En este modelo se asume que el transporte de especies hacia una superficie está definido en general por tres resistencias en serie, la resistencia aerodinámica,  $r_a$ , la resistencia de la capa cuasi-laminar,  $r_b$  y la resistencia de la superficie,  $r_c$ . Para el caso específico de la depositación seca de partículas se le tiene que agregar un término referente a la sedimentación de las partículas, esta variable se asume como una resistencia en paralelo a las tres ya mencionadas y es el inverso de la velocidad de sedimentación

$v_g$ . En la figura 2.3 se muestra un esquema de este modelo de resistencias.

### **2.3.1. Parametrizaciones de la deposición seca implementadas en WRF/Chem**

El modelo calcula los flujos de gases y partículas de la atmósfera hacia la superficie, mediante la multiplicación de las concentraciones de éstos en la capa más baja del modelo por la variación espacial y temporal de la velocidad de deposición (Grell et al., 2005). La parametrización más ampliamente utilizada es la de resistencia de superficie de Wesely (1989), la cual ya fue explicada en la sección anterior.

Existe otra parametrización para la deposición seca que contiene la versión del modelo con la que se cuenta. Esta parametrización fue publicada por Zhang et al. (2001) y está basada en el modelo publicado por Slinn (1982), el cual fue desarrollado para calcular la deposición seca de partículas en zonas con vegetación. Sin embargo, a diferencia de Slinn (1982) donde solamente se discute el crecimiento de partículas en condiciones de alta humedad pero no lo incluye su modelo, Zhang et al. (2001), si lo incluyen en su parametrización.

## **2.4. Propiedades ópticas de los aerosoles**

El WRF/Chem contiene un módulo que calcula las propiedades ópticas de los aerosoles como el albedo de dispersión simple (SSA) y el coeficiente de extinción. El cálculo de estos coeficientes se lleva a cabo mediante el procedimiento descrito por Fast et al. (2006) y Barnard et al. (2009). Este método consiste en calcular el índice de refracción asociado a cada especie para diferentes tamaños de partícula mediante el promedio del volumen de las partículas y utilizando la teoría de Mie se encuentra la eficiencia de extinción y dispersión para la especie y tamaño en cuestión. El coeficiente de extinción en una longitud de onda dada se calcula con la sumatoria de las eficiencias de extinción para cada especie multiplicadas por el radio de las partículas y el número de estas en cada tamaño. En cuanto al SSA, se calcula mediante la razón entre el coeficiente de dispersión y el coeficiente de extinción. El cálculo del coeficiente de dispersión es igual al cálculo del coeficiente de extinción, con la diferencia de que se sustituye la eficiencia de extinción de cada especie y tamaño por la eficiencia de dispersión (Fast et al., 2006). Estos coeficientes son calculados para cuatro diferentes longitudes de onda 300, 400, 600 y 1000 nm, para las comparaciones en este trabajo se utilizaron los coeficientes obtenidos para una longitud de onda de

600 nm.

En cuanto a las mediciones, el coeficiente de dispersión se midió en una longitud de onda de 550 nm con el nefelómetro ( $Mm^{-1}$ ) y el coeficiente de absorción ( $Mm^{-1}$ ) con el PSAP, también fue medido a una longitud de onda de 550 nm.

Para poder comparar las simulaciones con las modelaciones, se utilizaron el SSA y el coeficiente de extinción para calcular los coeficientes de dispersión y absorción. El coeficiente de dispersión se obtuvo de:

$$SSA = \frac{Q_{scat}}{Q_{ext}} \quad (2.2)$$

Donde:

$Q_{scat}$  = coeficiente de dispersión

$Q_{ext}$  = coeficiente de extinción

Habiendo obtenido el coeficiente de dispersión, se procedió a obtener el coeficiente de absorción mediante:

$$Q_{ext} = Q_{scat} + Q_{abs} \quad (2.3)$$

Donde:

$Q_{ext}$  = coeficiente de extinción

$Q_{scat}$  = coeficiente de dispersión

$Q_{abs}$  = coeficiente de absorción

## 2.5. Metodología de análisis

La técnica que se usó para evaluar la capacidad del modelo para simular adecuadamente las propiedades espacio-temporales de las diferentes propiedades fue comparando estas propiedades con sus símiles medidos en el sitio de mediciones Altzomoni. Se obtuvieron los promedios horarios tanto para las mediciones como para la simulación

y se clasificaron de acuerdo a las categorías mencionadas en el capítulo anterior (por ej. masas de aire provenientes del E, SO, ONO). Este estudio se enfocó en las tendencias diarias y los valores absolutos, por lo que también se calculó el coeficiente de correlación de Pearson ( $r$ ) (Bevington y Robinson, 2003) para poder cuantificar la relación entre las tendencias medidas y simuladas. El error fue calculado como el promedio de las diferencias entre los promedios horarios medidos y simulados. Al hacer el análisis inicial observando las series de tiempo, se observó que parecían estar desfasadas por lo que se decidió hacer un paso adicional. El cual consistió en desplazar  $\pm 1$  y  $\pm 2$  horas las tendencias horarias para ver si el  $r$  mejoraba y el error disminuía. Como se verá más adelante, este desfase se hizo para obtener más información acerca del crecimiento de la capa límite regional ya que de acuerdo con Baumgardner et al. (2009) un aumento rápido en las concentraciones de los contaminantes indica la incursión de la capa límite regional. Sin embargo, existe la posibilidad de que el modelo este simulando este aumento en la profundidad de la capa límite poco antes de lo que ocurre en realidad. Es importante aclarar que los resultados que se muestran en todo el texto no están desfasados. Por otro lado, también se muestra el nivel de significancia ( $P_c$ ) del coeficiente de correlación. Este valor indica la probabilidad de obtener el mismo  $r$  a partir de otro conjunto de datos seleccionado de una población elegida de manera aleatoria (Bevington y Robinson, 2003).

### 2.5.1. Cálculo de las distribuciones de tamaño

Las distribuciones de tamaño simuladas se calcularon para 40 intervalos de tamaño de partícula entre 14 nm y 1490 nm. Dada la suposición del modelo MADE/SORGAM se utilizó una distribución log-normal con forma:

$$n_N(D_p) = \frac{N_t}{(2\pi)^{\frac{1}{2}} D_p \ln \sigma_g} \exp\left(-\frac{(\ln D_p - \lg \bar{D}_{pg})^2}{2 \ln^2 \sigma_g}\right) \quad (2.4)$$

La ecuación (2.4) esta reportada por Seinfeld y Pandis, (2006), donde  $N_t$  es la concentración de partículas en número,  $D_p$  es el diámetro medio de un modo dado,  $\sigma_g$  es la desviación estándar de la distribución y  $\bar{D}_{pg}$  es el diámetro. Seinfeld y Pandis, (2006) también mencionan que si la distribución en número es log-normal, la distribución en volumen también será a una distribución con la misma forma. Por lo tanto la ecuación (2.4) se utilizó con las concentraciones en masa calculadas por el modelo y los diámetros medios para cada modo, los cuales son actualizados cada

paso de tiempo por el modelo, manteniendo fija la desviación estándar para cada modo, con un valor de 1.6 y 2.0 para el modo Aitken y acumulativo, respectivamente (Ackermann et al., 1998). Las distribuciones de tamaño para el modo Aitken y acumulativo se sumaron para que fueran comparables con las distribuciones del AMS. Finalmente, las distribuciones de tamaño se promediaron horariamente para los periodos de tiempo mencionados anteriormente. Dado que el diámetro de partícula calculado en WRF/Chem es diámetro geométrico y las distribuciones obtenidas con el AMS están en función del diámetro aerodinámico en el vacío (Canagaratna et al., 2007), se convirtió el diámetro aerodinámico en el vacío a diámetro geométrico de acuerdo con:

$$D_a = D_p \left( \frac{\rho_p}{\rho_0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.5)$$

La ecuación (2.5) esta reportada por Baron y Willeke, (2001) donde  $D_a$  se refiere al diámetro aerodinámico,  $D_p$  al diámetro geométrico,  $\rho_p$  a la densidad de la partícula y  $\rho_0$  a la densidad estándar con valor de  $1 \text{ g/cm}^3$ . Las densidades utilizadas para la conversión del diámetro para cada especie se muestran en el cuadro 2.3. Densidades utilizadas para las especies en aerosol.

Cuadro 2.3: Densidades utilizadas para las especies en aerosol.

<b>Especie</b>	<b>Densidad (g/cm<sup>3</sup>)</b>
SO4	1.8
NO3	1.8
NH4	1.8
OM (Barnard et al. 2010)	1.4

# Capítulo 3

## Resultados

Es importante mencionar que todas las escalas de tiempo mostradas en este trabajo están reportadas en tiempo local estándar (local) el cual es UTC-6 y que todas las comparaciones mostradas en este trabajo son para días del mes de marzo de 2006. Por otro lado, también es importante mencionar que las series de tiempo de los promedios horarios mostrados en todas las figuras de las secciones 3.1, 3.2 y 3.3 se muestran sin ningún tipo de desfase en el tiempo.

### 3.1. Datos Meteorológicos

La figura 3.1 muestra los promedios horarios de temperatura (3.1a), razón de mezcla de vapor de agua (MR, 3.1b), dirección (WD, 3.1c) e intensidad del viento (WD, 3.1d). Esto tanto para datos simulados como para los medidos, separados de acuerdo a las tres categorías ya mencionadas.

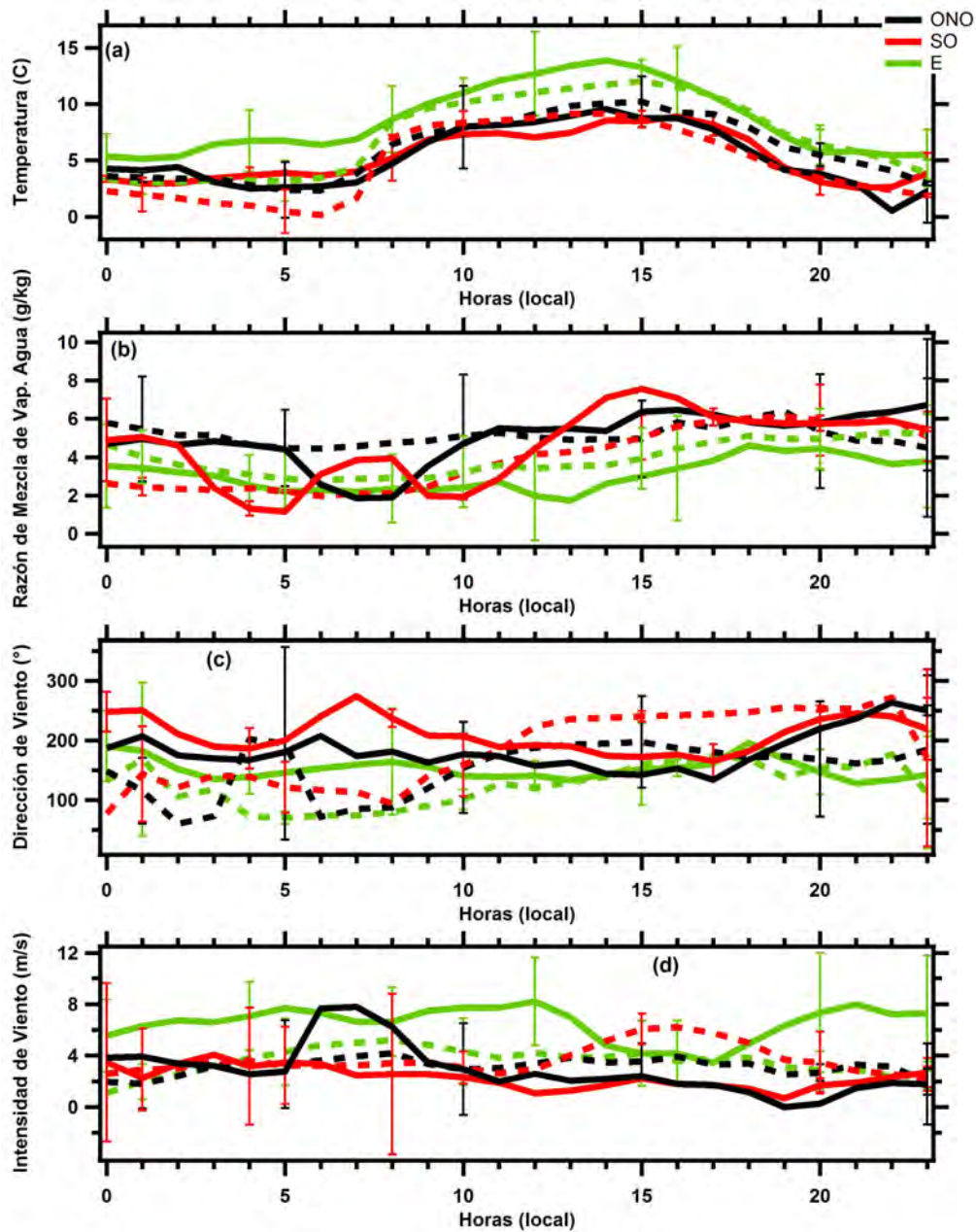


Figura 3.1: Variables meteorológicas. (a) Temperatura, (b) Razón de mezclado del vapor de agua, (c) Dirección del viento e (d) Intensidad del viento. Las líneas punteadas representan los valores simulados y las sólidas los valores medidos.

Las tendencias de los promedios horarios en temperatura (figura 3.1a) muestran buena concordancia con las mediciones. Con la diferencia de que el modelo predice el pico de temperatura una hora antes que las mediciones con aire proveniente del SO. El modelo muestra que en general el aire del E es más caliente que el aire proveniente

del SO o ONO por un par de grados. También se observa que hay menos de dos grados de diferencia entre los datos de temperatura medidos y modelados, mostrando que las simulaciones contienen temperaturas más bajas que las mediciones. La figura 3.1b muestra los promedios horarios para el MR. En las curvas para los datos medidos se observa que, la mayor variabilidad se ve en la curva con vientos del SO donde se encuentra el pico más alto y el más bajo del MR. Las tres categorías muestran un contenido mayor de agua y a partir de las 1600 hasta el final del día. Siendo las masas de aire provenientes del E las que contienen la menor cantidad de agua. Aunque en general se sobreestiman las cantidades medidas, las simulaciones de MR reproducen en buena medida las tendencias de las mediciones cuando el aire venía del E y el SO. Con masas de aire provenientes del ONO, el modelo sobreestima el MR hasta las 1000 y después logra reproducir la tendencia de las mediciones. En cuanto a los máximos, el modelo logra reproducirlos en las tres direcciones, pero con un retraso de una y dos horas para el ONO y SO respectivamente. En general, el modelo logra recrear las tendencias del MR medido a partir de las 1100.

Dada la compleja topografía en el área de estudio, por ej. se han documentado pendientes pronunciadas en distancias muy cortas cerca del sitio de mediciones (Baumgardner et al., 2009). Es probable que el espacio de malla más pequeño (3 km) en el modelo no sea suficiente para reproducir adecuadamente las circulaciones locales. Por lo tanto, no se espera que el modelo pueda simular adecuadamente los vientos en comparación con las mediciones. Aunado a esto, existe una alta probabilidad de que las mediciones de WD y WS en Alzomoni no sean representativas de los patrones de viento a gran escala, ya que éstas fueron hechas en una colina donde los vientos locales cuesta arriba pueden llegar a dominar. La figura 3.1c, contiene la WD para las tres categorías. Se puede observar que la WD cuando la circulación a gran escala mostraba que las masas de aire provenían del SO y ONO son muy similares mostrando que la dirección del viento local viraba del Oeste hacia el Sur en la madrugada virando rápidamente hacia el Noroeste a las 600, para después virar lentamente hacia el Sur por la tarde y por la noche vira rápidamente hacia el Oeste. La WD para el E muestra una tendencia similar a las otras dos, pero varía en un rango más reducido entre el Sureste y el Suroeste. Las simulaciones se muestran muy variables durante la madrugada. Las categorías ONO y SO a partir de las 900 viran repentinamente del Este hacia Sur y Sureste respectivamente. En general, no se ve que las simulaciones sigan las tendencias de las mediciones, a excepción del E donde a partir de las 1500 las simulaciones llegan a tener una tendencia similar a las mediciones. Finalmente, en la figura 3.1d se pueden apreciar las curvas que representan la intensidad del viento.



Se puede observar que las mediciones de intensidad de viento tienen sus máximos por la madrugada, descendiendo rápidamente a partir de las 700 para el ONO y SO. Al igual que con la WD las tendencias de la WS medida del ONO y SO son muy parecidas. En cuanto a la WS del E, empieza a decrecer a partir de las 1200 y al igual que las otras dos categorías por la noche vuelve a aumentar su intensidad. También se puede observar que la mayor WS siempre se presenta al E, con WS aproximadamente  $2 \text{ ms}^{-1}$  mayores que las otras dos categorías. Las simulaciones para el ONO y SO, no concuerdan y de hecho muestran un aumento cuando las mediciones muestran un decremento en la WS entre las 1400 y 2000. Para el E, se puede ver una tendencia similar hasta las 1400 y por la noche la simulación sigue disminuyendo la intensidad mientras que las mediciones muestran lo contrario.

Cuadro 3.1: Estadísticos calculados para las variables meteorológicas.

Variable	ONO				SO				E			
	D	r	Pc	error	D	r	Pc	error	D	r	Pc	error
Temp.	0	0.924	0.001	0.765	0	0.897	0.001	-0.588	0	0.931	0.001	-1.388
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MR	0	0.401	0.052	0.113	0	0.741	0.001	-0.644	0	0.891	0.001	0.859
	2	0.52	0.013	0.137	2	0.759	0.001	-0.753	-	-	-	-
WD	0	-0.118	0.583	-30.46	0	-0.4	0.053	-25.94	0	0.187	0.382	-26.81
	-2	-0.313	0.155	-21.92	-2	-0.505	0.016	-17.49	-	-	-	-
WS	0	0.301	0.153	0.272	0	-0.33	0.115	1.346	0	0.073	0.735	-2.944
	-1	0.341	0.112	0.277	2	-0.503	0.017	1.512	-2	0.274	0.216	-2.69

D=Desfase, r=coef.de correlación, Pc=Nivel de significancia de r

En el cuadro 3.1, se muestra el r calculado para las cuatro variables meteorológicas sin ningún tipo de desfase. En el renglón inmediato hacia abajo, sí es el caso, se encuentra el desfase con el que se obtiene el r más alto. Estos cálculos se hicieron de acuerdo a lo mencionado en la sección 2.3. En cuanto a las comparaciones de temperatura simulada y medida, se puede observar que con las 3 categorías el r más alto se da sin ningún tipo de desfase. Lo cual indica que el modelo es capaz de reproducir satisfactoriamente las condiciones de temperatura que se presentaron en el área donde se encuentra el sitio de mediciones. En lo que se refiere al MR, se ve de mejor manera lo visto en la figura 3.1b, donde la tendencia que mejor logra recrear el modelo es la cantidad de humedad proveniente del E. En cuanto al MR del SO y ONO, el r más alto se encuentra adelantando dos horas las simulaciones debido a que las tendencias del MR son parecidas. Sin embargo, este desfase de dos horas también origina un aumento en el error promedio. En cuanto a la WD y WS, se observa que el modelo tiene un pobre desempeño dado los r negativos que se presentan.

### 3.2. Especies en fase gas

Como primer paso, se compararon dos gases traza con las mediciones de algunas estaciones de la RAMA en la Ciudad de México. Esto sirvió para tener una idea del desempeño del modelo en una zona en la que el inventario de emisiones esta mucho más desarrollado y por lo tanto se reduce el número de fuentes de error en la simulación. Las especies utilizadas para esta comparación fueron CO y  $O_3$ . Una especie de origen primario para evaluar principalmente como el modelo está reproduciendo el transporte de los contaminantes y otra especie de origen secundario para conocer sí los procesos secundarios son representados adecuadamente.

De las 19 estaciones con datos medidos para CO y  $O_3$ , se seleccionaron cuatro estaciones que estuvieran distribuidas en toda la Ciudad de México. Para el norte de la ciudad se selecciono Xalostoc, en el centro la Merced. Hacia el sureste se escogió la UAM-Iztapalapa y para el oeste la estación Tacuba.

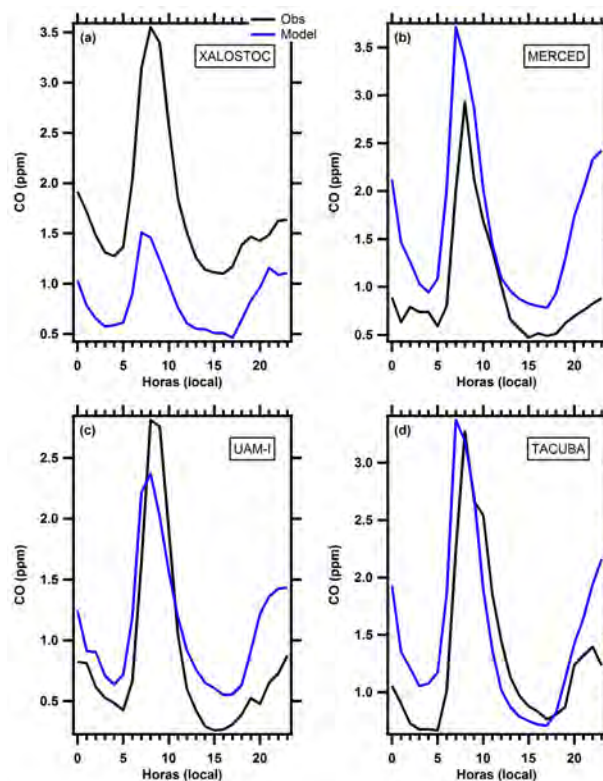


Figura 3.2: Comparación de promedios horarios de monóxido de carbono para cuatro estaciones de la RAMA: (a) Xalostoc, (b) Merced, (c) UAM-Iztapalapa y (d) Tacuba.

En general, estas comparaciones muestran que el modelo sobreestima las concentraciones medidas de CO y  $O_3$ . Sin embargo, logra reproducir en buena medida la tendencia de los contaminantes. La figura 3.2 muestra las comparaciones de CO. Como se ha mencionado se observa cierta sobreestimación en las concentraciones en tres de las cuatro estaciones mostradas. Sin embargo, el modelo simula adecuadamente las tendencias en todos los casos. También se observa que la predicción del pico máximo de concentración sucede una hora antes que en las mediciones. Ya que mientras las mediciones muestran el pico máximo a las 800 el modelo lo predice a las 700 con la excepción de la estación UAM-I donde el modelo predice el pico a la misma hora que las mediciones. Hacia el final del día, las mediciones muestran un aumento a partir de las 1700, característica que el modelo sobre predice en tres de las estaciones y solamente en la estación al norte de la Ciudad de México (Xalostoc) subestima las concentraciones durante todo el día.

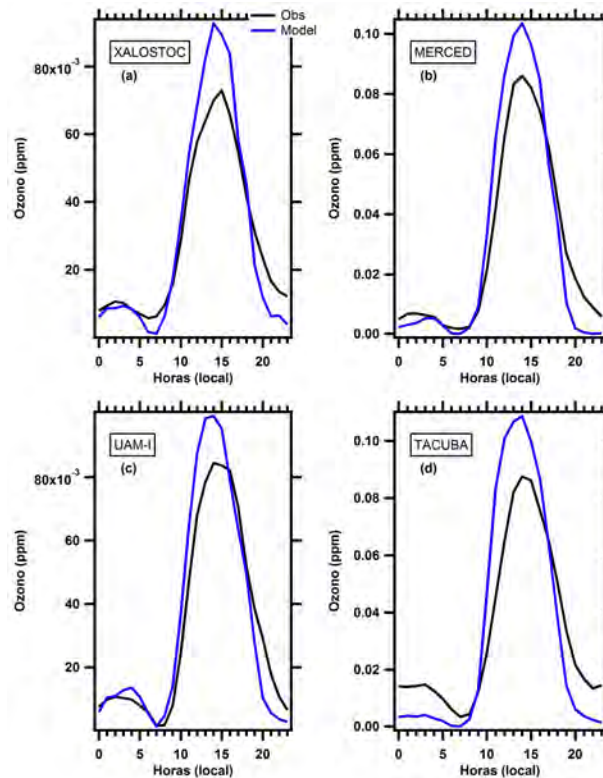


Figura 3.3: Comparación de promedios horarios de ozono para cuatro estaciones de la RAMA: (a) Xalostoc, (b) Merced, (c) UAM-Iztapalapa y (d) Tacuba.

La figura 3.3 muestra las comparaciones del ozono medido en las estaciones selec-

cionadas de la RAMA y las simulaciones. Como se ha mencionado, se observa que el modelo sobreestima las mediciones. Para la estación Xalostoc (al norte de la ciudad) la simulación muestra que el modelo genera el pico de  $O_3$  una hora antes de que se vea en las mediciones. Para las estaciones Merced y Tacuba el modelo si logra predecir la hora a la que genera el máximo. Lo mismo sucede con la estación UAM-I con la diferencia de que tanto las mediciones como la simulación muestran que el pico en la concentración de ozono ocurre a las 1400 y no a las 1500 horas como sucede con las otras tres estaciones.

Como se pudo observar en las dos figuras anteriores, el modelo es capaz de reproducir las tendencias de  $O_3$  y CO. Esta capacidad del modelo de recrear adecuadamente las tendencias es un indicativo de que los procesos están representados adecuadamente por los módulos de química del modelo. Habiendo probado que el modelo puede reproducir en buena medida las tendencias del  $O_3$  y el CO, ahora se puede continuar con la evaluación del modelo en el sitio de mediciones Alzomoni.

Para la comparación de las tendencias de gases contaminantes en el sitio de mediciones Alzomoni, se utilizaron los siguientes gases traza: CO,  $O_3$ ,  $SO_2$ , PAN y PPN. Es muy importante mencionar que, en cuanto a las emisiones de gases contaminantes se asume que las fuentes de CO y  $SO_2$  son en su mayoría producto de la combustión de combustibles fósiles. Sin embargo, la proximidad al volcán activo Popocatepetl (fuente natural de  $SO_2$ ) puede afectar de manera importante las mediciones, dependiendo de los patrones de circulación a gran escala. Con respecto al CO, la oxidación de los VOC producidos localmente vía emisiones biogénicas de isoprenos y monoterpenos pueden también contribuir a la concentración CO (Zimmerman et al., 1978). Las concentraciones de  $O_3$ , PAN y PPN son principalmente el producto de procesos secundarios y proveen una buena medida para evaluar que tan bien están siendo simulados estos procesos. El PAN y el PPN forman una parte importante de la clase de los nitratos de peroxiacilo (APN, por sus siglas en inglés). Estos compuestos son fotoquímicamente inertes y su principal sumidero es vía descomposición termal (Seinfeld y Pandis, 2006). Para comparar el APN simulado por el CBM-Z con las mediciones, el PAN y el PPN medidos fueron agrupados para formar una especie similar al APN.

La figura 3.4 muestra los promedios horarios para el CO (7a), dióxido de azufre (7b), ozono (7c) y APN (7d). En cuanto a las especies en fase gas analizadas en este trabajo, el modelo tiende a subestimar las concentraciones medidas.

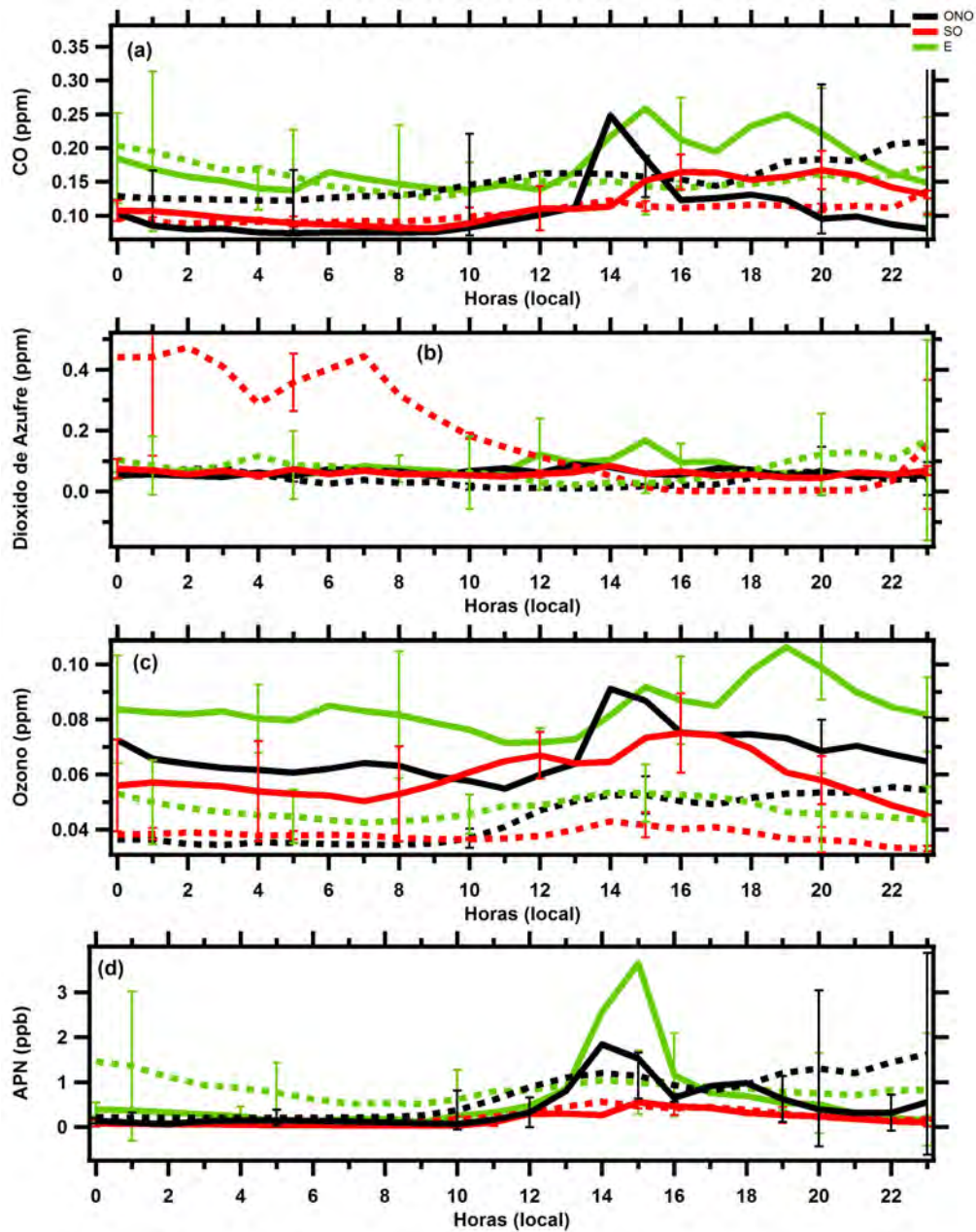


Figura 3.4: Especies en fase gas. (a) Monóxido de carbono, (b) Dióxido de azufre, (c) Ozono y (d) Nitrato de peroxiacilo(APN). Las líneas punteadas representan los valores simulados y las sólidas los valores medidos. Las líneas verticales representan la desviación estándar.

En la figura 3.4a podemos observar que por la noche y hasta el medio día, el modelo reproduce las mediciones de CO adecuadamente cuando las masas de aire se originan del E o SO con buena coincidencia en los valores absolutos así como en las tendencias

generales. Por la mañana, el CO simulado con aire del ONO es mayor que el CO medido por alrededor de 0.05 ppm, no obstante las tendencias son similares. Por la tarde, las mediciones muestran un incremento mucho más rápido que la simulación; el modelo predice un aumento gradual mientras que las mediciones, sin importar el origen de la masa de aire, muestran un aumento abrupto de la concentración de CO. Este incremento excedió las simulaciones por 0.1 ppm cuando el aire venía del E y más de 0.05 ppm cuando el aire venía del SO. Después de este aumento las concentraciones observadas comienzan a disminuir para el caso ONO, mientras que la simulación muestra que la concentración de CO sigue aumentando hasta el final del día. Debido a las diferencias por la tarde, el modelo subestima el CO en promedio por 0.02 ppm para los casos E y SO. Sin embargo, cuando las masas de aire provenían del ONO el CO es sobreestimado. En la figura 3.4b se muestran los valores de  $SO_2$ , se puede apreciar que las mediciones permanecen bajas y relativamente constantes durante el día con excepción de la serie de tiempo con aire del E donde el  $SO_2$  se incrementa por la tarde y disminuye alrededor de las 1800. Esta característica no es atribuible a emisiones volcánicas, ya que la posible influencia del volcán solamente sucedería durante la noche cuando existen flujos pendiente-abajo mientras las laderas de las montañas se enfrían (Raga et al., 1999, Jiménez et al., 2004); una posibilidad que sea debido a alguna fuente no documentada que no ha sido tomada en cuenta en el inventario de emisiones. La concentración simulada de  $SO_2$  también permanece baja con cuando el aire venía del E y ONO. Para el caso SO las simulaciones muestran valores poco realistas de concentración de  $SO_2$  durante la noche y la mañana principalmente debido a la forma en la que se trataron las emisiones del volcán Popocatepetl en el inventario de emisiones. Como lo han documentado Grutter et al. (2008), las emisiones del Popocatepetl son muy fuertes pero intermitentes, así que normalmente las emisiones de  $SO_2$  del volcán permanecen en niveles bajos excepto durante los periodos en los que el volcán está activo. Las razones del porque la simulación da valores tan altos para el caso SO serán discutidas en el capítulo cuatro.

Las series de tiempo del  $O_3$  son recreadas de manera moderada por el modelo, como se muestra en la figura 3.4c. Las simulaciones subestiman el  $O_3$  con respecto a las mediciones, por una diferencia promedio de 0.025 ppm. El  $O_3$  simulado alcanza un máximo aproximadamente a la misma hora con aire del E y SO, entre las 1400-1500. Por otro lado, las mediciones muestran que el  $O_3$  alcanza el máximo a las 1600 y 1900 con aire del SO y E, respectivamente. El  $O_3$  simulado para el caso ONO coincide en tiempo con el máximo medido pero es casi un factor de dos más bajo en concentración.

La comparación del APN se muestra en la figura 3.4d. El modelo reproduce las mediciones muy bien cuando las masas de aire provienen del SO. Las tendencias de las simulaciones y las observaciones coinciden en buena medida desde la media noche hasta las 1300 y después vuelven a coincidir a partir de las 1700. El modelo sobreestima el APN durante estos periodos de tiempo pero tiene una tendencia similar durante el día. El modelo también sobreestima el APN con aire del ONO y a diferencia de las simulaciones para E y SO donde el APN disminuye en la tarde, el modelo mantiene el APN aumentando; esto no se ve en las mediciones que muestran una disminución en todos los casos. El rápido aumento de la concentración de APN cerca del medio día, no es reproducido adecuadamente por el modelo. Algo que es importante resaltar es que la tendencia del APN medido es similar a las tendencias del CO y  $O_3$  medidos.

Cuadro 3.2: Estadísticos calculados para las especies en fase gas.

Variable	ONO				SO				E			
	D	r	Pc	error	D	r	Pc	error	D	r	Pc	error
CO	0	0.246	0.246	0.048	0	0.709	0.001	-0.014	0	-0.043	0.843	-0.021
	2	0.434	0.043	0.042	2	0.957	0.001	-0.017	2	-0.198	0.376	-0.022
$SO_2$	0	-0.598	0.002	-0.024	0	0.322	0.125	0.132	0	-0.673	0.001	0.001
	-	-	-	-	-2	0.352	0.108	0.11	-	-	-	-
$O_3$	0	0.581	0.003	-0.024	0	0.698	0.001	-0.021	0	0.013	0.952	-0.036
	2	0.672	0.001	-0.024	1	0.723	0.001	-0.021	2	0.56	0.007	-0.036
APN	0	0.61	0.002	0.262	0	0.885	0.001	0.058	0	0.292	0.166	0.238
	1	0.64	0.001	0.208	1	0.952	0.001	0.057	-2	0.333	0.129	0.148

D=Desfase, r=coef.de correlación, Pc=Nivel de significancia de r

En el cuadro 3.2 se encuentran el r y el error calculados para las especies en fase gas. En general, se observa que en la mayoría de los casos se necesitó de hacer un desfase para obtener un r más alto y la categoría que muestra los r más altos es cuando el aire provenía del SO. La especie con las mejores correlaciones es el APN. Por otro lado, como se ha visto en las últimas tres figuras (figuras 3.2, 3.3, 3.4) el modelo predice el pico de concentración máxima antes que esto suceda en las mediciones, lo cual ocasiona que el r más alto se presente con desfases en el tiempo. En cuanto al CO, se observa que el r con aire del SO es el que se muestra más alto sin importar el desfase, sin embargo se ve que si las tendencias modeladas se adelantan dos horas en el tiempo se logra un r por arriba de 0.9. La peor correlación se ve en el caso con aire del E, donde aun con el desfase el r es muy bajo y esto se debe principalmente a los picos que muestran las concentraciones medidas de CO durante la tarde. En lo referente al  $SO_2$  se puede observar que el r es muy bajo e incluso negativo cuando

las masas de aire venían del ONO y E. Con aire del SO y haciendo un desfase de dos horas se logra la correlación más alta, sin embargo el error es considerablemente alto al igual que el Pc. Para el  $O_3$  también es necesario hacer un desfase para obtener el mejor r, el cual se presenta cuando las masas de aire provenían del SO y adelantando una hora la serie de tiempo del ozono. El r más bajo para el  $O_3$  se presenta cuando el aire venía del E, dónde sin ningún desfase en el tiempo se observa un r cercano a cero y adelantando los promedios horarios del  $O_3$  dos horas se logra un r mayor a 0.5. Como ya se ha mencionado, el APN es la especie que el modelo logra simular de mejor manera, teniendo un r por arriba de 0.9 con vientos del SO y adelantando sus promedios horarios una hora. Mientras que el r más bajo se presenta con vientos del E.

### **3.3. Aerosoles**

#### **3.3.1. Química de los Aerosoles**

Como ya se mencionó en el Capítulo uno, durante marzo de 2006 se llevó a cabo una intensiva campaña de mediciones en diferentes puntos de la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM) llamada MILAGRO. Fast et al. (2009) realizaron simulaciones con el WRF/Chem y una configuración similar a la que se utilizó en este trabajo. Hicieron comparaciones con mediciones en varios puntos de la ZMVM para diferentes gases y especies particuladas. Entre estas especies se encontraban emisiones primarias como el BC y POA. En esta publicación, Fast et al. (2009) muestran que en general el modelo tiene un buen desempeño en cuando a la predicción del BC dentro de la Ciudad de México. Sin embargo, al comparar las emisiones simuladas del BC con las del CO se encuentran diferencias que pudieron ser debidas a una inadecuada simulación de la altura de la capa límite. En cuanto a los POA, Fast et al. (2009) encontraron que la simulación coincidía en las tendencias medidas, pero sobreestimaba la magnitud, lo cual también lo relacionan con la profundidad de la capa límite. Ya que mientras el modelo calcula una profundidad de capa límite de 200 m por encima de la superficie, datos medidos muestran que la capa tenía una altura de 500 m. Esto pudo generar que en la simulación haya habido un menor mezclado y verse reflejado en concentraciones altas por la noche.

En el estudio hecho por Fast et al. (2009) muestran que el modelo pudo reproducir en gran medida las características de las series de tiempo para diferentes especies particuladas. Por lo tanto, ahora podemos continuar con la evaluación del modelo



en un sitio de altura como Altzomoni. Para este estudio se analizaron cinco especies en fase partícula: sulfato, nitrato, amonio, materia orgánica (OM, por sus siglas en inglés) y BC. Siguiendo la misma metodología que en las secciones anteriores, el promedio horario de la concentración de partículas en masa se muestra en las figuras 3.5 y 3.6.

En la figura 3.5 se muestran las concentraciones en masa para el sulfato (3.5a), nitrato (3.5b) y amonio (3.5c). Las cuales son de origen secundario. La figura 3.5d muestra los promedios horarios de las concentraciones de BC que es de origen primario.

En la figura 3.5a, se observa que las concentraciones medidas de sulfato son siempre menores a  $1 \mu gm^{-3}$ . Por otro lado, las simulaciones sobreestiman las mediciones en los casos E y ONO, especialmente después de las 0900 cuando muestran un gran aumento que no se ve en las tendencias de las mediciones. Razón por la cual las tendencias son similares pero los valores absolutos son mucho mayores. En cuanto al caso SO, la tendencia simulada es similar a la medida. Sin embargo, en la simulación se ve un aumento desde las 800 hasta las 1500 h que no se ve en las mediciones.

Si ahora observamos las tendencias del nitrato (figura 3.5b), a partir de las 800 el modelo reproduce de manera adecuada las mediciones cuando las masas de aire tienen origen en el SO. Sin embargo, con aire proveniente del ONO y E el modelo no hace tan buen trabajo. Durante la madrugada el sulfato es sobreestimado para el caso E y la tendencia simulada es distinta a la medida. Con aire del ONO la tendencia simulada es más parecida a la medida durante la madrugada pero a partir de las 400 empieza a sobreestimar la concentración medida hasta las 1200. Hacia el final del día las concentraciones simuladas para el ONO y E continúan incrementándose mientras las mediciones disminuyen.

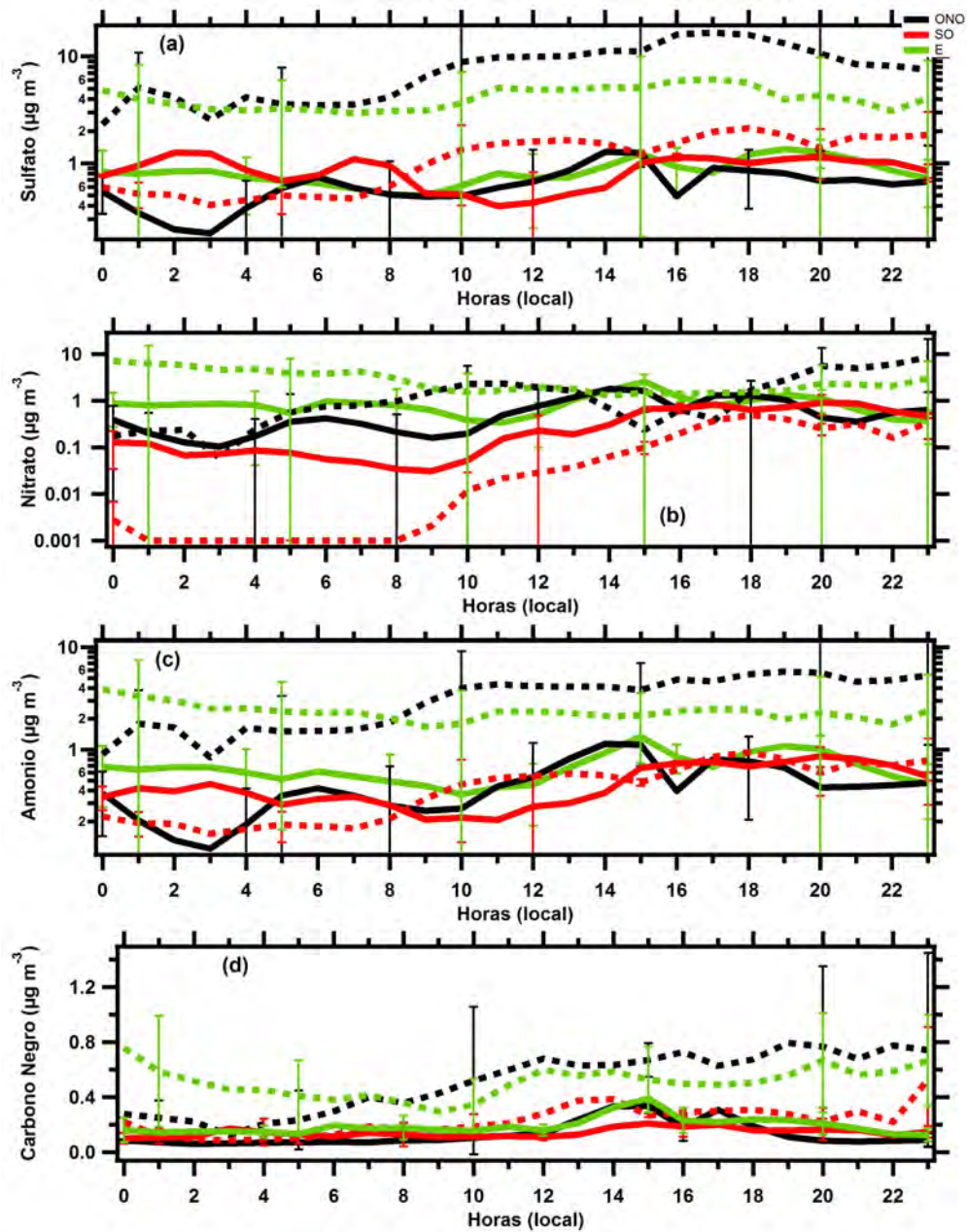


Figura 3.5: Especies en fase particulada. (a) Sulfato, (b) Nitrato, (c) Amonio y (d) Carbono negro. Las líneas punteadas representan los valores simulados y las sólidas los valores medidos.

La comparación con el amonio se muestra en la figura 3.5c. Las tendencias se ven muy similares a aquellas observadas con el sulfato para el caso ONO y nitrato para el caso E. También se puede observar que el modelo sobreestima las concentraciones de nitrato con aire del E y ONO durante todo el día. En el caso ONO, se ve que

el modelo puede reproducir en cierta medida las tendencias de las mediciones pero un poco antes de que suceda, lo cual se ve reflejado en que el  $r$  más alto con aire del ONO se da cuando se adelantan las simulaciones una hora. El que las series de tiempo de sulfato, nitrato y amonio sean tan parecidas refleja cómo es que el modelo asocia la producción de sulfato de amonio y nitrato de amonio, simulando altas concentraciones de ácido sulfúrico con aire del ONO y altas concentraciones de ácido nítrico en los casos E y SO. La producción de sulfato de amonio durará hasta que todo el amoniaco sea consumido en la reacción con el ácido sulfúrico, en caso de que quede algún remanente de amoniaco, este reaccionara para neutralizar al ácido nítrico (Ackermann, et al., 1995). Esto se discutirá en mayor detalle en el capítulo cuatro.

Las comparaciones entre el modelo y las mediciones de BC se muestran en la figura 3.5d. Se observa que la curva con aire proveniente del SO es la que más se asemeja a su par medido. Las tendencias con aire del E y ONO están mejor correlacionadas hasta que se alcanza el primer máximo durante el día (a partir de las 1200). Después de éste, el modelo continúa prediciendo un aumento en la concentración de BC en todos los casos, mientras que las observaciones disminuyen. Las tendencias medidas para BC son similares a las tendencias de OM (figura 3.6), lo cual indica que éstas son generadas por la misma fuente, ya que es poco probable que haya una fuente local importante de BC en la zona.

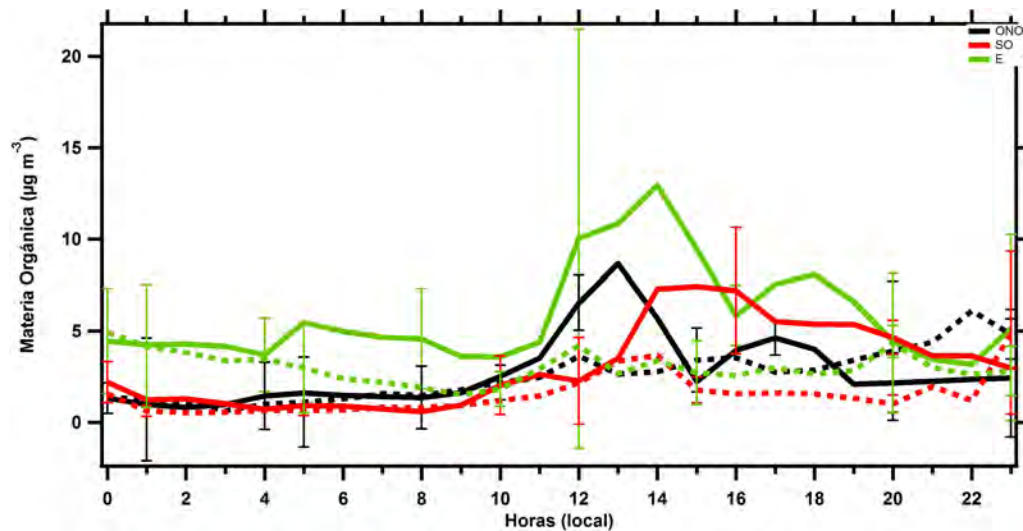


Figura 3.6: Concentraciones de materia orgánica (OM). Las líneas punteadas representan los valores simulados y las sólidas los valores medidos.

En la figura 3.6, se muestran las comparaciones entre los datos observados y medidos de masa de OM y se aprecia que el modelo subestima considerablemente a las observaciones. El modelo simula las tendencias del BC (figura 3.5b) en mejor forma que con la OM, aunque en con el BC las concentraciones son sobreestimadas por un amplio margen. Como se ha visto con las especies de la figura 3.5, la tendencia que mejor reproduce el modelo es para el caso SO. En éste caso la simulación muestra el pico a la misma hora que las simulaciones pero  $5 \mu\text{g m}^{-3}$  menor en magnitud. Lo mismo sucede cuando las masas de aire provenían del ONO y E, con la diferencia que las mediciones muestran un segundo pico a las 1700 que la simulación no logra reproducir. Una característica que si logra capturar el modelo, es el retraso de dos horas que hay en hora a la que ocurren los picos para el ONO y E con la hora a la que ocurre el pico para el SO.

Cuadro 3.3: Estadísticos calculados para las especies en fase particulada.

Variable	ONO				SO				E			
	D	r	Pc	error	D	r	Pc	error	D	r	Pc	error
$SO_4$	0	0.565	0.004	7.576	0	-0.089	0.678	0.321	0	0.446	0.029	3.321
	-2	0.709	0.001	7.987	2	0.17	0.45	0.265	2	0.832	0.001	3.371
$NO_3$	0	-0.035	0.872	1.271	0	0.851	0.001	-0.215	0	-0.179	0.403	2.042
	2	0.152	0.499	0.753	-1	0.884	0.001	-0.204	-2	-0.227	0.311	1.651
$NH_4$	0	0.54	0.006	2.931	0	0.652	0.001	-0.005	0	0.029	0.894	1.684
	1	0.6	0.002	2.843	2	0.798	0.001	-0.038	2	0.144	0.522	1.709
OM	0	0.342	0.102	-0.193	0	0.453	0.026	-1.563	0	0.096	0.656	-2.808
	-2	0.407	0.06	-0.113	2	0.859	0.001	-1.826	-	-	-	-
BC	0	0.452	0.027	0.383	0	0.388	0.061	0.087	0	0.092	0.668	0.32
	-2	0.564	0.006	0.401	2	0.637	0.001	0.07	-2	0.205	0.36	0.3

D=Desfase, r=coef.de correlación, Pc=Nivel de significancia de r

El cuadro 3.3 muestra el r y el error promedio calculados para los promedios horarios de las especies particuladas y el desfase al que se da el r más alto. Se puede observar que el r entre el sulfato simulado y medido es mayor a 0.7 y muy significativo para las masas de aire provenientes del ONO y E. En contraste el r para el modelo y las mediciones con aire del SO el nivel de significancia es muy alto. Sin embargo, el error promedio más bajo se da con aire del SO. Por lo que el modelo predice correctamente la concentración total promedio de sulfato con aire del SO. La baja correlación es el resultado de las bajas concentraciones y no una falla del modelo para poder reproducir las tendencias medidas. Para el nitrato, las tendencias son similares con aire del SO, lo cual se ve reflejado en el cuadro 3.3 donde r tiene un valor de 0.88 y el error es de  $0.2 \mu\text{g m}^{-3}$ . Sin embargo, con vientos del E y ONO la

simulación no pudo reproducir las tendencias medidas. Donde los cálculos muestran un  $r$  negativo entre las mediciones y simulaciones del nitrato con aire del E, debido a pocas coincidencias en la tendencia de la serie de tiempo (figura 3.5b). En cuanto al amonio, el nivel de coincidencia entre el modelo y las observaciones con aire del SO es bueno, esto se refleja en el valor de  $r$  que es cercano a 0.8. Aunque el error para SO es pequeño, éste aumenta con el desfase. La peor correlación se da con aire proveniente del E, donde ni haciendo algún desfase se logra un valor de  $r$  alto. Para la OM el  $r$  mas alto para el caso SO se muestra después de desfasar la simulación dos horas más tarde con respecto a las mediciones. Sin embargo, al hacer esto el error aumenta. Las diferencias entre el modelo y las mediciones son mucho mayores cuando se comparan los resultados en los casos ONO y E. Las tendencias tienen un  $r$  muy bajo y el error es muy grande,  $6 \mu\text{g m}^{-3}$  y  $10 \mu\text{g m}^{-3}$ , para los casos ONO y E respectivamente. Finalmente, en cuanto al BC se observa que también es necesario un desfase para lograr el  $r$  más alto y en dos de los tres casos (SO, E) este desfase también genera una ligera disminución del error. Al igual que con la OM la peor aproximación del modelo es cuando el aire provenía del E y la mejor se da con aire del SO.

### 3.3.2. Propiedades Ópticas

Los coeficientes de dispersión y absorción simulados se obtuvieron a partir del SSA y el coeficiente de extinción calculados por el modelo con a las formulas mencionadas en la sección 2.2.4. Los coeficientes de absorción y dispersión se muestran en la figura 3.7, es importante hacer notar que el eje Y en las dos graficas es logarítmico.

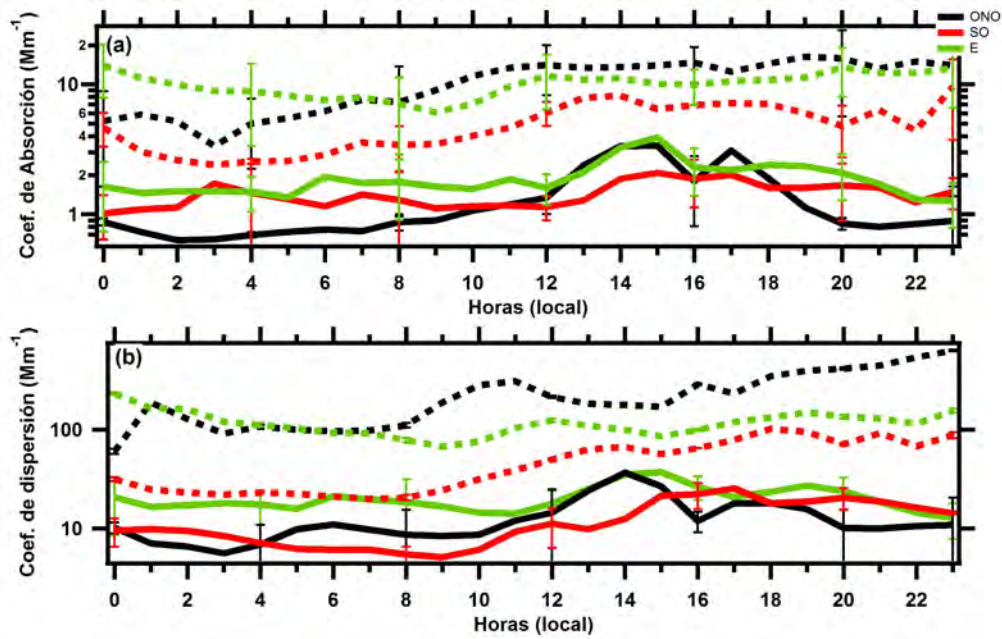


Figura 3.7: Coeficientes de absorción (a) y dispersión (b). Las líneas punteadas representan los valores simulados y las sólidas los valores medidos.

En la figura 3.7a se muestran los promedios horarios para el coeficiente de absorción, el cual fue medido con el PSAP y está relacionado directamente con la cantidad de carbono negro existente en la atmósfera. Como se puede observar, el modelo sobreestima el coeficiente de absorción sin importar la dirección del viento a gran escala. Sin embargo, con aire del SO aunque la diferencia llega a ser de alrededor de  $6 \text{ Mm}^{-1}$  a las 1500 el modelo es capaz de seguir la tendencia de las mediciones. En cuanto a los promedios horarios para los casos E y ONO el modelo no es capaz de reproducir las características principales de las tendencias medidas. Esto concuerda con las tendencias del BC (figura 3.7d) donde el modelo también sobreestima las concentraciones medidas con cualquier dirección de viento.

El coeficiente de dispersión también tiene que ver directamente con la composición química de la partícula y por ende con su índice de refracción, en este caso uno de los compuestos más comunes en los aerosoles con un índice de refracción alto es el sulfato (Seinfeld y Pandis, 2006), por lo que el coeficiente de dispersión puede llegar a tener tendencias similares a la concentración de sulfato en aerosol. En la figura 10b se muestran las tendencias de los promedios horarios para el coeficiente de dispersión. Se aprecia que el modelo sobreestima el coeficiente de dispersión medido en todas las direcciones de viento a gran escala. Con aire del SO el modelo sobreestima en

alrededor de diez veces los valores medidos pero logra reproducir algunas de las características principales de la tendencia medida solamente que alrededor de una hora antes. Por ej. el aumento a partir de las 0900 que se ve en las mediciones, se aprecia con la simulación pero a partir de las 0800. En cuanto a los promedios horarios con aire del E y ONO, el modelo sobreestima el coeficiente de dispersión en mayor grado, cerca de 100 veces más.

### 3.3.3. Distribuciones de tamaño

Es importante hacer notar que las distribuciones de tamaño mostradas en esta sección son distribuciones doble logarítmicas en los modos Aitken y acumulativo calculados a partir de datos simulados para cada uno de las especies inorgánicas y la materia orgánica. En cuanto a los datos observados las distribuciones se obtuvieron del AMS y también se presentan como doble logarítmicas. Solamente se muestran los promedios horarios en horas pares entre las cero y las 2300 horas separados según el origen de las masas de aire.

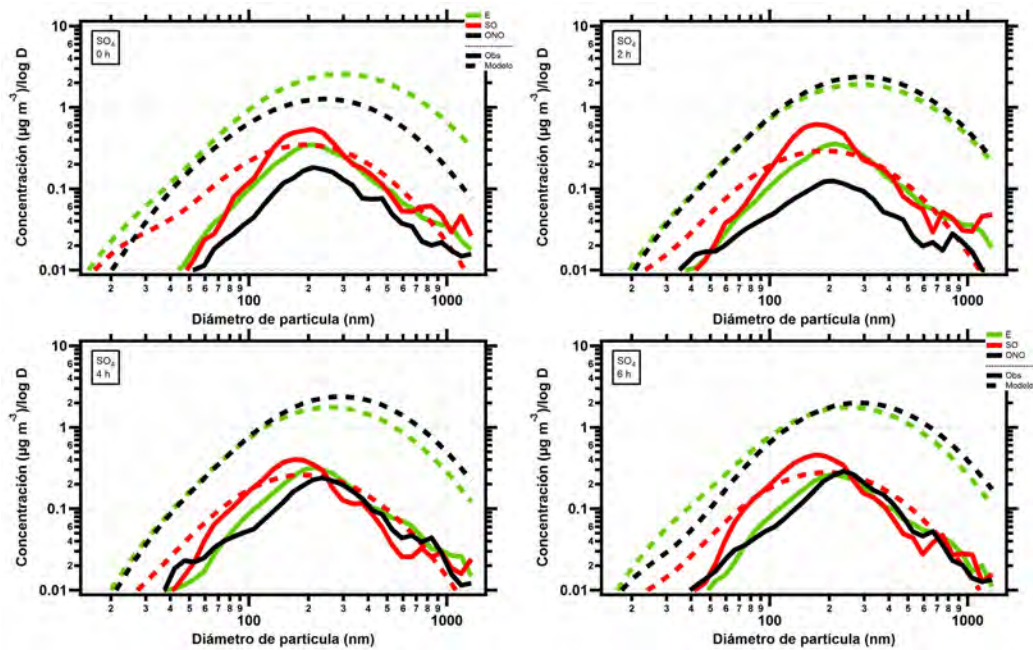


Figura 3.8: Distribuciones de tamaño para concentración en masa de sulfato en promedios horarios para el periodo entre las 0000 y 0600. La línea punteada se refiere las simulaciones y la solida a las mediciones. Igual que en las figuras anteriores los colores representan el origen de la masa de aire ONO (negro), SO (rojo) y E (verde).

Los promedios horarios de las distribuciones de tamaño para el sulfato en horas pares se muestran en las figuras 3.8-3.10. En la figura 3.8 se muestran las distribuciones de tamaño de las cero a las 0600, mucho antes de la incursión de la capa límite regional. Como se puede observar, durante estas primeras seis horas las distribuciones modeladas son más anchas que las medidas y el modelo sobreestima la concentración en masa con aire del E y ONO. La mejor representación del modelo se da cuando las masas de aire provenían del SO ya que la distribución simulada concuerda en gran medida con la distribución observada tanto en concentración como en el diámetro de partícula al que ocurre el máximo. Sin embargo, la distribución simulada con aire del SO se muestra un poco más ancha con valores de concentración más bajos principalmente en los máximos. Para el caso ONO, a excepción de las cero horas las distribuciones simuladas muestran el máximo con diámetros mayores en casi 100 nm a los diámetros de las mediciones. Para el caso con aire que venía del este, el comportamiento es muy similar a al caso anterior.

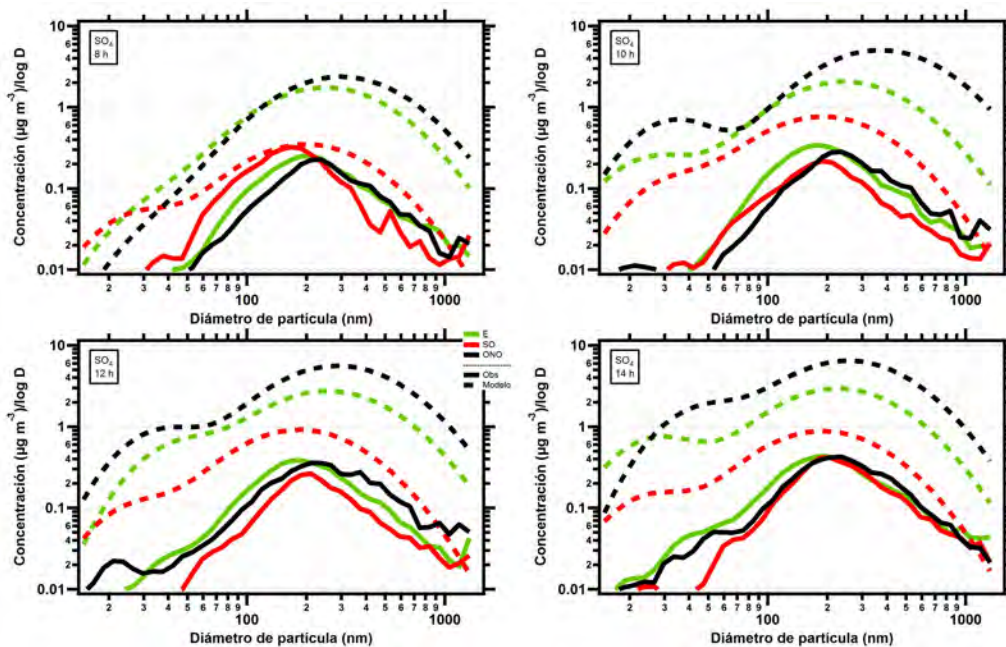


Figura 3.9: Igual que en la Fig. 3.8 con la excepción de que esta muestra los promedios horarios durante el periodo entre las 0800 y 1400.

En la figura 3.9 se muestran las distribuciones de sulfato entre las 0800 y 1400, durante este periodo es cuando se forma la capa límite regional y aumenta el transporte de contaminantes hacia el PNIPZ (Baumgardner et al., 2009). Se puede observar que



al igual que en la figura 3.8 las distribuciones simuladas con aire del E y ONO sobreestiman las concentraciones medidas durante todo el periodo mostrado en esta figura. En general, se observa que las distribuciones simuladas son más anchas de lo que ocurrió en realidad. Las distribuciones simuladas cuando las masas de aire venían del SO representan a las distribuciones medidas entre las 0600 (figura 3.8) y 0800, después se ve un aumento en la concentración de partículas pequeñas (modo Aitken) durante las siguientes horas, el cual solamente se ve en las distribuciones medidas entre las 0800 y 1000 horas cerca de los 40 nm. Las distribuciones simuladas con aire del ONO también muestran un aumento en la concentración de partículas en el modo Aitken a partir de las 0900, esto se logra ver en las mediciones pero hasta las 1100 pero con concentraciones y diámetros menores. Cuando la circulación general trajo aire del este se puede ver que las distribuciones medidas no muestran un aumento en la concentración de partículas con diámetros menores a 100 nm, sin embargo las distribuciones simuladas sí muestran un aumento en el modo Aitken durante las 1000 y 1400. En general, el modelo sobreestima tanto la concentración como el tamaño de las partículas en las distribuciones de tamaño mostradas en la figura 3.9.

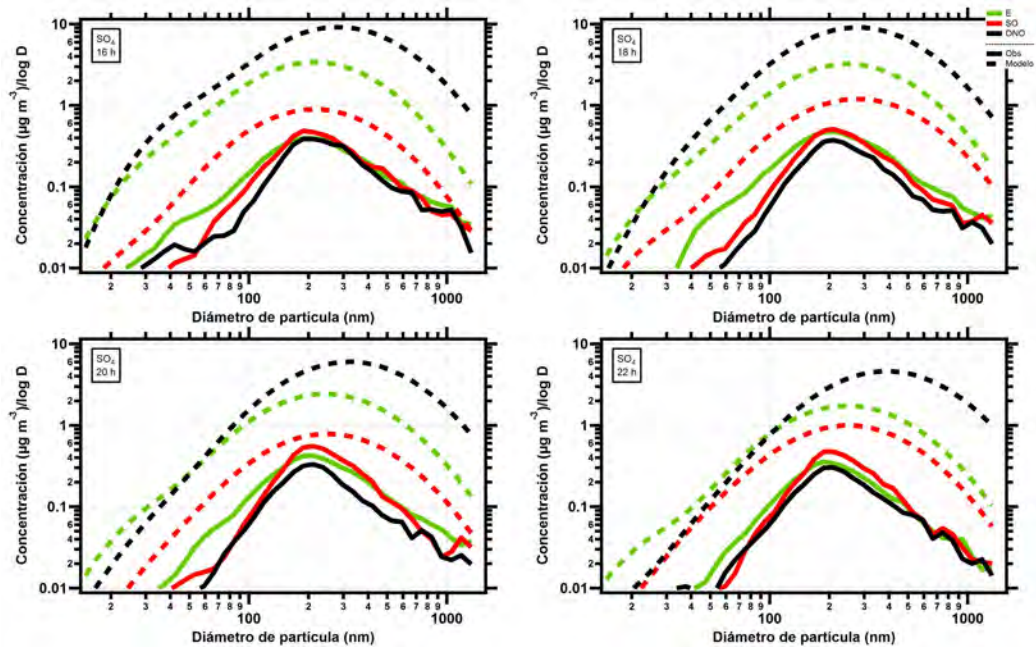


Figura 3.10: Igual que en la Fig. 3.8 con la excepción de que esta muestra los promedios horarios durante el periodo entre las 1600 y 2200.

En la figura 3.10, se pueden observar las distribuciones de tamaño en promedios horarios del sulfato para el periodo entre las 1600 y 2200, durante este periodo la capa límite regional empieza a disminuir su altitud hasta que deja de estar en contacto con la capa límite local. En general, se observan partículas más grandes que en las tres figuras anteriores tanto con las distribuciones modeladas como con las medidas, de hecho se ven algunos picos en diámetros cercanos a los 800 nm con aire del ONO y SO. Lo cual sugiere que estas son partículas que ya han permanecido un mayor tiempo en la atmósfera.

Para las distribuciones de las partículas que trajeron las masas de aire del SO, se ve que aunque las distribuciones simuladas sobreestiman a las medidas, en cuanto al diámetro al que ocurre el máximo coinciden en casi todas las horas menos a las 1800 donde la simulación muestra un diámetro mayor que el medido. Cuando las masas de aire provenían del ONO las distribuciones de tamaño simuladas muestran como las más anchas y con concentraciones más altas de todas las simulaciones en el periodo de la figura 3.10. Aunque las distribuciones medidas muestran el máximo en un diámetro similar, las distribuciones simuladas se ven con diámetros más grandes y diferentes donde la distribución con aire del ONO va aumentando el diámetro del máximo conforme llega la noche.

Las distribuciones para partículas de sulfato son sobreestimadas por el modelo durante gran parte del día para el caso SO y durante todo el día para el caso E y ONO. Se ve un aumento en la concentración simulada de partículas en el modo Aitken a partir de las 0900 hasta las 1600 y después un aumento en el tamaño de las partículas sugiriendo partículas que han permanecido un mayor tiempo en la atmósfera y que han aumentado en tamaño debido a los diferentes procesos físicos y químicos a los que han sido expuestas durante su permanencia en la atmósfera.

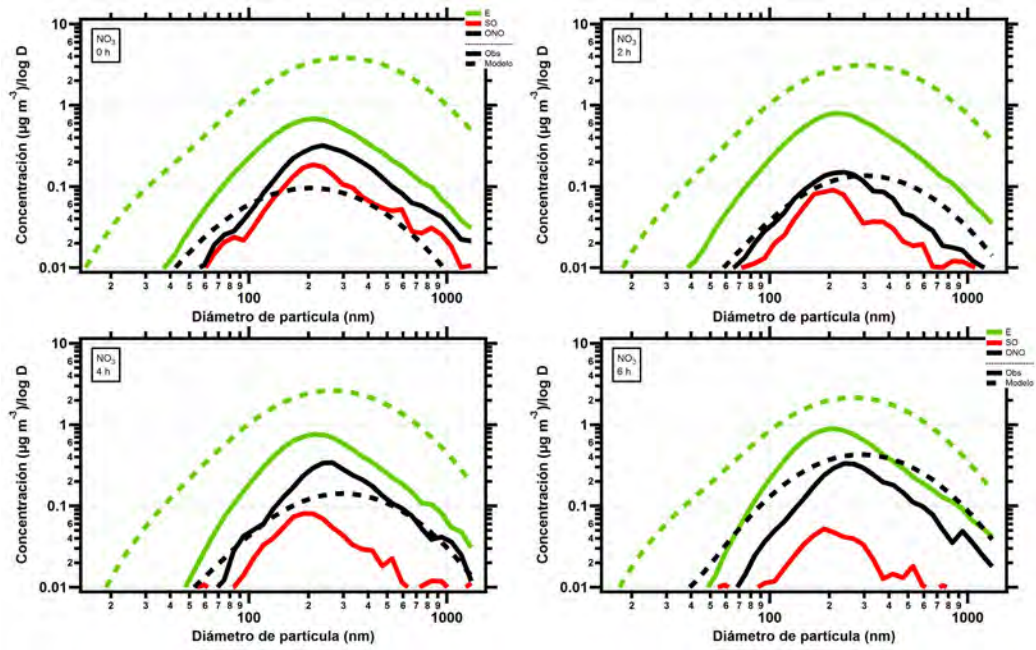


Figura 3.11: Igual que en la Fig. 3.8 con la excepción de que esta muestra los promedios horarios para concentración en masa del nitrato durante el periodo entre las 0000 y 0600.

Los promedios horarios de las distribuciones de tamaño para el nitrato en horas pares se muestran en las figuras 3.11-3.13. En la figura 3.11 se observan las distribuciones de tamaño para el periodo de las cero a las 0600. Es importante mencionar que debido a la baja producción de nitrato simulado durante las primeras horas del día las concentraciones resultaron muy bajas y las distribuciones para el SO no se logran ver en esta figura. Las distribuciones simuladas con aire del ONO subestiman las concentraciones medidas durante algunas horas, pero simulan adecuadamente el ancho de las distribuciones aunque en la mayoría de los casos con diámetros mayores. La distribución simulada con aire del E siempre sobreestima las concentraciones medidas. En general, el modelo no tiene un buen desempeño en la simulación de las distribuciones de tamaño del nitrato durante las primeras horas del día.

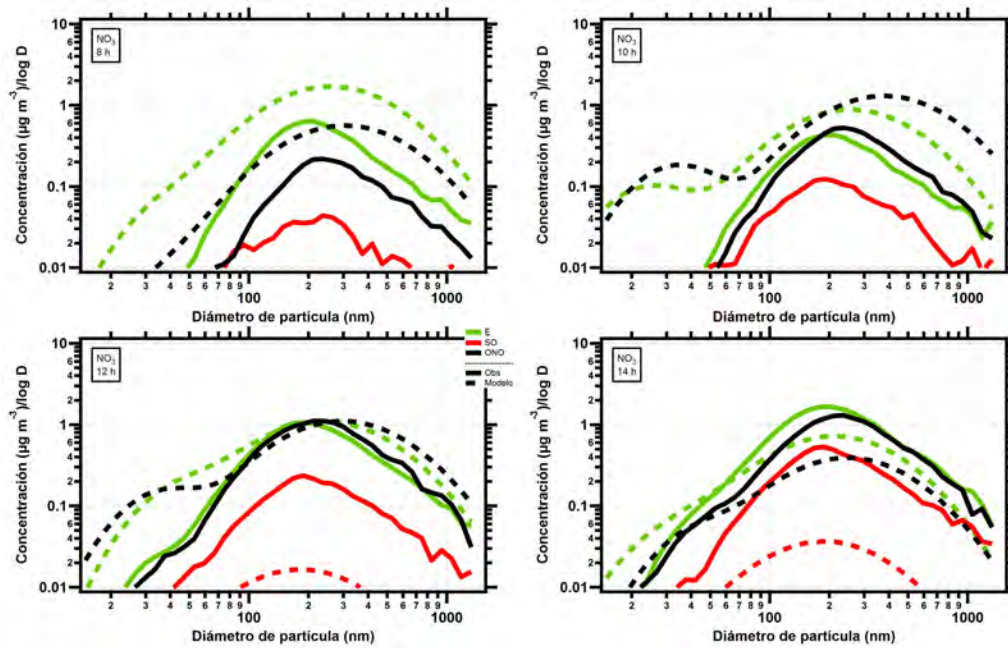


Figura 3.12: Igual que en la Fig. 3.8 con la excepción de que esta muestra los promedios horarios para concentración en masa del nitrato durante el periodo entre las 0800 y 1400.

La figura 3.12 muestra las distribuciones de tamaño para el periodo entre las 0800 y 1400. Donde se puede ver que el modelo sigue calculando muy bajas concentraciones de nitrato con aire del SO hasta las 1200 donde muestra un pequeño aumento que es visible con la escala utilizada. En comparación con las otras distribuciones medidas la distribución del SO también muestra concentraciones bajas. Las distribuciones simuladas con aire del ONO se notan más anchas y conforme avanza el tiempo se acercan en mayor medida a las concentraciones observadas. Entre las 1000 y 1400 horas se ve un aumento en diámetros pequeños y un aumento en el tamaño de partícula en el modo acumulativo, características que no se ven en las distribuciones medidas. Las distribuciones medidas con masas de aire provenientes del E tienen el máximo en diámetros alrededor de 100 nm más pequeños que las distribuciones simuladas, éstas distribuciones al igual que para el caso ONO muestran un aumento en la concentración de partículas del modo Aitken solamente que una hora más tarde.

A diferencia de las distribuciones en horas previas, durante el periodo de tiempo mostrado en la figura 3.13 las distribuciones simuladas no siempre sobreestiman las observadas, en algunos casos el modelo subestima las concentraciones medidas

y hay un mejor desempeño del modelo en cuanto a la predicción del diámetro al que ocurre el máximo se refiere. Entre las 1000 y 1200 se observa un aumento en diámetros pequeños para las distribuciones simuladas con aire del E y ONO. Las distribuciones provenientes del ONO medidas y simuladas coinciden relativamente bien en el modo acumulativo entre las 1200 y 1400. Después, aunque las distribuciones simuladas subestiman a las mediciones, el modelo predice adecuadamente el tamaño de diámetro al que ocurre el máximo. Las distribuciones simuladas cuando las masas de aire venían del este, son las que mejor representan a su par medido tanto en el ancho de las distribuciones como en la concentración y tamaño.

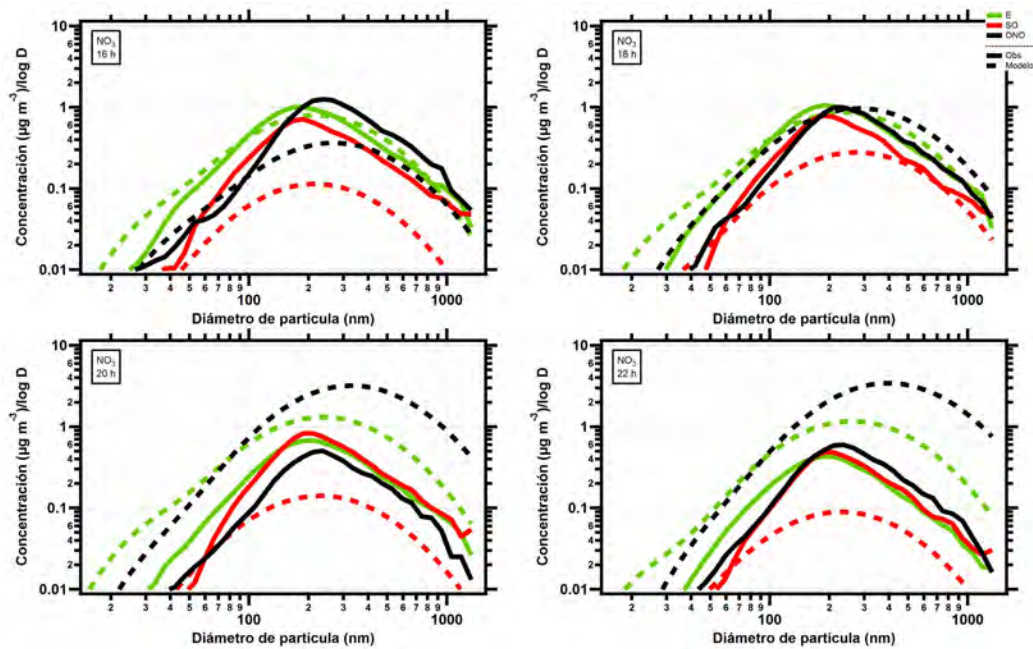


Figura 3.13: Igual que en la Fig. 3.8 con la excepción de que esta muestra los promedios horarios para concentración en masa del nitrato durante el periodo entre las 1600 y 2200.

La figura 3.13 muestra las distribuciones de tamaño para el nitrato entre las 1600 y 2200, durante este periodo como ya se ha mencionado, es cuando la capa límite regional deja de estar en contacto con la capa límite local del área del sitio de mediciones. En cuanto a las distribuciones simuladas en los casos E y ONO se ve una sobreestimación de las observaciones a partir de las 2000 hasta el final del día. Las distribuciones para el caso SO se muestran en aumento entre las 1600 y 2000 pero nunca alcanza a predecir adecuadamente las concentraciones y hacia las últimas horas

del día vuelve a disminuir su concentración. Por lo que las distribuciones simuladas para el caso SO subestiman a las medidas, aunque en general se ven igual de anchas y sus máximos caen en diámetros similares. Para las distribuciones del ONO se nota que el modelo sobreestima las concentraciones medias a partir de las 1900 (no mostrado), lo cual coincide con la disminución de la altura de la capa límite regional. En cuanto al tamaño de los aerosoles, también se observa una sobreestimación progresiva hasta alcanzar una diferencia cercana a los 200 nm. Las distribuciones de tamaño simuladas con masas de aire provenientes del este muestran un crecimiento en el tamaño de las partículas a partir de las 2000.

La predicción de concentraciones nulas o casi nulas de nitrato con aire del SO, es un comportamiento que muy probablemente se debe al sistema sulfato-nitrato-amonio que utiliza el modelo para calcular la concentración de estos tres compuestos en fase partícula. Este tema se discutirá en más detalle en la sección de discusiones y está directamente relacionado con las altas concentraciones de  $SO_2$  durante la madrugada y parte de la mañana calculadas por el modelo para el caso SO. En comparación con el sulfato, el modelo hace un mejor trabajo al recrear las distribuciones de tamaño para el nitrato cuando las masas de aire provenían del E y ONO. Sin embargo, el modelo sobreestima las concentraciones y diámetros medidos durante la noche y la madrugada.

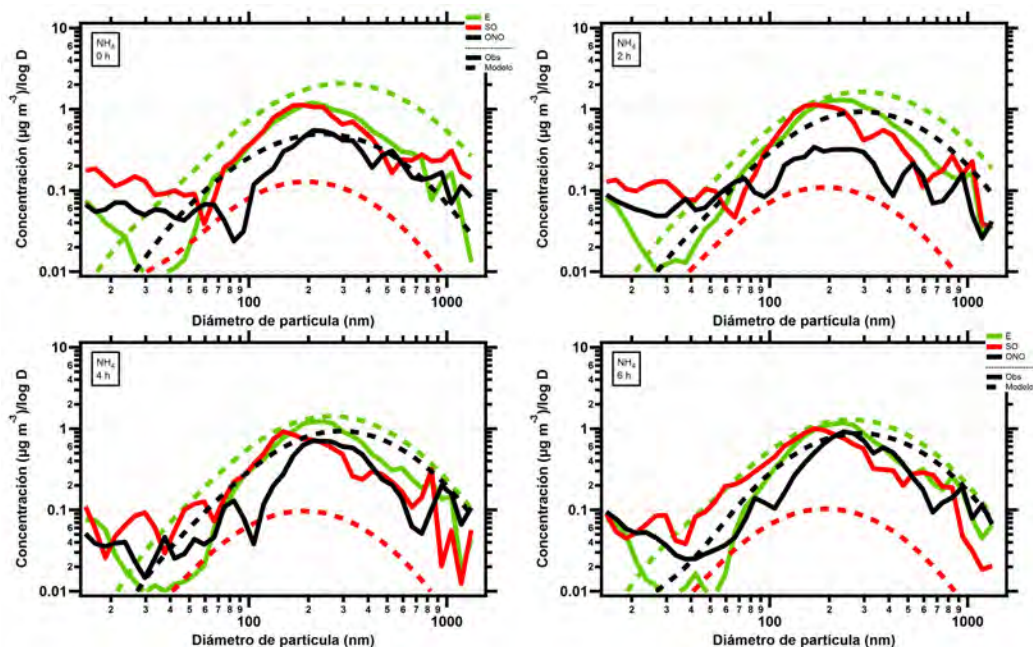


Figura 3.14: Igual que en la Fig. 3.8 con la excepción de que esta muestra los promedios horarios para concentración en masa del amonio durante el periodo entre las 0000 y 0600.

Los promedios horarios de las distribuciones de tamaño para el amonio en horas pares se muestran en las figuras 3.14-3.16. La figura 3.14 muestra las distribuciones de tamaño entre las 0000 y 0600. En general, se observa que la simulación no sobreestima en gran medida las concentraciones observadas. En cuanto al diámetro de las partículas, la simulación muestra diámetros más grandes principalmente durante las primeras horas del día. Las distribuciones simuladas para el caso SO subestiman considerablemente la concentración de las mediciones, sin embargo se nota un buen desempeño en cuanto a la predicción del diámetro en el que se encuentra el máximo para el modo acumulativo. El aire proveniente del ONO trajo partículas con una moda en el diámetro medido cercana a los 200 nm, característica que el modelo pudo reproducir durante diferentes horas en el periodo mostrado, pero no se aprecia ningún comportamiento que mejore o empeore el desempeño del modelo en función del tiempo. En cuanto a las distribuciones con aire del E, se ve una sobreestimación tanto en la concentración como en el tamaño de las partículas mayores a 40 nm, la cual va disminuyendo conforme el tiempo avanza hacia las 0600 hasta mostrar una buena aproximación al diámetro en el que se localiza el máximo de concentración medido, aunque en general el modelo predice una distribución más ancha que las

observaciones.

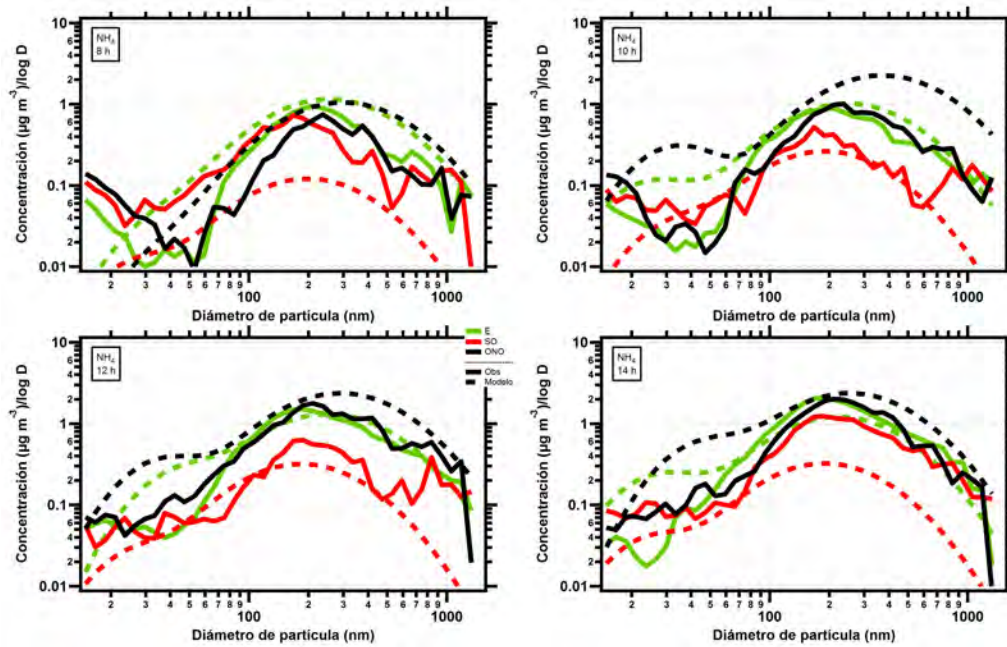


Figura 3.15: Igual que en la Fig. 3.8 con la excepción de que esta muestra los promedios horarios para concentración en masa del amonio durante el periodo entre las 0800 y 1400.

En la figura 3.15 se muestran las distribuciones de tamaño de partícula del amonio entre las 0800 y 1400. En este periodo se puede ver que el modelo tiende a mejorar en cuanto a la predicción de la forma y anchura de las distribuciones medidas entre las 0600 (figura 3.14) y 0800, después el modelo empieza a simular un aumento en la concentración de partículas en el modo Aitken para las distribuciones de partículas con masas de aire provenientes del E y ONO. A diferencia de la figura 3.14, las distribuciones simuladas con aire del SO muestran un aumento en la concentración de partículas entre las 0800 y 1000, donde alcanza concentraciones similares a las mediciones. En cuanto a la moda de tamaño de partícula el modelo predice un diámetro mayor durante las primeras tres horas del periodo mostrado y después el modelo calcula tamaños de partícula cercanos a las mediciones. Para el caso ONO, el modelo viene de tener un buen desempeño a partir de las 0400 (figura 3.14) hasta las 0800 (figura 3.15) donde las concentraciones y diámetros de partículas (mayores a 60 nm) simulados se aproximan sus pares medidos. Sin embargo, a partir de las 1000 el modelo empieza a sobreestimar las concentraciones medidas y predice un aumento en



la concentración de partículas en el modo Aitken que no se ve en las distribuciones medidas. Las distribuciones simuladas con aire del este se aproximan de manera notable a las mediciones en cuanto a concentración de partículas y diámetros de partícula mayores a 60 nm se refieren. Al igual que en el caso del ONO, el modelo muestra un aumento en la concentración de partículas en el modo Aitken en las distribuciones simuladas con aire del este, con la diferencia de que se ve una hora más tarde (a las 1000 h).

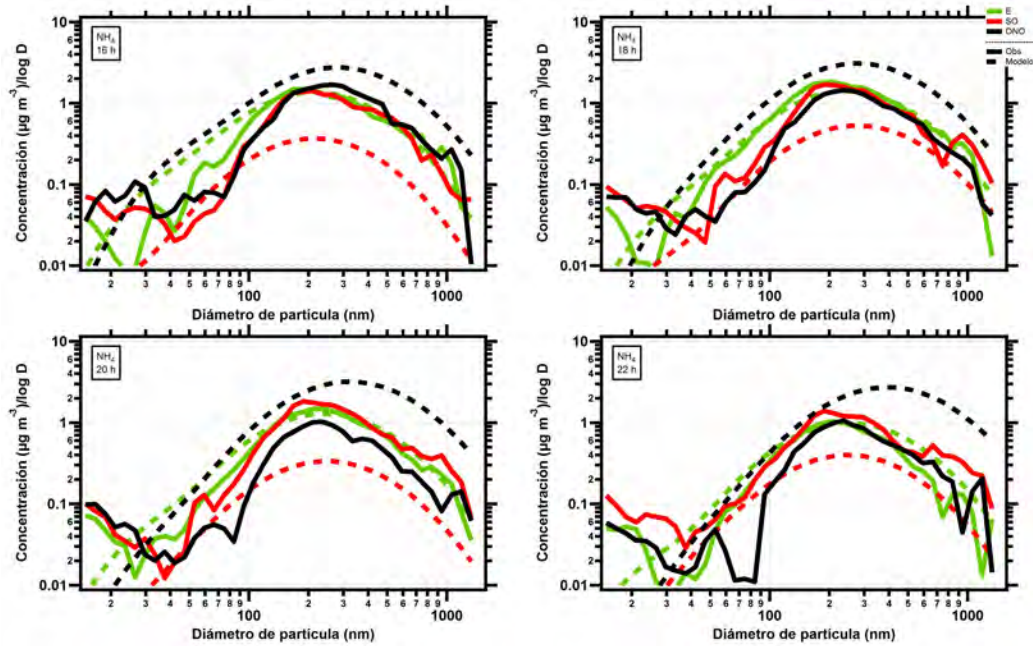


Figura 3.16: Igual que en la Fig. 3.8 con la excepción de que esta muestra los promedios horarios para concentración en masa del amonio durante el periodo entre las 1600 y 2200.

La figura 3.16 muestra las distribuciones de tamaño de partículas con amonio entre las 1600 y 2200. En general, se ve un desempeño aceptable del modelo en cuanto a la predicción de la forma de las distribuciones. En los casos E y ONO también se ve un buen desempeño en la predicción de la concentración de partículas. Cuando el aire provenía del SO la capacidad del modelo para predecir la concentración de partículas medida disminuye conforme avanza el tiempo, sin embargo en cuanto a la forma de la distribución y el tamaño de la moda el desempeño es mucho mejor. Con aire ONO se observa que la sobreestimación del modelo para con las concentraciones medidas va en aumento conforme avanzan las horas, pero no así con el tamaño de partícula al

que ocurre el máximo en concentración para el modo acumulativo, ya que coincide de mejor manera entre las 1600 y 1800. Para el caso con masas de aires provenientes del este, el modelo logra predecir adecuadamente la distribución de partículas en el modo acumulativo, sin embargo para el modo Aitken la simulación sobreestima los datos observados durante todo el periodo mostrado en la figura 3.16.

En general para el caso del amonio, como se muestra en las figuras 3.14-3.16, durante el día las distribuciones coinciden en buena medida aunque con cierta variabilidad, a excepción de las últimas horas para el caso ONO donde el modelo sobreestima notablemente las concentraciones y el tamaño de partícula. En el caso SO las primeras horas del día (figura 3.14) el modelo subestima las concentraciones pero no el tamaño medio de partículas en el modo acumulativo. También es importante hacer la observación de que el modelo tiene un mejor desempeño en la predicción de las distribuciones de tamaño con aire del este, donde va mejorando en el tiempo hasta que las distribuciones simuladas son muy similares a las medidas entre las 0600 y 2200.

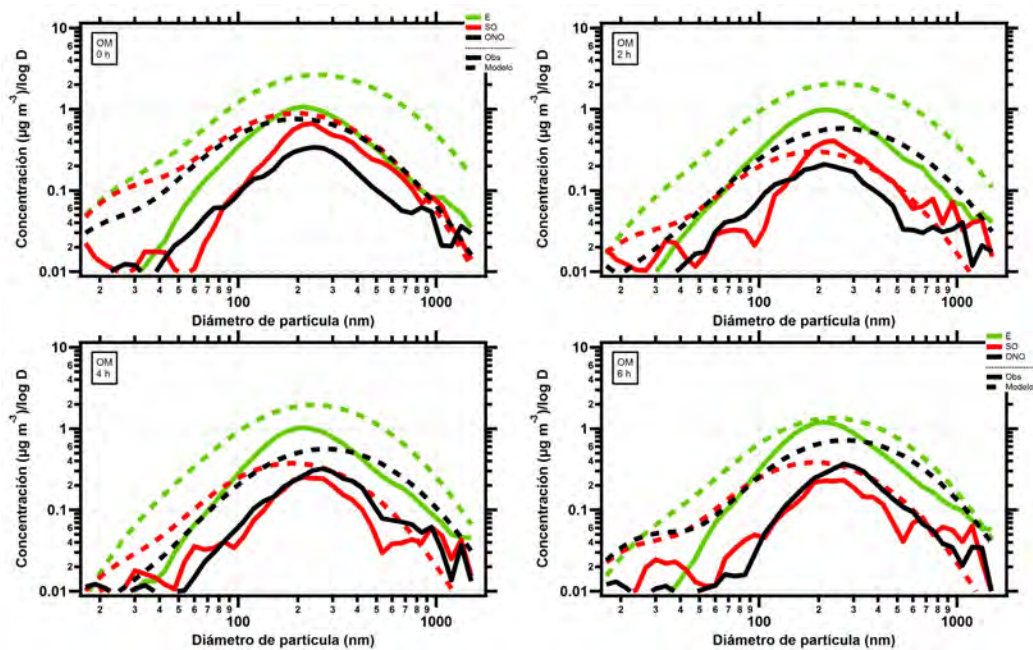


Figura 3.17: Igual que en la Fig. 3.8 con la excepción de que esta muestra los promedios horarios para concentración en masa de la materia orgánica (OM) durante el periodo entre las 0000 y 0600.

Los promedios horarios para las distribuciones de tamaño para OM se reportan en horas pares y se muestran en las figuras 3.17-3.19. En la figura 3.17 se muestran

las distribuciones de partículas para el intervalo de tiempo entre las cero y 0600. En general, durante las primeras horas del día el modelo hace un buen trabajo prediciendo la moda de la distribución para cualquier dirección, también se observa que las distribuciones con aire del E (simulada y medida) tienen concentraciones más altas que los casos SO y ONO. Las distribuciones simuladas con aire del SO contienen una concentración alta de partículas en diámetros pequeños (modo Aitken) el cual se ve también en las distribuciones medidas pero en una concentración menor. Durante el periodo de tiempo mostrado en la figura 3.17, el modelo sobreestima las partículas menores a 200 nm. Cuando las partículas eran traídas por masas de aire del ONO, el modelo no puede recrear adecuadamente la concentración de las distribuciones medidas, de hecho muestra lo que parece crecimiento en el diámetro de las partículas a partir de las 0200 de 200 a 300 nm en el máximo, el cual se acerca más a las mediciones que durante este periodo muestran una moda cercana a los 250 nm. En cuanto a las distribuciones provenientes del E, al igual que el caso ONO, el modelo sobreestima la concentración de las distribuciones medidas y el diámetro durante las primeras horas con una diferencia de aproximadamente 70 nm en el máximo. Sin embargo, después de las primeras horas esta diferencia disminuye hasta que el modelo predice diámetros cercanos a las observaciones. A diferencia de las demás categorías las distribuciones simuladas y medidas cuando las masas de aire venían del E, no muestran ningún pico y/o hombros en el modo Aitken.

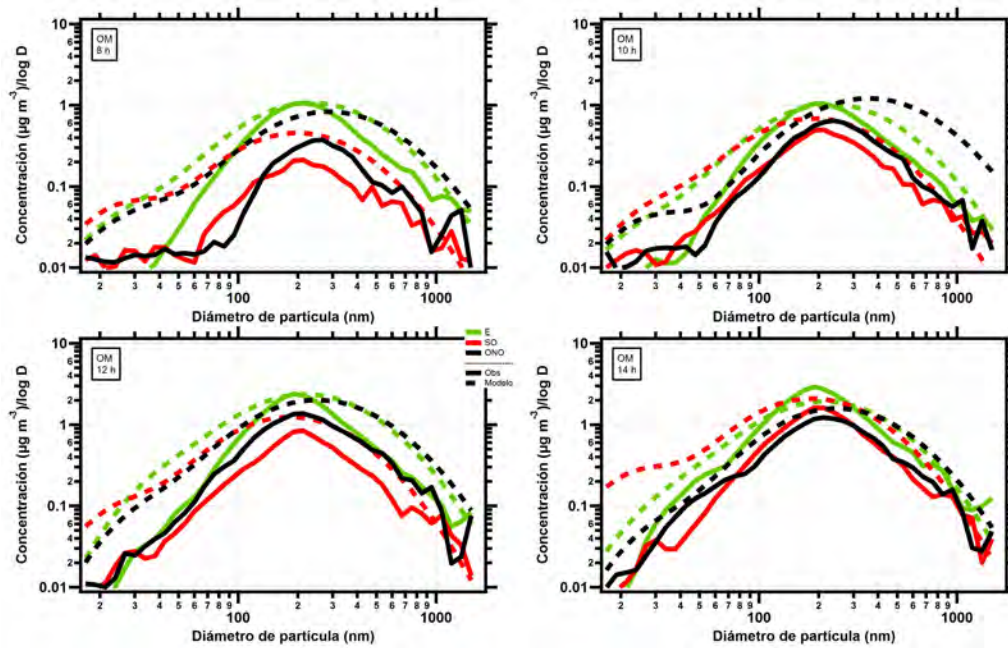


Figura 3.18: Igual que en la Fig. 3.8 con la excepción de que esta muestra los promedios horarios para concentración en masa de la materia orgánica (OM) durante el periodo entre las 0800 y 1400.

En la figura 3.18 se muestran las distribuciones entre las 0800 y 1400, como ya se ha mencionado antes, durante este periodo es cuando la capa límite regional hace su incursión en la zona y aumentan considerablemente las concentraciones de las especies medidas. Las distribuciones simuladas para el caso SO tienen concentraciones más altas que las medidas y muestran una concentración alta en diámetros de partícula pequeños que sugiere generación de nuevas partículas, lo cual no se logra observar en las concentraciones medidas. Cuando el aire venía del ONO, las distribuciones medidas muestran una disminución en el tamaño al que cae el máximo en concentración de 70 nm. La distribución modelada muestra un comportamiento similar entre las 0600 (figura 3.17) y 0800 pero después muestra una moda cercana a los 400 nm, donde también sobreestima las concentraciones medidas y muestran una alta concentración en partículas del modo Aitken que no se ven en las mediciones. Las distribuciones simuladas y medidas para partículas provenientes del E, coinciden casi a la perfección en cuanto sus máximos, sin embargo las distribuciones medidas son más anchas principalmente para diámetros menores a 80 nm. Se nota que las distribuciones simuladas con aire del SO, empiezan a sobreestimar las concentraciones medidas de manera progresiva entre las 1200 y 1400 para después

subestimar las concentraciones en el modo acumulativo, pero sobreestimando las concentraciones en el modo Aitken. Las partículas provenientes del ONO, contienen distribuciones simuladas con concentraciones más altas que las mostradas en las horas previas (figura 3.17) en diámetros mayores a 200 nm, esta característica se ve también en las distribuciones medidas, pero entre las 1500 y 1700 el modelo sobreestima las mediciones. En cuanto a las distribuciones con aire del E, el modelo sigue haciendo un mejor trabajo que con las otras categorías, solamente en algunas horas subestima un poco el valor de la concentración del máximo observado y en algunos casos (1200, 1400, 1600, 1700) las distribuciones simuladas se muestran más anchas hacia los diámetros menores de 100 nm.

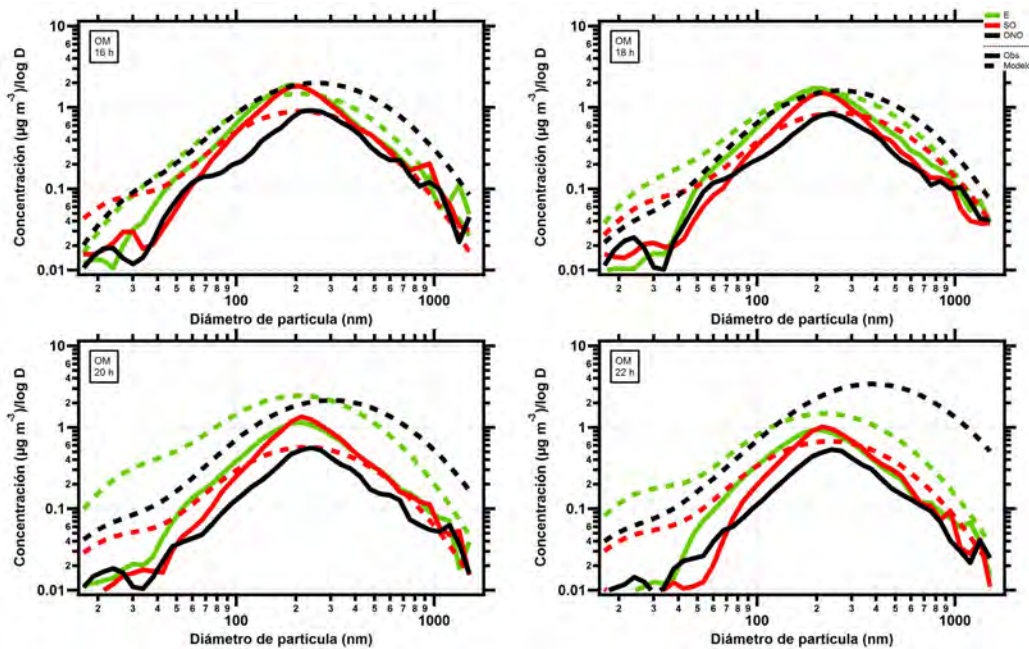


Figura 3.19: Igual que en la Fig. 3.8 con la excepción de que esta muestra los promedios horarios para concentración en masa de la materia orgánica (OM) durante el periodo entre las 1600 y 2200.

Finalmente, la figura 3.19 muestra las distribuciones de tamaño para partículas con OM durante la parte final del día entre las 1600 y 2200. En general, sigue habiendo sobreestimación del modelo en la concentración de las partículas con OM principalmente en el caso ONO, también se ve una concentración en el modo Aitken en las distribuciones simuladas que no se ve en las mediciones. Se aprecian distribuciones medidas un poco más angostas pero en diámetros ligeramente mayores, las

distribuciones simuladas siguen mostrando una gran cantidad de partículas pequeñas en el modo Aitken y hacia el final del día se muestran más anchas sobreestimando considerablemente a las distribuciones medidas. Con aire del SO, las distribuciones simuladas se notan un poco más anchas en tamaños de partícula menores a 60 nm y en las últimas horas del día se van ensanchando hasta que al final el modelo sobreestima considerablemente las mediciones. La categoría con aire del ONO, muestra que las distribuciones simuladas sobreestiman de manera progresiva a las mediciones y durante las últimas horas del día (a partir de las 2000) el modelo no logra recrear ninguna de las características de las distribuciones medidas. Cuando las masas de aire venían del E, el modelo sigue haciendo un buen trabajo en cuanto a la predicción del máximo, aunque no ocurre lo mismo en cuanto a la anchura de las distribuciones. A partir de las 2000 el modelo empieza a sobreestimar la concentración de las distribuciones medidas progresivamente al igual que en el caso ONO.

Las distribuciones para OM simuladas generalmente sobreestiman la concentración en masa con respecto a las mediciones, sin importar el origen de las masas de aire, como se muestra en las figuras 3.17-3.19. Aunque con aire del E el modelo recrea adecuadamente la concentración y el tamaño al que ocurre el máximo de la distribución medida durante gran parte del día.

### **3.4. Velocidades de depositación seca**

Las velocidades de depositación seca en promedios horarios y separados en las categorías mencionadas anteriormente, se presentan en la figura 3.20 tanto para la parametrización de Wesely (1989) como para la parametrización de Zhang et al. (2001). Se puede observar que no hay gran diferencia entre la velocidad de depositación calculada con una y con otra parametrización. Sin embargo con aire del ONO se ven algunas diferencias cuando la velocidad alcanza su máximo y también hacia el final del día la parametrización de Wesely (1989) muestra velocidades un poco más altas.

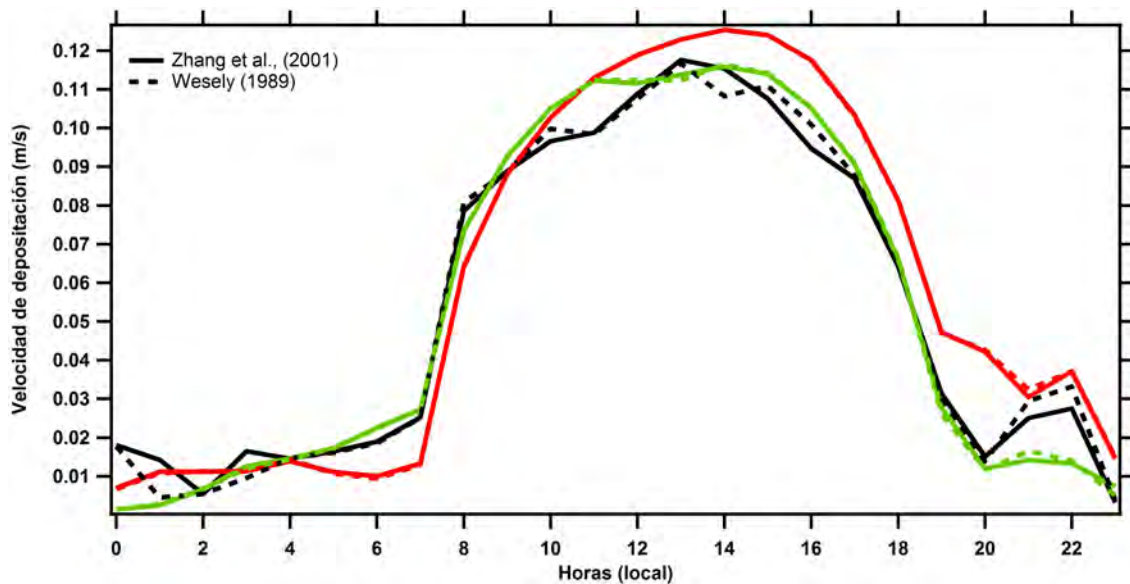


Figura 3.20: Velocidades de depositación calculadas con las parametrizaciones de Wesely (1989, línea punteada) y Zhang et al. (2001, línea solida). Los colores representan el origen de la masa de aire ONO (negro), SO (rojo) y E (verde).

Dado que no se cuenta con velocidades de depositación medidas y como ya se menciona en la sección 2.2.3, el modelo calcula la cantidad de partículas que se depositan al multiplicar la concentración de partículas en el nivel más bajo por la velocidad de depositación, por lo tanto una manera indirecta de poder evaluar el desempeño de cada parametrización es comparando la concentración de partículas en número con las mediciones de CN, lo cual se muestra en la figura 3.21. En esta figura podemos observar los promedios horarios de las concentraciones en número para las diferentes categorías. En general, se puede observar que con la parametrización de Wesely (1989) el número de partículas es ligeramente mayor que con la parametrización de Zhang et al. (2001), pero aun así el modelo subestima considerablemente la concentración en número de partículas en cuanto a los máximos se refiere. Con aire del ONO al igual que en la figura 3.20 se ve más variabilidad en la concentración de partículas y en cuanto a magnitud del máximo es el que más se acerca de las tres direcciones de vientos. Con aire del SO la concentración simulada empieza a aumentar a partir de las 0900 cuando las mediciones lo hacen después de las 1300, se ve un claro desfase en el máximo, ya que el máximo en la simulación termina a las 1500 mientras que en las mediciones llega hasta las 1900. Para el caso este, el modelo siempre subestima a las mediciones con excepción de las últimas dos horas del día.

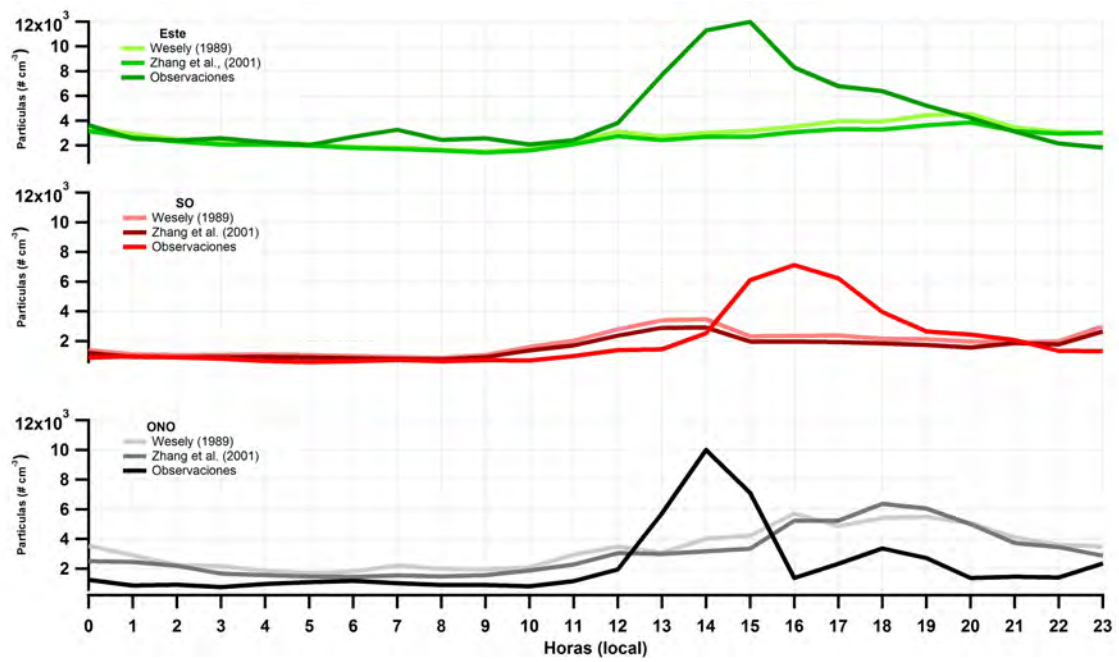


Figura 3.21: Promedios horarios para las concentraciones en número de partículas medidas y con las parametrizaciones de Wesely (1989) y Zhang et al. (2001). Los colores representan el origen de la masa de aire ONO (negro), SO (rojo) y E (verde).



# Capítulo 4

## Discusión

### 4.1. Capa límite

El patrón diurno de los parámetros atmosféricos en superficie está directamente relacionado con la evolución de la capa límite. A su vez el crecimiento de la capa límite es propiciado por diferentes fenómenos como el calentamiento solar, flujos de calor sensible desde la superficie de la tierra, la cortante de viento, el mezclado turbulento y circulaciones a gran escala (Stull, 1988, Stensrud, 2007).

La parametrización de capa límite es muy importante para los estudios de calidad del aire, ya que esta sección de la troposfera es la que interactúa directamente con la superficie y donde se determina el comportamiento de algunos parámetros meteorológicos de importancia como la temperatura, humedad y los vientos. La representación adecuada de la capa límite, es necesaria para reproducir adecuadamente los procesos de transporte y transformación de los contaminantes emitidos a la atmósfera desde la superficie. Una simulación realista de la altura de la capa límite y la duración de la misma mas la adecuada representación de los vientos a escala regional, son muy importantes para una buena predicción del transporte regional de contaminantes y la estimación de sus concentraciones en zonas a sotavento de los centros urbanos. Algunas características necesarias para representar adecuadamente la capa límite como el calentamiento solar, los flujos de calor sensible y el mezclado turbulento dependen de algunas propiedades superficiales, tal es el caso de la orografía y/o el uso y cobertura del suelo. Como ya se ha mencionado el espacio de malla utilizado para este trabajo es de 3x3 km por lo que la simulación es un tanto insensible a cambios abruptos en la orografía y el inventario del uso y cobertura de suelo data de 1999. Por lo tanto, se espera que haya diferencias entre la evolución diurna de la capa límite simulada

y lo que ocurrió en la realidad.

Según Baumgardner et al. (2009) las concentraciones de todos los contaminantes en fase gas y particulada aumentan rápidamente cuando la capa límite alcanza el sitio de mediciones y se forma la capa límite regional. Dado que en el sitio Altzomoni no se contó con mediciones de la altura de esta capa, solamente se evaluó si el modelo era capaz de reproducir adecuadamente la evolución de la capa límite regional mediante el comportamiento de los promedios horarios de las concentraciones de los contaminantes, calculando el coeficiente de correlación de Pearson con diferentes desfases tomando como referencia los datos simulados con respecto a los datos medidos para descartar que las diferencias en las tendencias son debidas a un crecimiento tardío de la capa límite en la simulación.

Cuadro 4.1: Resumen de los estadísticos con mejor coeficiente de correlación para todos los parámetros.

Variable	ONO				SO				E			
	D	r	Pc	error	D	r	Pc	error	D	r	Pc	error
Temp.	0	0.924	0.001	0.765	0	0.897	0.001	-0.588	0	0.931	0.001	-1.388
MR	2	0.52	0.013	0.137	2	0.759	0.001	-0.753	0	0.891	0.001	0.859
WD	-2	-0.313	0.155	-21.92	-2	-0.505	0.016	-17.49	0	0.187	0.382	-26.82
WS	-1	0.341	0.112	0.277	2	-0.503	0.017	1.512	-2	0.274	0.216	-2.69
CO	2	0.434	0.043	0.042	2	0.957	0.001	-0.017	2	-0.198	0.376	-0.022
SO <sub>2</sub>	0	-0.598	0.002	-0.024	-2	0.352	0.108	0.11	0	-0.673	0.001	0.001
O <sub>3</sub>	2	0.672	0.001	-0.024	1	0.723	0.001	-0.021	2	0.56	0.007	-0.036
APN	1	0.64	0.001	0.208	1	0.952	0.001	0.057	-2	0.333	0.129	0.148
SO <sub>4</sub>	-2	0.709	0.001	7.987	2	0.17	0.45	0.265	2	0.832	0.001	3.371
NO <sub>3</sub>	2	0.152	0.499	0.753	-1	0.884	0.001	-0.204	-2	-0.227	0.311	1.651
NH <sub>4</sub>	1	0.6	0.002	2.843	2	0.798	0.001	-0.038	2	0.144	0.522	1.709

D=Desfase, r=coef.de correlación, Pc=Nivel de significancia de r

El Cuadro 4.1, muestra un resumen de las comparaciones hechas en este trabajo. Los resultados del modelo y las mediciones muestran buena concordancia en algunos parámetros usando un nivel de confianza de  $Pc < 0.1$ . Las mejores correlaciones se encontraron en comparaciones con masas de aire del SO en el que 11 de 13 parámetros evaluados tuvieron altas correlaciones y un  $Pc < 0.1$ . Las comparaciones con correlaciones estadísticamente significativas fueron menos satisfactorias cuando el aire venía del ONO y E con 8 y 5 respectivamente. Para los parámetros, periodos de tiempo y orígenes de masas de aire donde hay una buena correlación se puede concluir de manera razonable que la física y química en el modelo pueden capturar de manera exitosa los procesos atmosféricos más importantes. Sin embargo, esto debe tomarse

con cautela, ya que algunas de las buenas correlaciones son alcanzadas cuando los promedios horarios simulados han sido desfasados en el tiempo una o dos horas hacia adelante o atrás con respecto de las observaciones. Por otro lado, algunas veces las tendencias están bien correlacionadas pero los valores absolutos contienen diferencias importantes; es posible que estas diferencias estén relacionadas con la forma de representar los procesos físicos y químicos en el modelo (por ej. parametrizaciones y mecanismos condensados). En esta sección se discutirán algunas de las diferencias más notables y su relación con la forma en la que se representan la física y la química atmosférica en el modelo.

La radiación solar provee la energía necesaria para propiciar la turbulencia, también es responsable de proporcionar la energía necesaria para que se lleven a cabo los procesos fotoquímicos que desencadenan la producción  $O_3$ , PAN y aerosoles secundarios. Por lo tanto, al analizar las simulaciones de la altura de la capa límite en relación a los ciclos diurnos de los parámetros atmosféricos simulados y medidos, se puede evaluar de mejor manera la precisión de las predicciones del modelo.

Además de la altura de la capa límite en Alzomoni, se utilizó la altura de la capa límite en tres puntos más, relacionados con el origen de las masas de aire. Los puntos elegidos para representar los vientos a barlovento del sitio de mediciones para cada una de las categorías fueron: Ciudad de México (ONO), Texmelucan (E) y Cuautla (SO). Estos puntos fueron elegidos por estar cerca de los más importantes centros urbanos alrededor del PNIPZ, pero lo suficientemente lejos de Alzomoni para no ser afectados por las características topográficas de la zona. Los puntos mencionados se encuentran a una distancia de 60 km, 30 km y 45 km al ONO, E y SO de Alzomoni, respectivamente.

La figura 4.1 muestra la altura de la capa límite simulada en cada uno de los puntos mencionados, además del sitio de mediciones Alzomoni. También se muestra la altura a la que se encuentra Alzomoni en la simulación (línea gris). La curva sólida en cada una de las tres figuras (figura 4.1a, b, c) representa los promedios horarios de la concentración de CN medidos en Alzomoni. Una observación importante de la figura 4.1a, es que la capa límite en la Ciudad de México está por encima de los 4000 m lo cual concuerda con lo que Shaw et al. (2007) reportan.

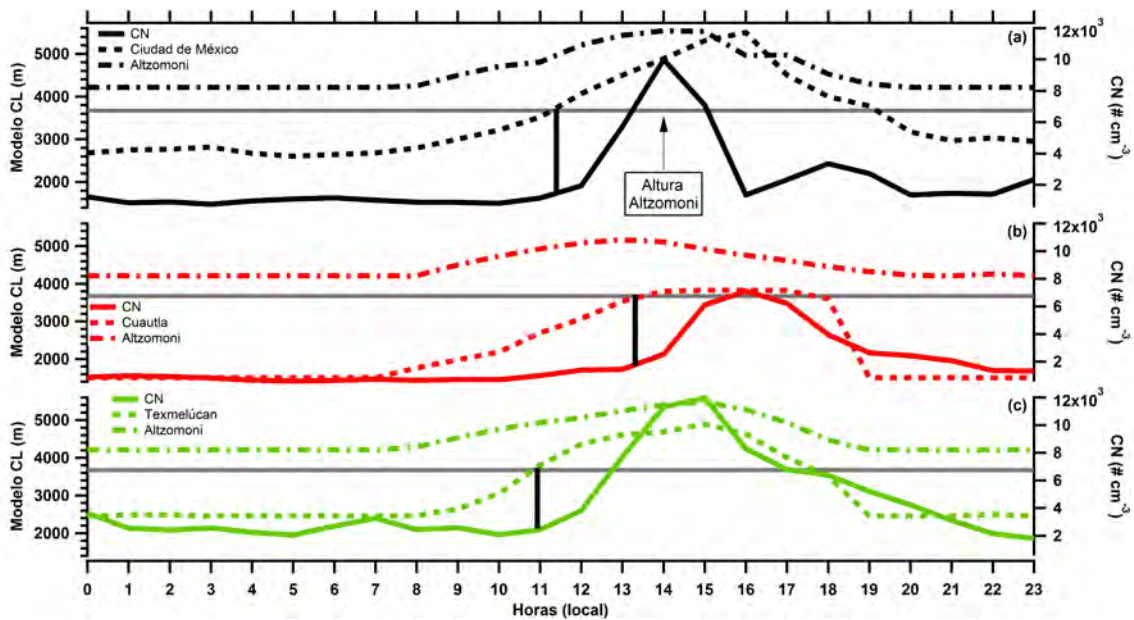


Figura 4.1: Promedios horarios para la altura de la capa límite (s.n.m.) y la concentración de CN para los periodos de tiempo en los que los vientos vinieron del ONO (a), SO (b) y E(c). La línea gris es una referencia de la altura de Altzomoni y las líneas verticales de color negro muestran el tiempo en el que la capa límite regional alcanza el Altzomoni.

La concentración de CN es un buen indicador para conocer el momento en el que el aire de la capa límite regional llega al sitio de mediciones (Baumgardner et al., 2009). Antes de que la capa límite regional arribe a la zona del sitio de mediciones, las concentraciones son relativamente bajas (por debajo de  $2000 \text{ # cm}^{-3}$ ) reflejando la presencia de aire de la troposfera libre. Conforme la capa límite regional empieza a aumentar su altura y comienza a mezclarse con el aire local, las concentraciones empiezan a aumentar rápidamente hasta alcanzar su máximo, esto sucede debido a que la capa de aerosoles situada en la parte superior de la capa límite pasa por el sitio de mediciones mientras la capa límite regional continua incrementando su altura (Raga et al., 2001, Baumgardner et al., 2009). Sí el crecimiento de la capa límite está correctamente simulado, se deberá ver que la concentración de CN empieza a aumentar más o menos al mismo tiempo en el que la capa límite alcanza la altitud del sitio de mediciones, sin dejar de lado que la circulación a gran escala también es importante para que haya un forzamiento extra de la capa límite regional hacia la parte alta de las montañas. En esta misma figura 4.1, se pueden observar algunas otras características interesantes cuando se compara el tiempo al que la capa límite regional alcanza el sitio de mediciones y el punto en el que la concentración de CN

empieza a incrementarse. En la figura 4.1a, cuando el origen de las masas de aire es ONO, se observa que mientras que la capa límite regional alcanza el sitio de mediciones a las 1100, las concentraciones de CN empiezan a incrementarse rápidamente y después empiezan a disminuir mientras la capa límite continúa creciendo diluyendo la concentración de CN cuando la capa límite regional y local se mezclan.

Para el caso del aire del SO (figura 4.1b), de acuerdo con los resultados del modelo la capa límite regional nunca excede la altura de Altzomoni, pero si llega a una altura cercana a la de Altzomoni a las 1400 y se mantiene ahí hasta antes de colapsar por la tarde a las 1800. El retraso en llegar a su máxima altura, comparada con el caso anterior (ONO), explica el incremento tardío en la concentración de CN con aire del SO y también el porqué de un valor máximo mucho más bajo ( $7000 \text{ \# cm}^{-3}$ ) comparado con las concentraciones con aire del ONO y E, aunque no se puede dejar de lado la posibilidad de que las masas de aire provenientes del SO sí contengan una menor concentración de CN. Una posibilidad para el incremento de la concentración de CN aun cuando el modelo predice que la capa límite regional apenas alcanza la altura del sitio de mediciones, es el resultado de los flujos locales pendiente arriba cuando el sol calienta ese lado de la montaña, trayendo aire de la capa límite regional al sitio de mediciones. En la figura 4.1c (aire proveniente del E), se observa un pequeño incremento en la concentración de CN al tiempo que el modelo predice que la capa límite regional ha alcanzado Altzomoni. El incremento más significativo no empieza hasta una hora después cuando el modelo predice que la capa límite esta alrededor de 200 m por encima del sitio de mediciones.

Las simulaciones de altura de la capa límite son consistentes al compararlas con los datos de CN, indicando que los procesos físicos que intervienen en el crecimiento de la capa límite están siendo representados adecuadamente. Por lo que las discrepancias en las concentraciones de gases y partículas entre las simulaciones y mediciones pueden no estar directamente relacionadas con el tratamiento de los procesos físicos en el modelo. Es posible que tenga que ver más con la química en fase gas y partícula o el inventario de emisiones. Una excepción a esta conclusión puede ser si el mezclado regional y el aire de la capa límite no están correctamente simulados por lo que las tendencias son similares, pero los valores absolutos son significativamente diferentes.

## 4.2. Pruebas de sensibilidad

Se hicieron dos pruebas de sensibilidad para evaluar su influencia en el transporte de los contaminantes hacia el PNIPZ. Por un lado, se evaluó si las concentraciones en el área de estudio eran afectadas por emisiones que se transportan desde la ciudad de Puebla. Mediante el aumento de un 20 % de las emisiones y viendo como esto afecta a las concentraciones en el PNIPZ.

Por otro lado, se estudió el efecto que puede tener en el transporte de contaminantes la urbanización al cambiar el área urbanizada de 1999 que es la que se usa por defecto en simulaciones con WRF/Chem a una más actualizada.

Es importante hacer la aclaración de que los cambios mencionados tanto en el inventario de emisiones como en el uso de suelo se hicieron sin cambiar algún otro parámetro. Es decir, solamente las celdas que corresponden a la ubicación de la ciudad de Puebla fueron modificadas en el inventario de emisiones. Para el uso de suelo, se aumentaron las celdas que le indican al modelo el tipo de uso de suelo urbanizado, pero no se modificaron las emisiones.

### 4.2.1. Inventario de Emisiones

Cómo ya se mencionó en el Capítulo dos, el inventario de emisiones para México utilizado en este estudio fue desarrollado en conjunto por diferentes dependencias mexicanas y de los EEUU, el cual se conoce como NEI 1999 (INE-SEMARNAT, 2006). Con la excepción de que para la Ciudad de México donde se utilizó un inventario más actualizado basado en el que publicó la Comisión Ambiental Metropolitana en 2004.

En cuanto al inventario para otras zonas del país (fuera de la Ciudad de México) cuyas emisiones pueden llegar a influenciar el área de estudio, tiene como año base 1999 y fue el primer inventario de emisiones desarrollado para todo el país. Se estimaron las emisiones de cada estado y municipio para seis contaminantes: óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), óxidos de azufre (SO<sub>x</sub>), compuestos orgánicos volátiles (VOC), monóxido de carbono, partículas suspendidas menores a 10 y 2.5 micrómetros (PM<sub>10</sub>/PM<sub>2.5</sub>) y amoníaco. Las estimaciones de las emisiones de estos compuestos se hicieron tomando en cuenta fuentes fijas y de área, vehículos automotores, fuentes móviles que no circulan en carreteras y fuentes naturales. En el cuadro 8, se muestran las emisiones totales para los estados de Morelos y Puebla contabilizadas durante 1999, así como

el porcentaje que representan las emisiones de cada estado y para cada contaminante a nivel nacional (INE-SEMARNAT, 2006).

Cuadro 4.2: Resumen de emisiones totales del inventario de emisiones de 1999 para los estados de Morelos y Puebla.

<i>Contaminante</i>	<b>Morelos</b>		<b>Puebla</b>	
	<i>Emisión (Mg/año)</i>	<i>% del total</i>	<i>Emisión (Mg/año)</i>	<i>% del total</i>
$NO_x$	20806.8	0.85	79090.5	3.24
$SO_x$	13863.4	0.25	1889573.6	34.59
VOC	78890.5	0.39	339775.9	1.7
CO	88759.5	1.18	361072.8	4.82
$PM_{10}$	8319.5	0.3	1441270.6	52.42
$PM_{2,5}$	5552.5	0.58	310977.3	32.21
$NH_3$	11973.7	0.92	61225.3	4.69

En el cuadro 4.2, podemos observar que las emisiones de Morelos únicamente para el CO rebasan el 1% a nivel nacional, a diferencia de las emisiones para Puebla donde en algunos casos como el de PM10 aporta más del 50% de las emisiones a nivel nacional. En cuanto a las emisiones para el estado de Morelos presentadas en esta sección, discrepan de manera importante con las reportadas en el inventario del estado de Morelos (CEAMA, 2007). Ya que para casi todos los contaminantes con excepción del CO, el Inventario Nacional de Emisiones de México reporta tasas de emisiones por año hasta más de tres veces mayores a las del inventario de Morelos como es el caso de los NOx.

En la sección de resultados se mostró evidencia que señala al inventario de emisiones como una fuente de error importante en las simulaciones. Como ya se ha mencionado, el inventario de emisiones para los estados de Puebla y Morelos está menos desarrollado que el de la Ciudad de México. Dado lo que se muestra en el cuadro 4.2, que las emisiones de Puebla son mayores a las de Morelos, se llevó a cabo una prueba de sensibilidad para evaluar la influencia de las emisiones de Puebla en el sitio de mediciones Altzomoni. Se aumentaron las emisiones correspondientes a la ubicación de la ciudad de Puebla en un 20% y se hizo una simulación con este inventario modificado para los días con masas de aire provenientes del E.

En la figura 4.2, se muestran las concentraciones simuladas y medidas de CO (4.2a) y ozono (4.2b) para los seis días en los que las masas de aire se transportaban desde

el E con el inventario de la ciudad de Puebla aumentado para todas sus especies en un 20 %. Como se puede observar, las series de tiempo cambian notablemente su comportamiento. En la figura 4.2a se nota que aunque disminuye la cantidad de CO, la tendencia que simula el modelo se acerca mucho más a la de las observaciones que la simulación con el inventario original. Hacia el final del día se observan dos picos de CO en la simulación con las emisiones modificadas, estos picos también se ven en las observaciones pero 3 h antes. En cuanto al ozono (figura 4.2b), sucede algo similar que con el CO, la cantidad disminuye pero se mejora en cuanto a la simulación de la tendencia y la hora a la que se predice el pico de ozono. Aunque aun así todavía hay muchas características que no se logran recrear de forma adecuada.

En cuanto al segundo pico que se ve en las concentraciones de CO y ozono, existe la posibilidad de que este aumento se deba al colapso de la capa límite regional que al disminuir su altura disminuye el volumen de aire en el que están los contaminantes y aumenta su concentración. Por otro lado, también existe la posibilidad de que se deba a la producción local por la cantidad de VOC de origen biogénico que se encuentran en el área del PNIPZ.

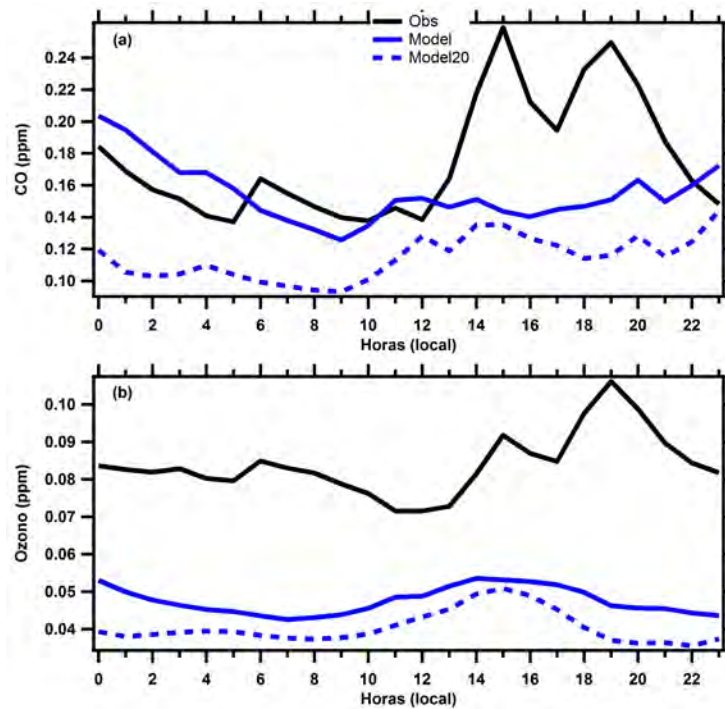


Figura 4.2: Promedios horarios de CO (a) y ozono (b). Aumentando el inventario de emisiones 20 % (línea punteada azul), inventario original (línea azul) y observaciones (línea negra). Para los días en que las masas de aire provenían del Este.



En la figura 4.3, se muestran los promedios horarios de carbono negro (4.3a), sulfato (4.3b) y materia orgánica (4.3c). Al igual que las especies en fase gas, al haberse modificado únicamente en inventario en el área correspondiente a Puebla solamente se muestran los promedios horarios para los días en los que las masas de aire provenían del E. En general se puede observar que el aumento en el inventario de emisiones de partículas generó una sobreestimación mayor a la que ya se había mostrado en el capítulo tres en las simulaciones. Una característica interesante, es que mientras que para el sulfato y la OM se ve un aumento en sus respectivas concentraciones cerca de la hora a la que el modelo predice la formación de la capa límite regional, la serie de tiempo del BC no muestra este comportamiento.

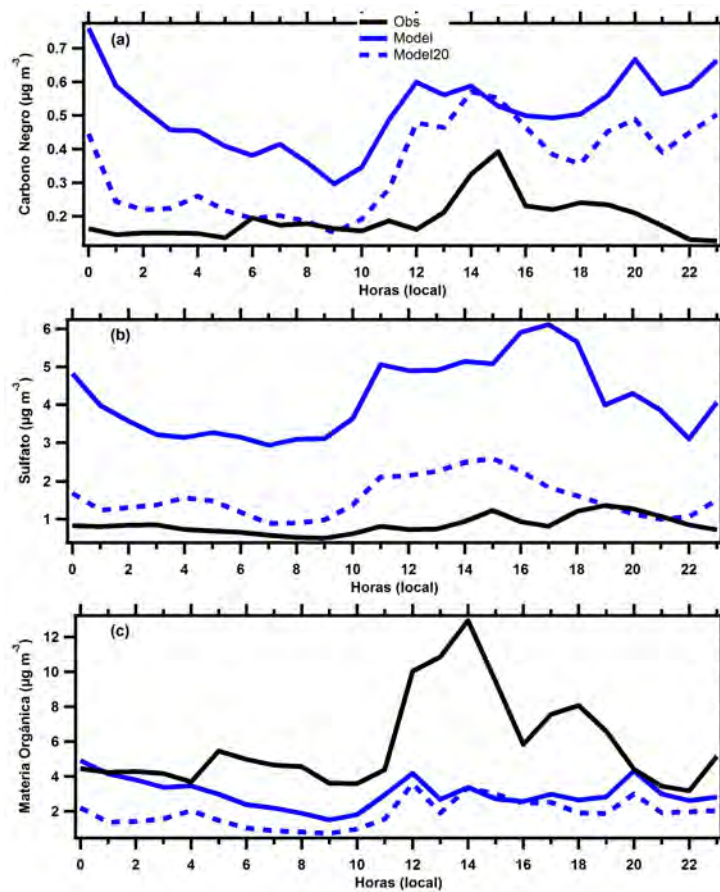


Figura 4.3: Promedios horarios de Carbono Negro (a), Sulfato (b) y Materia Orgánica (c). Aumentando el inventario de emisiones 20% (línea punteada azul), inventario original (línea azul) y observaciones (línea negra). Para los días en que las masas de aire provenían del Este.

Las figuras 4.2 y 4.3 muestran una disminución de las concentraciones en Alzomoni después de haber aumentado en un 20 % el inventario de emisiones de la ciudad de Puebla. También se pudo observar que las tendencias se modifican ligeramente, pero lo más significativo es la disminución en las concentraciones. La dilución que muestran especies como el BC y el CO sirve a descartar un posible cambio en las concentraciones de especies reactivas en los módulos de química atmosférica. Por lo que solamente quedan los procesos de dilución y depositación como las posibles causas de estos cambios en las concentraciones. Habiendo modificado solamente el inventario de emisiones, se puede también descartar la posibilidad de una mayor dilución de los contaminantes durante el transporte. Quedando solamente la posibilidad de que haya aumentado la tasa de depositación de gases y partículas en la ciudad de Puebla, lo cual se confirma con la figura 4.4 donde se observa que las tasas de deposición tanto para el CO (a) como para el BC (b) son mayores al aumentar un 20 % el inventario de esa zona.

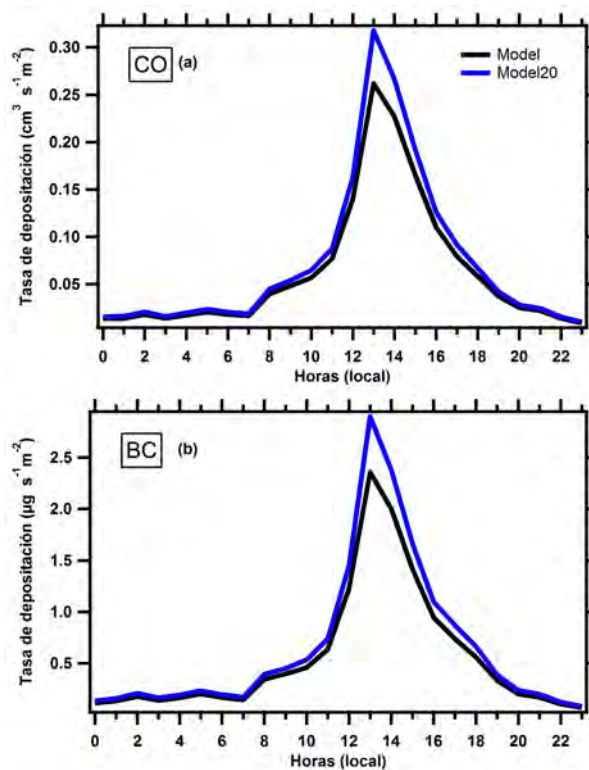


Figura 4.4: Tasas de deposición para el CO (a) y el Carbono Negro (b). Inventario original (línea negra), inventario aumentado 20 % (línea azul).

Con esto se puede confirmar que las emisiones de Puebla si afectan a las concentra-

ciones en el PNIPZ y que el inventario de emisiones esta subestimado para algunas especies en fase particulada.

Con lo mostrado en la figura 3.3, se puede decir que el modelo es capaz de simular la tendencia y magnitud de las concentraciones de ozono. Por lo que es posible que la razón por la que la serie de tiempo no es simulada de acuerdo con las mediciones en Alzomoni, es debido que los precursores del ozono no estan representados adecuadamente. Principalmente las emisiones de VOC ya que, aunque MEGAN sí simula emisiones de monoterpenos, estos son tratados como isoprenos por el CMB-Z.

#### **4.2.2. Urbanización**

Otro de los factores que puede influir en el transporte de contaminantes es el uso de suelo. Una buena representación de éste derivará en una mejor representación de los flujos de energía del suelo a la atmósfera. Es posible que una representación del uso de suelo más apegada a la realidad se vea reflejada en una profundidad mayor de la capa límite, lo cual pudiera generar un mayor transporte de contaminantes a escala regional.

Para evaluar el impacto de la urbanización en el transporte de contaminantes hacia el sitio de mediciones Alzomoni, se sustituyó la cobertura de suelo que viene por defecto en el WRF/Chem y que fue utilizada para la simulación de resultados presentados en el Capítulo tres. Esta cobertura de suelo data de 1999 y fue sustituida por una clasificación mas nueva que data de 2005 obtenida de la base de datos de UNI-ATMOS (<http://uniatmos.atmosfera.unam.mx>). La figura 4.5 muestra la diferencia entre las coberturas de suelo de 1999 (figura 4.5a) y 2005 (figura 4.5c) solamente para la categoría de suelo urbano, como referencia también se muestra una cobertura de suelo urbano obtenida del mapa digital 5.0 publicado por el INEGI para el 2011 (<http://gaia.inegi.org.mx/mdm5/viewer.html>). Es importante mencionar que únicamente se actualizo la cobertura de uso de suelo urbano como se muestra en la figura 4.5.

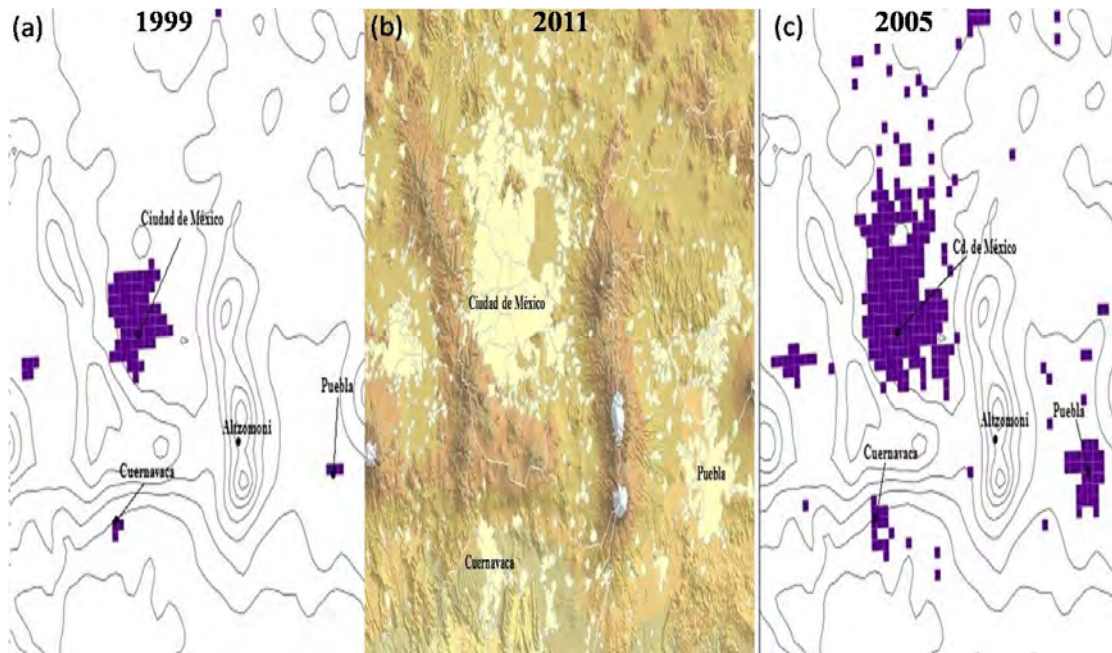


Figura 4.5: Comparación de los inventarios de urbanización 1999 (a) y 2005 (c) con la urbanización reportada por el INEGI en 2011 (b).

Al comparar las figuras 4.5a y 4.5c con la figura 4.5b se observa que la figura 4.5c tiene mucha más semejanza con lo que reporta el INEGI para el año 2011.

La figura 4.6, muestra una comparación de los promedios horarios para las simulaciones con la urbanización de 1999 (línea sólida) y la simulación con la urbanización de 2005 (línea punteada). En general no se observan cambios importantes en los promedios horarios de las concentraciones en Alzomoni. Lo cual nos lleva a la conclusión que el transporte de contaminantes hacia el Alzomoni no está influenciado por la cobertura y uso de suelo en los centros urbanos a los alrededores del parque.

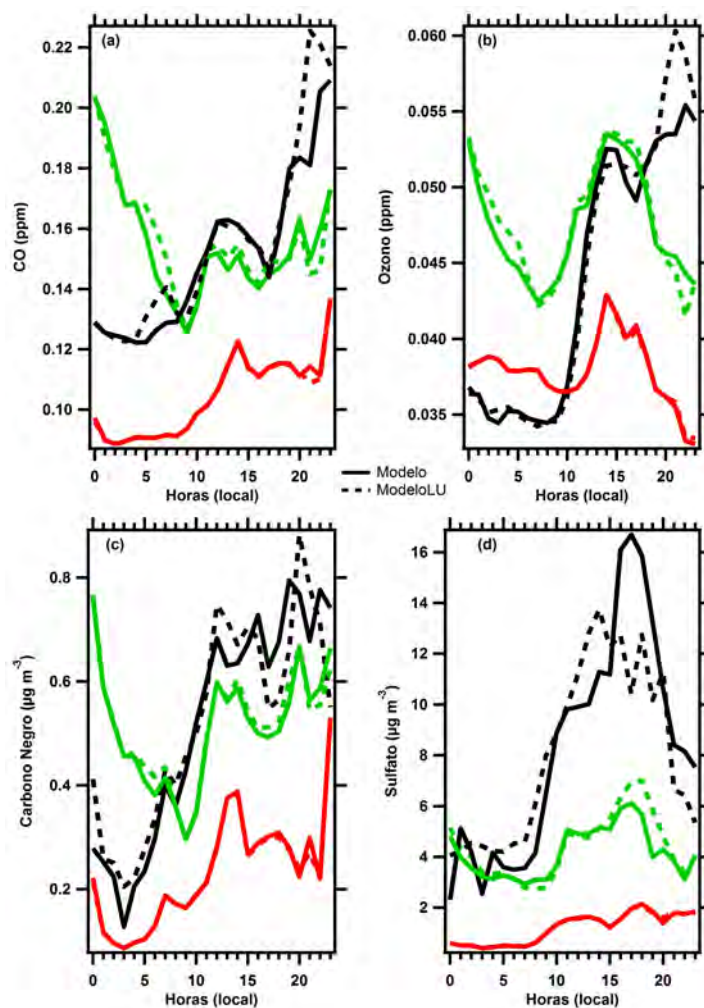


Figura 4.6: Comparación de los promedios horarios en el sitio Altzomoni con urbanización de 1999 (línea sólida) y 2005 (línea punteada) para a) CO, b) Ozono, c) Carbono Negro y d) Sulfato. Los colores representan el origen de las masas de aire ONO (negro), SO (rojo) y E (verde).

### 4.3. Módulo de Química atmosférica

En cuanto al CO de la figura 3.4a se observa que antes de la incursión de la capa límite regional (1100 para E y ONO, 1300 para el SW), el modelo y las mediciones tienen una buena correlación aun cuando el modelo sobreestima la magnitud absoluta del CO con aire del ONO. Después del medio día las mediciones se incrementan rápidamente, característica que no pudo reproducir el modelo. Dado que no hay fuentes de combustión cercanas que pudieran aumentar las emisiones de CO, una

posibilidad es que haya una contribución de CO a partir de la oxidación de terpenos, los cuales forman parte de las emisiones biogénicas en la zona. En un estudio reciente donde evalúan el impacto de la Megalópolis de México en el PNIPZ, zona en la que se encuentra el sitio de mediciones Alzomoni; Baumgardner et al. (2011) reportaron que el PNIPZ produce CO con una tendencia diaria que alcanza su máximo a las 1400 con un valor de 5 kg/h. Esto coincide con el tiempo al que se da el máximo de CO en las mediciones. Baumgardner et al. (2011) llegaron a tales conclusiones utilizando el modelo UFORE (Urban Forest Effects, Nowak y Crane, 2000) que utiliza mediciones de las características de los árboles y arbustos en el PNIPZ.

Por otro lado, el CBM-Z toma en cuenta la producción de CO agrupando todas las emisiones biogénicas en una sola clase y asumiendo que se comportan como el isopreno, lo cual puede generar ciertas subestimaciones. La subestimación de CO en la simulación también puede estar ligada a las emisiones biogénicas generadas por MEGAN, principalmente en cuanto a las emisiones de terpenos debido al tipo de vegetación (principalmente coníferas, Baumgardner et al., 2011).

Una de las comparaciones que más llama la atención, es la falta de concordancia entre las concentraciones de  $SO_2$  medidas y simuladas. La concentración de  $SO_2$  dado su origen primario tiene que ver en gran medida con el inventario de emisiones y como son tratadas las cuantiosas emisiones de  $SO_2$  emitidas por el volcán Popocatépetl.

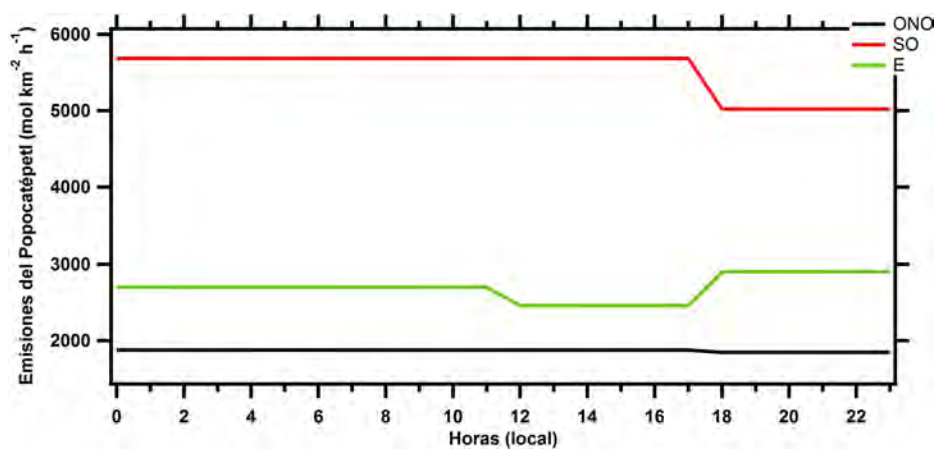


Figura 4.7: Promedios horarios de la representación de las tasas de emisión del Popocatépetl en el inventario de emisiones.

La forma en la que se tratan las emisiones de  $SO_2$  en el inventario de emisiones,

consiste en usar un solo punto en la malla como fuente de  $SO_2$  con una emisión que aunque es variable, permanece constante durante gran parte del día y con aire del SO muestra las tasas de emisión más altas (figura 4.7).

Los días en los que el modelo predice concentraciones de  $SO_2$  muy altas, la circulación a gran escala trajo aire del SO. Sin embargo, el modelo predijo flujos de aire nocturnos y por la madrugada provenientes del sureste (figura 3.4b) estos flujos de aire cambian hacia el SO antes de la incursión de la capa límite. Por lo tanto, la simulación muestra que el aire que descendía del volcán transportaba concentraciones altas de  $SO_2$  del SE.

La falta de correspondencia de las simulaciones de  $SO_2$  con las mediciones refleja la variabilidad en las emisiones reales del volcán. Mediciones hechas con equipos de percepción remota de la pluma volcánica del Popocatépetl durante marzo de 2006 (Grutter et al., 2008) muestran que el volcán emitió  $SO_2$  durante el periodo simulado; sin embargo, estas emisiones fueron altamente variables. La tasa de emisión promedio de  $SO_2$  fue  $2.45 \pm 1.39$  Gg/día y un análisis de trayectoria hacia adelante mostro que el 63% del tiempo la pluma fue advectada hacia el E. Sin embargo, un análisis tridimensional de las trayectorias mostró que solamente en el 25% de los casos la pluma descendió por debajo de los 4000 m cuando era transportada hacia el este. De aquí que el incremento observado con aire del E (figura 3.4b) entre las 1100 y 1800 pueda deberse a la recirculación de las emisiones volcánicas. Otros estudios han mostrado que las emisiones del volcán fluyen hacia las partes bajas de las montañas durante la noche y madrugada, para después ser transportadas por las circulaciones locales (Raga et al., 1999, Jiménez et al., 2004). Razón por la cual una buena representación de la altura del volcán también tiene mucha importancia. Por lo que, para el  $SO_2$  simulado en el caso SO, a parte de las imprecisiones del manejo no adecuado de las emisiones volcánicas de Popocatépetl, también se debe examinar que tan bien está siendo representada la altura real del volcán en las simulaciones. La elevación del Popocatépetl en la simulación es 4053 m cuando su elevación real ronda los 5500 m. En cuanto al sitio Alzomoni ocurre algo similar su elevación real es de 4010 m y en la simulación es de 3672 m. Quizá la altura no sería un problema tan grave si la relación Alzomoni/Popocatépetl se mantuviera constante entre las elevaciones reales y las utilizadas en la simulación. Sin embargo, la razón real entre las dos elevaciones es de 0.73 mientras que en la simulación esta relación es mucho más alta 0.9. Esto indica que dada la cercanía en elevación del volcán y Alzomoni, es probable que con vientos provenientes de direcciones cercanas a la ubicación del

Popocatépetl (por ej. SE, SO) lleguen sus emisiones al sitio de mediciones en la simulación.

Con respecto al  $O_3$  (figura 3.4c), podemos observar que las tendencias medidas están bien representadas por el modelo, mientras que los valores absolutos son subestimados durante todo el día. De acuerdo con Baumgardner et al. (2011) el PNIPZ es un sumidero de  $O_3$ , por lo que se descarta él que las concentraciones medidas tengan una contribución importante de la producción local de  $O_3$ . Habiendo ya descartado las demás opciones, la razón más probable de esta discrepancia es que alguno de los gases precursores del  $O_3$  no ha sido representado de manera adecuada. Esto es especialmente evidente en el aire proveniente del E donde la diferencia en promedio es casi dos veces la encontrada con aire del SO y ONO.

Las diferencias entre las simulaciones y mediciones de APN (figura 3.4d) reflejan los resultados vistos en las comparaciones de  $O_3$  mostrando muy buenas correlaciones cuando el aire se origina del SO y ONO pero muestra una correlación baja con aire del E. Las comparaciones de APN modelado y medido con aire del SO tienen un  $r > 0.95$  y una diferencia en promedio de 0.06 ppb. Esto indica que los procesos para producir APN están siendo correctamente modelados, incluyendo el inventario de las especies precursoras de APN. Las grandes discrepancias en  $O_3$  y APN cuando las masas de aire venían del este resalta la posibilidad de que los gases precursores con aire del este están siendo subestimados en el inventario de emisiones. Esto es posible ya que el inventario de emisiones en la región de Puebla, la ciudad más grande al este del PNIPZ tiene un menor desarrollo para ejercicios de modelación que el inventario de emisiones dentro y a los alrededores de la Ciudad de México que se encuentra hacia el ONO.

Como ya se mencionó en el Capítulo anterior, el modelo utiliza un sistema sulfato-nitrato-amonio y agua para la simulación de partículas con estos compuestos en aerosol. En la cual, la generación de partículas de nitrato no inicia sino hasta que todo el ácido sulfúrico ha sido neutralizado con amoníaco para formar sulfato de amonio (Ackermann et al., 1995). Por esta razón, las concentraciones de aerosoles secundarios con sulfato, nitrato y amonio simuladas están relacionadas directamente y en general el desempeño del modelo fue pobre. El caso más significativo es la serie de tiempo cuando la circulación a gran escala trajo masas de aire del SO, como se puede ver las concentraciones de nitrato (figura 3.5b) están relacionadas con la concentración de  $SO_2$  (figura 3.4b), cuando el modelo predice las más altas concentraciones de  $SO_2$  la concentración de nitrato es muy cercana a cero. Esto se



puede ver mejor en la figura 4.8, donde se muestra como varían las concentraciones de nitrato, sulfato, amonio y sus principales precursores ácido nítrico, ácido sulfúrico y amoníaco con aire del SO. Se puede observar la alta concentración de ácido sulfúrico generado por la excesiva concentración de  $SO_2$  simulada por el modelo y como es que esta se reduce y empieza a aumentar la concentración de sulfato sin dejar amoníaco suficiente que reaccione con el ácido nítrico para formar nitrato de amonio. Por otro lado, también existe la posibilidad de que el inventario de emisiones aporte una parte del error en el cálculo.

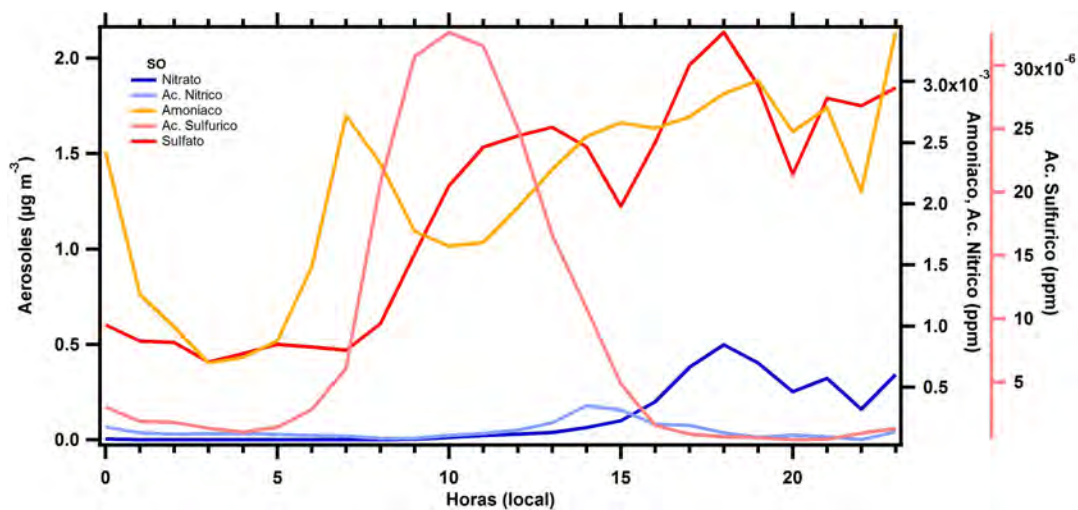


Figura 4.8: Promedios horarios de concentraciones de sulfato (rojo), nitrato (azul) y razones de mezcla de amoníaco (amarillo), ácido sulfúrico (rojo claro), ácido nítrico (azul claro) simulados.

Con respecto a la fracción de OM que es de origen primario, la figura 3.5 muestra que las mediciones y el modelo tienen una correlación razonable, especialmente cuando el aire provenía del SO y ONO aunque por la madrugada entre las 0000 y 0400 las comparaciones en todos los casos son buenas. Si se asume que la OM a estas horas es el resultado de emisiones primarias que se quedaron en la capa residual y fueron transportadas hacia el sitio de mediciones desde fuentes lejanas, entonces se puede concluir que el inventario de emisiones, al igual que los procesos de transporte de contaminantes están siendo representados correctamente. Durante la tarde hay un gran incremento de OM que excede las concentraciones por un factor de tres o cinco. Esto es atribuible a SOA que no han sido simulados adecuadamente. Los VOC de origen biogénico en el PNIPZ pueden ser la fuente del incremento en la concentración de OM, ya que Baumgardner et al. (2011) reportan que el PNIPZ produce cerca de

30 kg/hr de VOC empezando al amanecer y alcanzando el máximo a las 1400 horas.

Al evaluar las comparaciones de la concentración de OM, la mejor correlación es con aire del SO. Sin embargo, las concentraciones medidas para cualquier categoría son mucho más altas que las simuladas cuando la capa límite regional está por encima de Altzomoni. Como se ha mencionado, esta discrepancia está parcialmente relacionada a la falta de un inventario de emisiones adecuado. Otra causa, es que la forma de simular la producción de SOA solamente toma en cuenta especies en fase gas con baja volatilidad y estudios recientes han mostrado que las sustancias semi-volátiles también contribuyen a la formación de SOA (Tsimpidi et al., 2010).

Las correlaciones entre el BC y OM también muestran que estas dos especies están fuertemente relacionadas con aire del E y ONO, mientras que con aire del SO hay una correlación cercana a cero (Baumgardner et al. 2009). Esto sugiere que la mayoría de la OM del SO es secundaria mientras gran parte de OM con aire del E y ONO son partículas primarias producto de combustión principalmente de combustibles fósiles.

En el PNIPZ no hay fuentes naturales de BC, por lo que se hace la suposición de que todo el BC que llega a Altzomoni es el resultado del transporte de BC desde regiones donde hay altas emisiones de esta especie. En la figura 8d, se observa que ni las tendencias ni los valores absolutos están bien representados, el BC generalmente es sobreestimado por un amplio margen. Esta falta de concordancia se puede deber, a parte de la posibilidad ya mencionada de un inadecuado inventario de emisiones, a que la remoción de BC no está siendo correctamente simulada. Fast et al. (2009) encontraron algo similar, ellos vieron que dentro de la ciudad el BC medido durante el día excedía las concentraciones simuladas de BC, mientras que fuera de la ciudad el modelo siempre sobreestima el BC con respecto a las mediciones.

En cuanto las distribuciones de tamaño medidas, es necesario mencionar que partículas con diámetros cercanos a 600 nm son el tamaño geométrico máximo que puede ser muestreado por el AMS con una eficiencia cercana al 100%. Esto es debido a la altura a la que se hicieron las mediciones, donde la presión promedio es de 630 mb. Como se puede observar en las distribuciones de tamaño mostradas en la sección 3.3.3, hay masa detectada con diámetros mayores, sin embargo la incertidumbre debida a la disminución en la eficiencia de aspiración del AMS es mucho mayor. Por las razones mencionadas, es mejor no darle mucha importancia a las comparaciones

en diámetros mayores a 600 nm.

La evolución de las partículas en aerosol a sotavento de las fuentes de emisiones más importantes, se pudo entender de mejor manera mediante el análisis de las comparaciones de las distribuciones de tamaño medidas y simuladas cuando la capa límite regional ha arribado a la zona del sitio de mediciones.

Una característica importante es que las distribuciones medidas siempre tuvieron la forma de una distribución log normal con un modo centrado en un diámetro geométrico de  $200 \pm 20$  nm sin importar la hora del día, el origen de las masas de aire o su composición química. Las diferencias en éstas únicamente se notaron en cambios en la concentración máxima y el área bajo la curva.

Durante gran parte del día (1100-1700 horas) hubo pocos indicios de crecimiento de partículas por condensación, coagulación o evaporación. La falta de partículas pequeñas ( $< 0.1 \mu\text{m}$ ) que caen en el modo Aitken, sugiere que para cuando la capa límite regional ha incursionado en la zona del sitio de mediciones la mayoría de las partículas en este modo han crecido hasta tamaños suficientemente grandes que caen en el intervalo del modo acumulativo. Kleinman et al. (2009) hizo una observación similar utilizando mediciones en avión a sotavento de la Ciudad de México. En este trabajo, Kleinman et al. (2009) evaluaron la distribución de tamaño de partículas en función de la edad fotoquímica, la cual definieron como el logaritmo negativo de la concentración de  $NO_x/NO_y$  y tiene un valor de 1.0 cuando las emisiones han sido procesadas durante aproximadamente 8 horas en la atmósfera. Para los días en los que la circulación general trae masas de aire del ONO, Baumgardner et al. (2009) reportan mediciones de CO y  $O_3$  tomadas en la Ciudad de México y el Altzomoni con las que muestran que en promedio el aire desde la Ciudad de México tarda aproximadamente 6 horas en llegar a Altzomoni. Esto corresponde a una edad fotoquímica entre 0.7-0.8. Desafortunadamente no se contó con mediciones de  $NO_x$  y  $NO_y$  en Altzomoni, por lo que no es posible calcular la edad fotoquímica para comparar los resultados directamente con los de Kleinman et al. (2009). Por otro lado, estos investigadores reportaron mediciones de distribuciones de tamaño para materia orgánica hechas con un AMS en un avión. Kleinman et al. (2009) muestran que por la tarde, el diámetro modal de las distribuciones de tamaño era muy cercano al medido en Altzomoni y que la forma de las distribuciones no está relacionada con la edad fotoquímica. Una diferencia con el trabajo en cuestión es que mientras las mediciones en Altzomoni no muestran evidencia de un modo en partículas pequeñas (modo Aitken), algunas de las distribuciones de tamaño medidas con el avión si muestran

evidencia de partículas en un modo pequeño con masas de aire fotoquímicamente jóvenes, lo cual no se observa con las distribuciones de tamaño que transportaban las masas de aire cuya edad fotoquímica estaba entre 0.8 y 1.

Las distribuciones simuladas muestran mayores cambios en el modo según la hora del día, principalmente con el sulfato, nitrato y amonio donde el modo tiende a moverse de aproximadamente 400 nm a las 1100 a los 200 nm a las 1700. Esta disminución en la moda del diámetro está acompañada por un aumento en la concentración máxima. La razón por la que el modo disminuye su tamaño es que el modelo predice un pico en el modo Aitken de tal forma que estas partículas crecen por condensación y coagulación hasta alcanzar el modo acumulativo, desplazando la moda hacia diámetros más pequeños.

Las mediciones indican que la mayoría de las partículas han crecido del modo Aitken al modo acumulativo antes de que éstas lleguen al sitio de mediciones transportadas por las masas de aire. En el caso de las distribuciones de tamaño de sulfato, nitrato y amonio, como ya se menciono están influenciadas por las altas concentraciones de  $SO_2$  simuladas. Principalmente con aire del SO con lo que se generan nuevas partículas que en realidad no existen y esto se puede ver claramente en la figura 3.9. Sin embargo, este aumento de partículas en el modo Aitken también se ve con aire del ONO, el cual puede deberse a una sobreestimación de la cantidad de agua disponible en la atmósfera (figura 3.1b). En cuanto a la generación de partículas para el caso E, es muy probable que también sea debido a la sobreestimación de  $SO_2$  durante la madrugada y la noche (figura 3.4b).

En cuanto a las distribuciones de tamaño para OM, las simulaciones sobreestiman las concentraciones durante la madrugada y durante la noche. Como ya se menciono, es probable que durante la madrugada sean partículas de origen primario. Sin embargo, otra posibilidad es que sean partículas envejecidas que ya tienen varias horas en la atmósfera y han sido sometidas a diferentes procesos por lo que el modelo las hace crecer hasta tamaños mayores y en concentraciones más altas que las mediciones. Estas diferencias también varían con el origen de las masas de aire y están relacionadas a la dinámica y química atmosférica. Una característica común es que hay poca evidencia de formación de nuevas partículas o masa en el modo Aitken en cualquiera de las distribuciones ya sean medidas o simuladas. Solamente a las 1400 para el caso SO el modelo indica que hay partículas con una mayor masa en este modo que desaparece a partir de las 1700. Además, con la excepción del caso ONO, el modo de las distribuciones de tamaño simuladas no aumenta su tamaño

únicamente disminuye o aumenta la concentración máxima. Este comportamiento concuerda con las observaciones y es significativo ya que este indica que no hay mas crecimiento de partículas a partir de las 1100 y cualquier aumento o disminución en la concentración es resultado de los procesos de mezclado. La subestimación de las concentraciones de las partículas con OM también puede ser debida a que el modelo solo considera compuestos orgánicos de baja volatilidad y estudios recientes han demostrado que hay compuestos semi-volátiles que también pueden contribuir a la formación de SOA (Tsimpidi et al., 2010).

El patrón diurno de las partículas en aerosol se pudo entender de mejor manera mediante el análisis de las distribuciones de tamaño cuando la capa límite regional ha arribado a la zona del sitio de mediciones. Ya que se pudo observar claramente que eran partículas transportadas y que por su tamaño (la mayoría en el modo acumulativo) ya eran partículas envejecidas o de origen secundario transportadas al área de estudio.

Finalmente, los coeficientes de dispersión y absorción dependen directamente de la simulación adecuada de las especies en aerosol. Por lo tanto, una sobreestimación de BC generará un efecto similar con el coeficiente de absorción y lo mismo sucederá con sustancias que dispersan la luz como el sulfato y nitrato.

#### **4.4. Procesos atmosféricos en el PNIPZ**

Como se mencionó en el Capítulo dos, durante marzo de 2009 se hicieron mediciones continuas de diferentes especies en fase gas y en fase particulada. Esto esta reportado en Baumgardner et al. (2009), donde encontraron que la OM en el sitio de mediciones representaba el 75 % de toda la masa particulada medida durante el día mientras que en la Ciudad de México ésta representaba el 60 %. Al realizar este estudio, los autores esperaban ver una marcada diferencia entre las emisiones provenientes de la Ciudad de México y las de otros centros urbanos que están a los alrededores del PNIPZ (Puebla, Cuautla, Cuernavaca, etc.). Sin embargo, las mediciones mostraron que las emisiones que provenían de la Ciudad de México eran muy similares a las que se transportaban desde Puebla. Esto llevo dilucidar diferentes hipótesis:

a) Cuando la capa límite crece, una fracción de las emisiones de la Ciudad de México es ventilada a través del Valle de Chalco hacia el SE.

b) Recirculación de emisiones desde la Ciudad de México hacia el NE y luego

regresa por E hacia el sitio de mediciones.

c) Los gases y partículas que fueron muestreados durante el día son una mezcla de aire del este y oeste debida a los gradientes de temperatura en las dos laderas de la montaña que originaron vientos pendiente arriba desde las dos direcciones.

Las cuales pueden llegar a producir que las concentraciones medidas en Altzomoni sean similares sin importar la dirección de donde provienen las masas de aire. Estas hipótesis se pueden evaluar mediante el cálculo de los flujos de CO. Se escogió esta especie ya que es un buen marcador de emisiones antropogénicas primarias y es poco reactivo por lo que hay poca perdida y/o producción durante el transporte.

En la figura 4.9 se muestran los campos de los promedios horarios para los flujos de CO a las 11 y 15 horas para los días en los que las masas de aire provenían del ONO y E. Los flujos de CO fueron calculados multiplicando la concentración de CO en cada punto de la malla por las componentes del viento en la horizontal (U, V) para después calcular los vectores de flujo. Encerrada en un círculo punteado blanco se encuentra el área del PNIPZ. Se escogió las 11 h porque es un poco después de que se ha formado la capa límite regional y se puede observar si hay cierta ventilación de contaminantes desde la Ciudad de México a través del Valle de Chalco. Como se puede observar en la figura 4.9, si hay flujo de CO a través del Valle de Chalco hacia el SE del sitio Altzomoni. Sin embargo, no se ve recirculación de contaminantes que hayan ido hacia el NE por la mañana (11 h) y luego regresen desde el E por la tarde (15 h). Por otro lado, es posible que las concentraciones en el PNIPZ sean producto de una mezcla del transporte de contaminantes desde estos centros urbanos, pero no hay suficiente evidencia hasta el momento para poder afirmar esto.

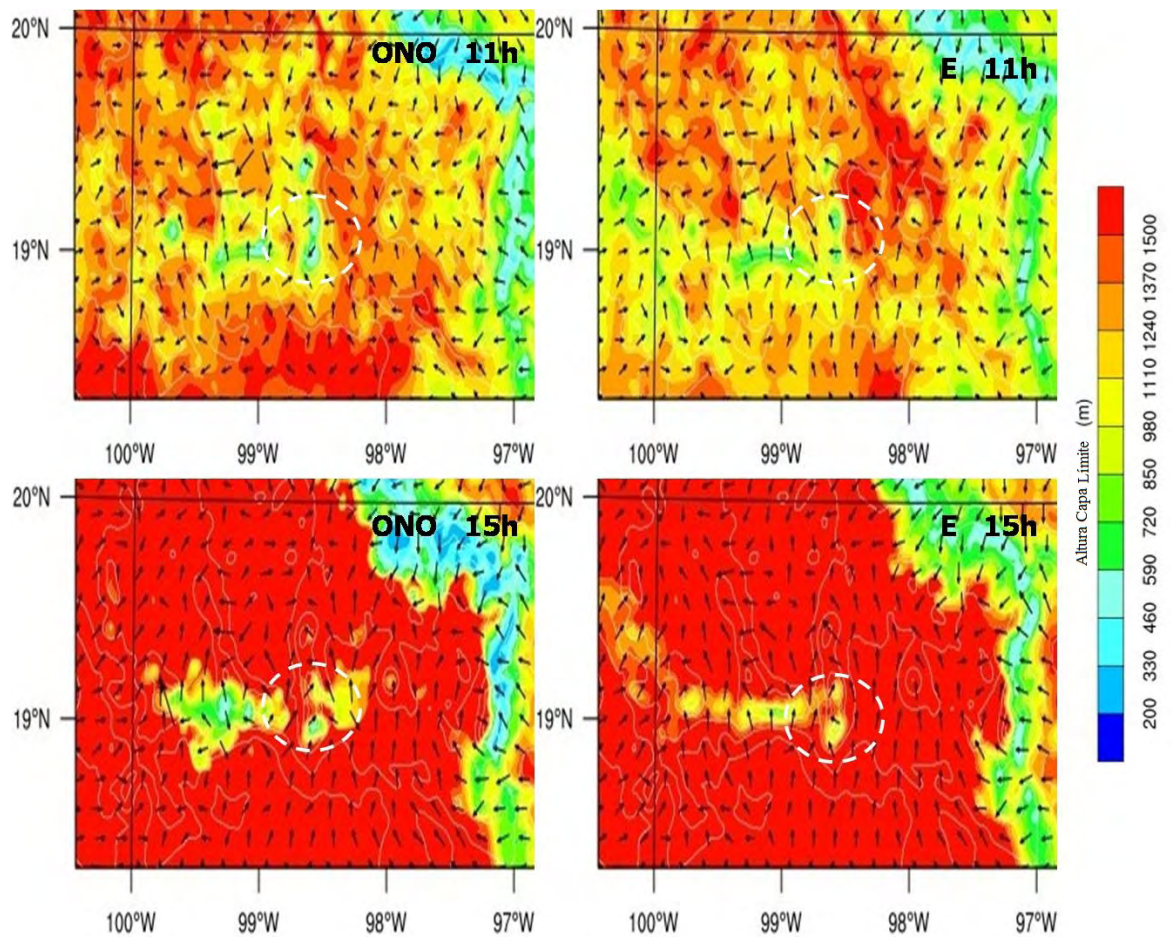


Figura 4.9: Promedios horarios para los flujos de CO ( $m \cdot cm^3 \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$ ) a las 11 y 15 horas. El círculo (blanco punteado) indica la zona del PNIPZ.

# Capítulo 5

## Conclusiones

Durante marzo de 2006 se llevo a cabo una campaña de mediciones en el sitio Altzomoni dentro del PNIPZ, de los días con mediciones se seleccionaron diez días en los que no hubo nubes, precipitación o influencia obvia de quema de biomasa.

Se compararon 13 parámetros en promedios horarios y se separaron según el origen de las masas de aire a gran escala para los días seleccionados. De los 13 parámetros, cuatro se utilizaron para evaluar la capacidad del modelo en cuanto a la recreación adecuada de la meteorología. Los 9 parámetros restantes se refieren a especies químicas tanto en fase gas como en fase particulada.

El modelo logra recrear en buena medida las condiciones meteorológicas que se presentaron en la zona, aun cuando la difícil topografía complica la adecuada predicción de la velocidad y dirección de los vientos el modelo pudo recrear sus tendencias. Aunque no se contaba con mediciones de altura de la capa límite, se pudo evaluar cuando el modelo recreaba la formación de la capa límite regional tomando como indicador la concentración de CN. Esta comparación permitió asegurar que el modelo predice con buena exactitud el momento en el que la capa límite regional incursiona en la zona del PNIPZ. También se pudo comprobar que la parametrización para capa límite utilizada durante este estudio puede representar adecuadamente las condiciones en la parte central de México.

En referencia a las especies en fase gas, se pudo ver que las diferencias entre las concentraciones medidas y simuladas tienen que ver más con un inadecuado tratamiento en el mecanismo en fase gas y el inventario de emisiones que con los procesos físicos de la atmósfera. Las diferencias por un amplio margen entre el  $SO_2$  medido y simulado, así como de las especies de la que es precursor, resaltan la necesidad de utilizar un espacio de malla más pequeño para poder tomar en cuenta de mejor manera la



elevación de montañas y en este caso volcanes que pueden afectar directamente a la simulación.

El inventario de emisiones también tiene que ver con la incapacidad del modelo para reproducir adecuadamente las observaciones. Ya que como se mencionó en el capítulo cuatro, la única región en la que ya hay un inventario con varios años de desarrollo es para la región del valle de México. En aras de mejorar las simulaciones de calidad del aire para diagnóstico, es imperante la necesidad de generar un inventario de emisiones para todo el país, el cual sea de acceso libre y fácilmente adaptable para ser utilizado en modelos de transporte químico de última generación (Por ej. WRF/Chem, PMCAMx). En la sección 4.2.1 se mostró que el inventario está subestimado y que las emisiones en la ciudad de Puebla sí influyen en las concentraciones en Altzomoni, lo cual confirma que sí hay transporte de contaminantes desde esta ciudad. Aunque como ya se ha mencionado falta mejorar el inventario de emisiones para poder evaluar certeramente el impacto de Puebla en el PNIPZ.

En cuanto a las emisiones biogénicas, es posible que MEGAN haya subestimado las emisiones de terpenos, ya que es un modelo que ha sido optimizado para la estimación de emisiones de isoprenos; por lo que es necesario hacer pruebas con los otros inventarios de emisiones biogénicas de libre acceso (por ej. BEIS) o bien mejorar el desempeño de MEGAN en cuanto a la predicción de las emisiones de monoterpenos por coníferas. Aunada a la subestimación de las emisiones biogénicas, hace falta más estudios acerca de la interacción de las emisiones antropogénicas con las emisiones biogénicas en latitudes tropicales donde la radiación es mayor y esto genera muchas más interacciones fotoquímicas.

El uso y cobertura de suelo en los centros urbanos a los alrededores del PNIPZ no tiene una influencia notoria en el transporte de contaminantes hacia el parque.

La evidencia mostrada en la sección 3.3.3 señala que las distribuciones medidas y simuladas son distribuciones lognormal, lo cual indica que el uso de una distribución lognormal en el modelo para realizar las simulaciones fue acertado. Barnard et al. (2010) llegaron a la misma conclusión cuando evaluaron el módulo óptico del WRF/Chem usando concentraciones de especies en aerosol medidas en lugar de las simuladas. En esta misma sección también hay evidencia para aseverar que el modo de las partículas que se transportan hacia el PNIPZ es el modo acumulativo, lo cual sugiere que estas partículas ya llevan tiempo en la atmósfera y gran parte de ellas son de origen secundario.

Es posible que el mecanismo SORGAM este desactualizado y esta sea la razón por la cual el modelo no pudo reproducir adecuadamente las tendencias y distribuciones de la materia orgánica en aerosol, pues el mecanismo solamente toma en cuenta VOC de baja volatilidad que se depositan partículas ya existentes o generan nuevas partículas. El utilizar un mecanismo de partición gas/partícula más moderno (por ej. que incluya sustancias semi-volátiles) podría ayudar a mejorar la producción de SOA y la predicción de la materia orgánica particulada. En cuanto a las diferencias entre las dos parametrizaciones para depositación seca de partículas, no hay una diferencia notable entre usar una u otra.

Como un trabajo a futuro es importante hacer diferentes pruebas con un espacio de malla menor a 3 km. Un kilometro o incluso menos es necesario para poder evadir los problemas en cuanto a la interpolación de la topografía a la malla del modelo y así poder disminuir los problemas del modelo al resolver la meteorología y el transporte de los contaminantes. Así como la utilización de mecanismos de química atmosférica más modernos.

En cuanto a las preguntas que quedaron pendientes en Baumgardner et al. (2009). Con los días seleccionados en este estudio no se ve ninguna recirculación de contaminantes que vayan hacia el NE desde la Ciudad de México y sean recirculados hacia el sitio Altzomoni con las masas que provenían del E. Si se ve cierta ventilación de contaminantes a través del Valle de Chalco durante el crecimiento de la capa límite y no hay suficiente evidencia para confirmar si las concentraciones medidas en el sitio Altzomoni son producto de una mezcla del transporte de contaminantes desde los centros urbanos a los alrededores del PNIPZ.

## Referencias

Ackermann, I. J., Hass, H., Memmesheimer, M., Ebel, A., Binkowski, F. S., and Shankar, U.: Modal aerosol dynamics model for Europe: Development and first applications, *Atmos. Environ.*, 32, 2981-2999, 1998.

Ackermann, I. J., Hass, H., Memmesheimer, M., Ziegenbein C., Ebel A.: The Parameterization of the Sulfate-Nitrate-Ammonia Aerosol System in the Long-Range Transport Model EURAD, *Meteorol. Atmos. Phys.*, 57, 101-114, 1995.

Aiken, A. C., Salcedo, D., Cubison, M. J., de Foy, B., Wiedinmyer, Huffman, C. J., DeCarlo, P. F., Ulbrich, I. M., Docherty, K. S., Sueper, D., Kimmel, J. R., Worsnop, D. R., Trimborn, A., Northway, M., Wehrli, M. N., Szidat, S., Prevot, A., Baltensperger, U., Noda, J., Wacker, L., Stone, E. A., Schauer, J. J., Volkamer, R., Fortner, E., Knighton, B., Wang, J., Laskin, A., Zheng, J., Zhang, R., Gaffney, J., Marley, N. A., Querol, X., Paredes-Miranda, G., Arnott, W. P., Molina, L. T., Sosa, G., and Jimenez, J. L.: Mexico City aerosol analysis during MILAGRO using high resolution aerosol mass spectrometry at the urban supersite (T0). Part 1: Fine Particle Composition and Organic Source Apportionment, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 9, 8377-8427, 2009.

Barnard, J. C., Fast, J. D., Paredes-Miranda, G., and Arnott, W. P.: Closure on the single scattering albedo in the WRF-Chem framework using data from the MILAGRO campaign, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 9, 5009-5054, doi:10.5194/acpd-9-5009-2009, 2009.

Barnard, J. C., Fast, J. D., Paredes-Miranda, G., Arnott, W. P., and Laskin, A.: Technical Note: Evaluation of the WRF-Chem "Aerosol Chemical to Aerosol Optical Properties" Module using data from the MILAGRO campaign, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 7325-7340, doi:10.5194/acp-10-7325-2010, 2010.

Baron P. A. y Willeke K.: *Aerosol Measurement: Principle, Techniques and Applications*, Second Edition, Wiley-Interscience, 2001.

Baumgardner, D., Grutter, M., Allan, J., Ochoa, C., Rappenglueck, B., Russell, L. M., and Arnott, P.: Physical and chemical properties of the regional mixed layer of Mexico's Megapolis, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 5711-5727, doi:10.5194/acp-9-5711-2009, 2009. Baumgardner, D., Varela, S., F. J., Escobedo, Chacalo, A., Ochoa, C.: The Role of a Peri Urban Forest on Air Quality Improvement in the Mexico City Megapolis, *Environmental Pollution*, 163, 174-183, 2011.

Bei, N., Lei, W., Zavala, M., and Molina, L. T.: Ozone predictabilities due to meteorological uncertainties in the Mexico City basin using ensemble forecasts, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 6295-6309, doi:10.5194/acp-10-6295-2010, 2010.

Bevington, P. R. and Robinson D. K.: *Data reduction and error analysis for the physical sciences*, third edition, McGraw Hill Companies Inc., 2003.

Canagaratna M. R., Jayne J. T., Jimenez J. L., Allan J. D., Alfarra M. R., Zhang

Q., Onasch T. B., Drewnick F., Coe H., Middlebrook A., Delia A., Williams L. R., Trimborn A. M., Northway M. J., Kolb C. E., Davidovits P., Worsnop D. R.: Chemical and microphysical characterization of ambient aerosols with the aerodyne aerosol mass spectrometer, *Mass Spectrometry Reviews*, 26,185- 222, 2007.

CEAMA. Inventario de emisiones a la atmosfera del estado de Morelos, 2004. Cuernavaca: Comision Estatal del Agua y Medio Ambiente del Estado de Morelos; 2007.

DeCarlo, P. F., Dunlea, E. J., Kimmel, J. R., Aiken, A. C., Sueper, D., Crounse, J., Wennberg, P. O., Emmons, L., Shinozuka, Y., Clarke, A., Zhou, J., Tomlinson, J., Collins, D. R., Knapp, D., Weinheimer, A. J., Montzka, D. D., Campos, T., and Jimenez, J. L.: Fast airborne aerosol size and chemistry measurements above Mexico City and Central Mexico during the MILAGRO campaign, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 4027-4048, 2008.

Dominguez-Taylor, P., Ruiz-Suarez, L.G., Rosas-Perez, I., Hernandez-Solis, J.M., Steinbrecher, R.: Monoterpene and isoprene emissions from typical tree species in forests around Mexico City. *Atmospheric Environment*, 41, 2780-2790, 2007.

Doran, J. C., Abbott, S., Archuleta, J., Bian, X., Chow, J., Coulter, R. L., deWecker, S. F. J., Edgerton, S., Elliott, S., Fernandez, A., Fast, D. J., Hubbe, J. M., King, C., Langley, D., Leach, J., Lee, J. T., Martin, T. J., Martinez, D., Martinez, J. L., Mercado, G., Mora, V., Mulhearn, M., Pena, J. L., Petty, R., Porch, W., Russell, C., Salas, R., Shannon, J. D., Shaw, W. J., Sosa, G., Tellier, L., Templeman, B., Watson, J. G., White, R., Whiteman, C. D., and Wolfe, D.: The IMADA-AVER boundary-layer experiment in the Mexico City area, *B. Am. Meteor. Soc.*, 79, 2497-2508, 1998.

Edgerton, S. A., Bian, X., Doran, J. C., Fast, J. D., Hubbe, J. M., Malone, E. L., Shaw, W. J., Whiteman, C. D., Zhong, S., Arriaga, J. L., Ortiz, E., Ruiz, M., Sosa, G., Vega, E., Limon, T., Guzman, F., Archuleta, J., Bossert, J. E., Elliot, S., Lee, J. T., McNair, L.A., Chow, J. C., Watson, J. G., Coulter, R. L., , Doskey, P. V., Gaffney, J. S., Marley, N. A., Neff, W., and Petty, R.: Particulate Air pollution in Mexico City: A Collaborative Research Project, *J. Air Waste Manag. Assoc.*, 49, 1221-1229, 1999.

Fast, J., Zhong, S.: 1998. Meteorological factors associated with inhomogeneous ozone concentrations within the Mexico City basin, *Journal of Geophysical Research*, 103,

18927-18946, 1998.

Fast, J. D., Gustafson Jr. W. I., Easter, R. C., Zaveri, R. A., Barnard, J. C., Chapman, E. G., Grell, G. A., Peckham S. E: Evolution of ozone, particulates, and aerosol direct radiative forcing in the vicinity of Houston using a fully coupled meteorology-chemistry-aerosol model, *J. Geophys. Res.*, 111, D21305, doi:10.1029/2005JD006721, 2006.

Fast, J., Aiken, A. C., Allan, J., Alexander, L., Campos, T., Canagaratna, M. R., Chapman, E., DeCarlo, P. F., de Foy, B., Gaffney, J., de Gouw, J., Doran, J. C., Emmons, L., Hodzic, A., Herndon, S. C., Huey, G., Jayne, J. T., Jimenez, J. L., Kleinman, L., Kuster, W., Marley, N., Russell, L., Ochoa, C., Onasch, T. B., Pekour, M., Song, C., Ulbrich, I. M., Warneke, C., Welsh-Bon, D., Wiedinmyer, C., Worsnop, D. R., Yu, X.-Y., and Zaveri, R. (2009), Evaluating simulated primary anthropogenic and biomass burning organic aerosols during MILAGRO: implications for assessing treatments of secondary organic aerosols, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 6191-6215, doi:10.5194/acp-9-6191-2009.

Garcia, R.A., Schoenemyer, T., Jazcilevich, D.A., Ruiz-Suarez, G., Fuentes-Gea, V.: Implementation of the Multiscale Climate Chemistry Model (MCCM) for Central Mexico. *Air Pollution VII*. ISBN 1-85312-822-8. In: Longhurst, J.W.S., Brebbia, C.A., Power, H. (Eds.), WIT Press, pp. 71-78, 2000.

Gery, M. W., Whitten, G. Z., Killus, J.P., Dodge, M. C.: A photochemical kinetics mechanism for urban and regional scale computer modeling, *J. Geophys. Res.*, 94, 12,925-12,956, 1989.

Grell, G.A., Emeis, S., Stockwell, W.R., Schoenemeyer, T., Forkel, R., Michalakes, J., Knoche, R., Seidl, W.: Application of a multiscale, coupled MM5/Chemistry model to the complex terrain of the VOLTAP valley campaign, *Atmospheric Environment* 34, 1435-1453, 2000.

Grell, G. A., Peckham, S. E., Schmitz, R., and McKeen, S. A., Frost, G., Skamarock, W. C., and Eder, B.: Fully coupled online chemistry within the WRF model, *Atmos. Environ.*, 39, 6957- 6976, 2005.

Grutter, M., Basaldud, R., Rivera, C., Harig, R., Junkerman, W., Caetano, E., and Delgado-Granados, H.: SO<sub>2</sub> emissions from Popocatepetl volcano: emission rates and plume imaging using optical remote sensing techniques, *Atmos. Chem. Phys.*, 8,

6655-6663, doi:10.5194/acp-8-6655-2008, 2008.

Guenther, A., Hewitt, C. N., Erickson, D., Fall, R., Geron, C., Graedel, T., Harley, P., Klinger, L., Lerdau, M., McKay, W. A., Pierce, T., Scholes, B., Steinbrecher, R., Tallamraju, R., Taylor, J., and Zimmerman, P. A.: Global-Model of Natural Volatile Organic-Compound Emissions, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 100(D5), 8873-8892, 1995.

Guenther, A., Karl, T., Harley, P., Wiedinmyer, C., Palmer, P. I., and Geron, C.: Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature), *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 3181-3210, doi:10.5194/acp-6-3181-2006, 2006.

Hodzic, A., Jimenez, J. L., Madronich, S., Aiken, A. C., Bessagnet, B., Curci, G., Fast, J., Lamarque, J. F., Onasch, T. B., Roux, G., Schauer, J. J., Stone, E. A., and Ulbrich, I. M.: Modeling organic aerosols during MILAGRO: importance of biogenic secondary organic aerosols, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 6949-6981, doi:10.5194/acp-9-6949-2009, 2009.

Hodzic, A., Jimenez, J. L., Madronich, S., Canagaratna, M. R., DeCarlo, P. F., Kleinman, L., and Fast, J.: Modeling organic aerosols in a megacity: potential contribution of semi-volatile and intermediate volatility primary organic compounds to secondary organic aerosol formation, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 5491-5514, doi:10.5194/acp-10-5491-2010, 2010.

Hong, S.-Y., and Pan. H.-L.: Nonlocal boundary layer vertical diffusion in a medium-range forecast model, *Mon. Wea. Rev.*, 124, 2322-2339. 1996

Hong, S.-Y., and Noh Y., and Dudhia. J.: A new vertical diffusion package with an explicit treatment of entrainment processes. *Mon. Wea. Rev.*, 134, 2318-2341. 2006

IMP (Instituto Mexicano el Petroleo), Investigacion sobre material particulado y deterioro atmosferico, Subdireccion de Proteccion Ambiental, 1994-1998, 1998. INE-SEMARNAT, Inventario Nacional de Emisiones de Mexico, 1999. Escrito en septiembre de 2006.

Jazcilevich, D.A., Garcia, A., Gerardo Ruiz-Suarez, L.: A modeling study of air pollution through land-use change in the Valley of Mexico, *Atmospheric Environment*, 36, 2297-2307, 2002.

Jazcilevich, D.A., Garcia, A., Gerardo Ruiz-Suarez, L.: A study of air flow patterns affecting pollutant mixing ratios in the Central Region of Mexico, *Atmospheric Environment*, 37, 183-193, 2003.

Jazcilevich, D. A., Garcia A., Caetano E.: Locally induced surface air confluence by complex terrain and its effects on air pollution in the valley of Mexico, *Atmospheric Environment*, 39, 5481-5489, 2005.

Jimenez, J.C., Raga, G., Baumgardner, D., Castro, T., Rosas, I., Baez, A. y Morton, O.: On the composition of airborne particles influenced by emissions of the volcano Popocatepetl in Mexico, *Natural Hazards*, 1, 21-37, 2004.

Kleinman, L. I., Springston, S. R., Wang, J., Daum, P. H., Lee, Y.-N., Nunnermacker, L. J., Senum, G. I., Weinstein-Lloyd, J., Alexander, M. L., Hubbe, J., Ortega, J., Zaveri, R. A., Canagaratna, M. R., and Jayne, J.: The time evolution of aerosol size distribution over the Mexico City plateau, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 9, 1621-1668, doi:10.5194/acpd-9-1621-2009, 2009

LANL/IMP (Los Alamos National Laboratory and Instituto Mexicano del Petroleo). Mexico City Air Quality Research Initiative. Los Alamos, NM, 1994.

Lei, W., de Foy, B., Zavala, M., Volkamer, R., and Molina, L. T.: Characterizing ozone production in the Mexico City Metropolitan Area: a case study using a chemical transport model, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 1347-1366, doi:10.5194/acp-7-1347-2007, 2007.

Lei, W., Zavala, M., de Foy, B., Volkamer, R., and Molina, L. T.: Characterizing ozone production and response under different meteorological conditions in Mexico City, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 7571-7581, doi:10.5194/acp-8-7571-2008, 2008.

Lei, W., Zavala, M., de Foy, B., Volkamer, R., Molina, M. J., and Molina, L. T.: Impact of primary formaldehyde on air pollution in the Mexico City Metropolitan Area, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 2607-2618, doi:10.5194/acp-9-2607-2009, 2009.

Madronich, S., Photodissociation in the atmosphere: 1. Actinic flux and the effect of ground reflections and clouds, *J. Geophys. Res.*, 92, 9740 -9752, 1987.

Mena-Carrasco, M., Carmichael, G. R., Campbell, J. E., Zimmerman, D., Tang, Y., Adhikary, B., D'allura, A., Molina, L. T., Zavala, M., García, A., Flocke, F., Campos, T., Weinheimer, A. J., Shetter, R., Apel, E., Montzka, D. D., Knapp, D.

J., and Zheng, W.: Assessing the regional impacts of Mexico City emissions on air quality and chemistry, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 3731-3743, doi:10.5194/acp-9-3731-2009, 2009.

Molina, L. T. and Molina, M. J.: *Air Quality in the Mexico Megacity: An Integrated Assessment*, Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, 384 pp., 2002.

Molina, L. T., Kolb, C. E., de Foy, B., Lamb, B. K., Brune, W. H., Jimenez, J. L., Ramos-Villegas, R., Sarmiento, J., Paramo-Figueroa, V. H., Cardenas, B., Gutierrez-Avedoy, V., and Molina, M. J.: Air quality in North America's most populous city - overview of the MCMA-2003 campaign, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 2447-2473, doi:10.5194/acp-7-2447-2007, 2007.

Molina, L. T., Madronich, S., Gaffney, J. S., Apel, E., de Foy, B., Fast, J., Ferrare, R., Herndon, S., Jimenez, J. L., Lamb, B., Osornio-Vargas, A. R., Russell, P., Schauer, J. J., Stevens, P. S., Volkamer, R., and Zavala, M.: An overview of the MILAGRO 2006 Campaign: Mexico City emissions and their transport and transformation, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 8697-8760, doi:10.5194/acp-10-8697-2010, 2010. Noh, Y., Cheon W.G., Hong S.-Y., and Raasch. S.: Improvement of the K-profile model for the planetary boundary layer based on large eddy simulation data. *Bound.-Layer Meteor.*, 107, 401-427. 2003

Nowak, D.J. and Crane, D.E., 2000. The Urban Forest Effects (UFORE) Model: quantifying urban forest structure and functions. USDA Forest Service General Technical Report NC-212. In: Hansen, M., Burk, T. (Eds.), *Integrated Tools for Natural Resources Inventories in the 21st Century*. Proceeding of the IUFRO Conference. North Central Research Station, St. Paul, MN, pp. 714e720.

Pfister, G. G., Emmons, L. K., Hess, P. G., Lamarque, J.-F., Orlando, J. J., Walters, S., Guenther, A., Palmer, P. I., and Lawrence, P. J.: Contribution of isoprene to chemical budgets: A model tracer study with the NCAR CTM MOZART-4, *J. Geophys. Res.*, 113, D05308, doi:10.1029/2007JD008948, 2008.

Raga, G.B., Baumgardner D., Kok G., Baez A., Rosas, I.: Evidence for volcanic influence on Mexico City aerosols, *Geophys. Res. Lett.*, 26, 1149-1152, 1999. Raga, G.B., Castro, T., Baumgardner, D.: The impact of megacity pollution on local climate and implications for the regional environment: Mexico City, *Atmos. Environ.*, 35, 1805-1811, 2001.



Schell, B., Ackermann, I. J., Hass, H., Binkowski, F. S., and Ebel, A.: Modeling the formation of secondary organic aerosol within a comprehensive air quality modeling system, *J. Geophys. Res.*, 106, 28275-28293, 2001.

Seinfeld, J. and Pandis, S.: *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, second edition, John Wiley and Sons, Inc., 2006. Shaw, W.J., Pekour, M.S., Coulter, R.L., Martin, T.J., and Walters, J.T.: The daytime mixing layer observed by radiosonde, profiler, and lidar during MILAGRO, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 7, 15025-15065, 2007.

Skamarock, W. C., Klemp, J. B., Dudhia, J., Gill, D. O., Barker, D. M., Duda, M. G., Huang, X.-Y., Wang, W., and Powers, J. G.: A description of the advanced research WRF version 3, NCAR Technical Note, NCAR/TN-475+STR, 2008.

Slinn, W.G.N.: Predictions for particle deposition to vegetative surfaces. *Atmospheric Environment*, 16, 1785-1794, 1982.

Stensrud, D. J.: *Parameterization Schemes: Keys to Understanding Numerical Weather Prediction Models*. Cambridge University Press. 2007

Streit, G. E. and Guzman, F.: Mexico City Air Quality: Progress of an International Collaborative Project to Define Air Quality Management Options. *Atmos. Environ.*, 30, 723-733, 1996.

Stull, R.B.: *An Introduction to Boundary Layer Meteorology*. Kluwer Academic Publishers. 1988.

Tie, X., S. Madronich, S. Walters, R. Zhang, P. Racsh, and W. Collins, Effect of clouds on photolysis and oxidants in the troposphere, *J. Geophys. Res.*, 108(D20), 4642, doi:10.1029/2003JD003659, 2003.

Tie, X., Madronich, S., Li, G., Ying, Z., Weinheimer, A., Apel, E., and Campos, T.: Simulation of Mexico City plumes during the MIRAGE-Mex field campaign using the WRF-Chem model, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 4621-4638, doi:10.5194/acp-9-4621-2009, 2009. Tie, X., Brasseur, G., and Ying, Z.: Impact of model resolution on chemical ozone formation in Mexico City: application of the WRF-Chem model, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 8983-8995, doi:10.5194/acp-10-8983-2010, 2010.

Tsimpidi, A. P., Karydis, V. A., Zavala, M., Lei, W., Molina, L., Ulbrich, I. M., Jimenez, J. L., and Pandis, S. N.: Evaluation of the volatility basis-set approach for

the simulation of organic aerosol formation in the Mexico City metropolitan area, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 525-546, doi:10.5194/acp-10-525-2010, 2010.

Tsimpidi, A. P., Karydis, V. A., Zavala, M., Lei, W., Bei, N., Molina, L., and Pandis, S. N.: Sources and production of organic aerosol in Mexico City: insights from the combination of a chemical transport model (PMCAMx-2008) and measurements during MILAGRO, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 5153-5168, doi:10.5194/acp-11-5153-2011, 2011. Wallace J. M. and Hobbs P. V.: *Atmospheric science: an introductory survey*. Second Edition. Elsevier Inc. 2006.

Wesely, M.L.: Parameterization of surface resistances to gaseous dry deposition in regional-scale numerical models. *Atmospheric Environment*, 23, 1293-1304 1989. Whitten, G. Z., Hogo, H., Killus, J.P.: The carbon-bond mechanism: A condensed kinetic mechanism for photochemical smog. *Environ. Sci. Technol.*, 8, 280-287, 1980

Wiedinmyer, C., Quayle, B., Geron, C., Beloe, A., McKenzie, D., Zhang, X., O'Neill, S., and Klos Wynne, K.: Estimating emissions from fires in North America for air quality modeling, *Atmos. Environ.*, 40, 3419-3432, 2006.

Whiteman, C.D., Zhong, S., Bian, X., Fast, J.D., Doran, J.C.: Boundary layer evolution and regional-scale diurnal circulations over the Mexico Basin and Mexican Plateau, *Journal of Geophysical Research*, 105, 10081-10102, 2000.

Yokelson, R., Urbanski, S., Atlas, E., Toohey, D., Alvarado, E., Crounse, J., Wennberg, P., Fisher, M., Wold, C., Campos, T., Adachi, K., Buseck, P. R., and Hao, W. M.: Emissions from forest fires near Mexico City, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 6687-6718, 2007. Zaveri, R. A. and Peters, L. K.: A new lumped structure photochemical mechanism for large-scale applications, *J. Geophys. Res.*, 104, 30387-30415, 1999.

Zhang, L., Gong, S., Padro, J., y Barrie, L.: A size-segregated particle dry deposition scheme for an atmospheric aerosol module *Atmospheric Environment*, 35, 549-560, 2001.

Zhang, Y., Dubey, M. K., Olsen, S. C., Zheng, J., and Zhang, R.: Comparisons of WRF/Chem simulations in Mexico City with ground-based RAMA measurements during the 2006-MILAGRO, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 3777-3798, doi:10.5194/acp-9-3777-2009, 2009.

Zimmerman, P. R., R. B. Chatfield, J. Fishman, P. J. Crutzen, and P. L. Hans.: Esti-

mates on the production of CO and H<sub>2</sub> from the oxidation of hydrocarbon emissions from vegetation, *Geophys. Res. Lett.*, 5(8), 679-682, doi:10.1029/GL005i008p00679, 1978.