



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
AMBIENTAL – AIRE

**DISEÑO DEL MONITOREO DE COMPUESTOS PRECURSORES DE OZONO
EN LA ATMÓSFERA DE LA CIUDAD DE MÉXICO Y SU ÁREA
METROPOLITANA**

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN INGENIERÍA

PRESENTA:
M.I. MÓNICA DEL CARMEN JAIMES PALOMERA

TUTOR PRINCIPAL
DR. HUMBERTO BRAVO ÁLVAREZ, CENTRO DE CIENCIAS DE LA
ATMÓSFERA

COMITÉ TUTOR
DRA. GEORGINA FERNÁNDEZ VILLAGÓMEZ, DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE
POSGRADO DE LA FACULTAD DE INGENIERÍA
DR. ARMANDO AGUILAR MÁRQUEZ, FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN

MÉXICO, D. F. ENERO 2017
CIUDAD UNIVERSITARIA, CD.MX.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: DR. ARMANDO AGUILAR MÁRQUEZ
Secretario: DRA. GEORGINA FERNÁNDEZ VILLAGÓMEZ
1er. Vocal: DR. VICTOR HUGO PÁRAMO FIGUEROA
2do. Vocal: DR. HUMBERTO BRAVO ÁLVAREZ
3er. Vocal: DR. RODOLFO SOSA ECHEVERRÍA

Lugar o lugares donde se realizó la tesis: DIRECCIÓN DE MONITOREO
ATMOSFÉRICO, SEDEMA-CDMX.

TUTOR DE TESIS:

DR. HUMBERTO BRAVO ÁLVAREZ

FIRMA

Resumen

En la década de los 90's la Ciudad de México y su Área Metropolitana (CMAM) fueron considerados como la región más contaminada del mundo; en los primeros 5 años más del 90% de los días del año reportaban concentraciones que superaban por mucho las recomendaciones nacionales e internacionales. Las acciones implementadas en los últimos 20 años, han permitido una reducción importante en las concentraciones de los contaminantes primarios y ha disminuido la frecuencia con la que se exceden las normas nacionales para contaminantes secundarios. La CMAM debido a sus características fisiográficas y meteorológicas es especialmente susceptible a la formación de smog fotoquímico, un contaminante representativo es el ozono (O_3), el cual, sigue rebasando el valor límite de la norma por más del 36% de los días al año, este contaminante tiene efectos importantes en la salud, puede provocar sensibilidad a enfermedades respiratorias, daño pulmonar, aumento de casos de asma y bronquitis pulmonar, molestias para respirar, etc. La formación del ozono troposférico en la atmósfera de la CMAM es un proceso complejo que involucra no sólo a los precursores (óxidos de nitrógeno –NOx– y compuestos orgánicos volátiles –COV), sino también las características meteorológicas y fisiográficas de la región, como lo mostraron las investigaciones que se han realizado en México desde los años 80's, y especialmente en las dos grandes campañas realizadas en 2003 y 2006. Esto hace que su control implique grandes retos para la gestión ambiental.

De acuerdo a lo anterior, es sumamente importante contar con el monitoreo continuo de los precursores del ozono: compuestos orgánicos volátiles (COV) y óxidos de nitrógeno (NOx) en la CMAM, ya que es fundamental para evaluar la producción de O_3 troposférico. Estas mediciones proveerán de información necesaria para la evaluación y manejo de la calidad del aire, y para mejorar las propuestas de las estrategias de control con mayor conocimiento del fenómeno, y de forma más eficiente y progresiva, con el fin de resolver el grave problema de ozono que se tiene en la Ciudad de México.

El propósito de este trabajo fue el de contribuir al diseño de una red de monitoreo capaz de generar datos confiables para entender los mecanismos responsables de la formación del ozono en la Ciudad de México y su área metropolitana, a través de la aplicación de las metodologías existentes para el diseño de redes de monitoreo para la evaluación fotoquímica del ozono. Así como evaluar su efectividad a partir del análisis de los resultados obtenidos durante el primer año de operación.

Los objetivos y alcances del trabajo se relacionaron con la selección de los sitios que conforman la red, la definición de los parámetros de medición para cada uno de los sitios, y sus objetivos de monitoreo. La Evaluación del diseño final de la red, se realizó con la información obtenida en la campaña piloto de monitoreo (marzo a junio de 2012) en los sitios seleccionados, por último, las acciones preliminares para el control de la formación del ozono en la CMAM, se llevo a cabo a través, del modelo empírico de enfoque cinética (EKMA, por sus siglas en inglés).

El programa de monitoreo continuo de los precursores de O₃ para la CMAM se realizó, adaptando la metodología propuesta por la Agencia de Protección al Ambiente de los Estados Unidos (US-EPA), con base en el programa de los sitios de monitoreo para la evaluación fotoquímica denominados PAMS (por sus siglas en inglés) y considerando la infraestructura actual del Sistema de Monitoreo Atmosférico de la Ciudad de México (SIMAT), es la primera red de este tipo en México. El programa “PAMS” se fundamenta en cuatro diferentes tipos de sitios con características y objetivos específicos que, en su conjunto, aportan información que permite entender la formación del ozono en la zona urbana, donde se establece este programa.

El EKMA, es una aproximación utilizada por la US-EPA para determinar estrategias de control relacionando la emisión de contaminantes y la producción del smog fotoquímico, este modelo relaciona la concentración de los máximos de ozono que se forman en un periodo de tiempo, a partir de las concentraciones iniciales de COV y NO_x en condiciones favorables. A partir de los datos obtenidos en la campaña piloto, se realizó un ejercicio aplicando el modelo, con lo cual, se pueden proponer estrategias preliminares de acuerdo a la sensibilidad de formación del O₃ en la atmósfera de la CMAM.

A partir de los resultados obtenidos, la red de compuestos precursores de ozono quedó integrada por cuatro sitios de monitoreo, por la estación Acolman (ACO) como la estación de fondo de los precursores de ozono, la cual se encuentra viento arriba y alejada del área donde se generan las emisiones máximas de precursores. La estación Merced (MER) que representa el área con la mezcla y mayor región de emisión de los precursores del O₃. La estación Pedregal (PED) localizada viento abajo de las principales fuentes de emisión, y a una distancia que permite la reacción de los precursores a través de la fotoquímica, registrando históricamente las concentraciones más altas por ozono. Por último, la estación Ajusco (AJU) que representa el sitio de frontera y transporte de la zona urbana viento abajo de las mayores fuentes de emisión de los precursores y de la región donde se registran las concentraciones máximas del ozono.

El análisis de los resultados de los Compuestos Orgánicos Volátiles, fue el más intenso debido a su importancia en la formación del O₃. Al analizar la información de la estadística básica de las 22 especies identificadas durante la campaña piloto, la mayoría de las especies de la estación MER presentan en promedio una concentración mayor al 40% que lo registrado en la estación PED, este resultado es esperado, ya que MER es la estación que se encuentra ubicada en un área con alta densidad de emisiones de precursores de O₃ (COV y NO_x). Además, a partir de la distribución de las especies que se identificaron, se confirmó que las principales fuentes de emisión, siguen siendo los vehículos, las fugas de gas L.P., así como las emisiones evaporativas como el uso de solventes. También se logró observar por primera vez, que hay un aporte de las emisiones biogénicas, el cual no se había considerado, en estudios anteriores.

Los resultados del modelo EKMA, al evento del 3 de marzo de 2012, en el que se presentó el valor más alto de concentración por O₃ (177 ppb) y el efecto en la reducción del O₃ de acuerdo a su sensibilidad a NO_x o COV. Se encontró que en una atmósfera limitada por COV (COV/NO_x=3.4) como es la CMAM, el decremento de la concentración máxima de O₃ de 177 ppb para alcanzar el valor límite de 110 ppb, sería con una reducción de las emisiones de COV del 23%, pero en caso de planear estrategias erróneas promoviendo la reducción de los NO_x, se tendría un incremento inmediato en las concentraciones del O₃, por lo que para bajar el valor de 177 ppb a 110 ppb se necesita reducir las emisiones de NO_x en un 85%, que no es eficiente en términos de costos económicos, sociales y tecnológicos. El concepto de usar la relación de COV/NO_x para explorar cuantitativamente las implicaciones de las estrategias de control, es de mucha utilidad con base en el conocimiento de la química que lleva a la formación de ozono. Un modelo simple de primera generación, puede proporcionar información a los tomadores de decisiones, para el establecimiento de medidas de control e implementación de políticas públicas.

Los principales aportes de este trabajo al conocimiento sobre la problemática del ozono son:

- la aplicación sistemática de una metodología para la selección de las estaciones de monitoreo que conforman una red para el monitoreo de compuestos precursores del ozono,
- la evaluación de la efectividad de la red con respecto a los objetivos de monitoreo,
- la generación de datos confiables para entender la problemática del ozono y el diseño de políticas de control,
- la elaboración de un caso de uso a partir de los datos generados durante la campaña piloto de monitoreo.

Abstract

In the 1990s, Mexico City and its Metropolitan Area (MCMA) was considered the most polluted region in the world; in the first 5 years of this decade more than 90% of the days of each year reported concentrations that far surpassed the national and international recommendations. Actions implemented over the last 20 years have led to a significant reduction in concentrations of primary pollutants and the frequency with which national standards for secondary pollutants (SMA, 2010a) have been exceeded. Due to its physiographic and meteorological characteristics the MCMA is especially susceptible to the formation of photochemical smog, a representative pollutant is ozone (O₃), which still now in 2016 continues to exceed the limit value of the standard for more than 34% of days per year. This pollutant has important effects on health, can cause sensitivity to respiratory diseases, lung damage, increased cases of asthma and lung bronchitis, discomfort to breathe, etc.

The formation of tropospheric ozone in the atmosphere of MCMA is a complex process that involves not only its precursors (nitrogen oxides -NO_x- and volatile organic compounds -COV), but also the meteorological and physiographic characteristics of the region, as shown in the research carried out in Mexico during 2003 and 2006. Its control implies great challenges for environmental management (SEDEMA, 2016).

It is therefore important to count with the continuous monitoring of ozone precursors in the MCMA, as it is critical to evaluate tropospheric O₃ production. These measurements will provide information necessary for the evaluation and management of air quality and to improve proposals for control strategies with greater knowledge of the phenomenon, in a more efficient and progressive way, in order to solve the serious problem of ozone in this city.

The purpose of this work is to design a monitoring network of ozone precursor compounds in the MCMA in accordance with the methodology proposed by the US Environmental Protection Agency (US-EPA) and adapted to the physiographic and meteorological conditions typical of the watershed where the MCMA is located.

The objectives and scope of the work are related to the selection of the sites that make up the network, the definition of the measurement parameters for each of the sites and their

monitoring objectives. The evaluation of the final design of the network is based on a pilot monitoring campaign carried out in the selected sites, finally the preliminary actions to control ozone formation in the MCMA is advised through the empirical model of kinetic approximation (EKMA, by its acronym in English language).

The continuous monitoring program of O₃ precursors in the MCMA is performed by adapting the methodology proposed by the US-EPA's Photochemistry Assessment Monitoring Stations (PAMS) and considering the current infrastructure of the Mexico City's Ambient Air Monitoring System (SIMAT, by its acronym in Spanish language). The PAMS program is based on four different types of sites with specific characteristics and objectives, which together provide information to understand the formation of ozone in an urban area where this program is established.

The Empirical Model with Kinetic Approach (EKMA) is an approach used by the US-EPA to determine control strategies relating pollutant emission and photochemical smog production. This model relates the concentration of ozone maxima which are formed over a period of time, from the initial concentrations of VOCs and NO_x under favorable conditions. From the data obtained in a pilot campaign, an exercise was carried out applying the model, with which is possible to propose preliminary strategies according to the sensitivity of O₃ formation in the atmosphere of the MCMA.

From the results obtained, the network of ozone precursors was conformed by the SIMAT stations Acolman (ACO), as the background station of the ozone precursors located upstream and away from the area where the maximum emissions of precursors are generated; the Merced station (MER) represents the area with the mixture and largest emission region of the O₃ precursors; the Pedregal station (PED) located downstream of the main sources of emission at a distance that allows the reaction of the precursors through photochemistry, historically recording the highest concentrations of ozone; finally, the Ajusco station (AJU), which represents the boundary and transport site of the urban area, winds down from the major sources of emission of the precursors and the region where the maximum concentrations of ozone are recorded.

The analysis of the results of VOCs was the most intense due to its importance in the formation of O₃. When analyzing the basic statistics of the 22 species identified during the pilot campaign, most species of the MER station presented, on average, a concentration higher than 40% than the ones recorded in the PED station, this result was expected, since MER is the station that is located in an area with high emissions of O₃ precursors. In

addition, it was confirmed that the main sources of emissions are still motor vehicles, LP gas leaks, as well as evaporative emissions. It was also observed for the first time that there is a contribution of biogenic emissions, which had not been considered in previous studies.

The EKMA model was applied to the event of March 3, 2012, which presented the highest concentration of O₃ (177 ppb) and the effect on the reduction of O₃ according to its sensitivity to NO_x or VOC. It was found that in an atmosphere limited by VOC (VOC/NO_x = 3.4) as is the case in the MCMA, the decrease of the maximum concentration of O₃ from 177 ppb to reach the limit value (health standard for one hour) of 110 ppb would be with a reduction of VOC emissions of 23%, but in case of planning erroneous strategies promoting the reduction of NO_x, there would be an immediate increase in O₃ concentrations, so lowering the value from 177 ppb to 110 ppb requires reducing NO_x emissions by 85%, which is not efficient in terms of economic, social and technological costs. Based on the knowledge of the chemistry that leads to the formation of ozone, the concept of using the VOC/NO_x ratio to quantitatively explore the implications of control strategies is very useful. A simple first generation model can provide information to decision makers for the establishment of control measures.

The main contribution to knowledge of this work is the functionality of the ozone precursors network and the information that was obtained in the pilot test of 2012, confirming that the location of the four stations complies satisfactorily with the recommended characteristics according to the monitoring objectives of each station, so it is expected that the information they provide will help to understand how ozone is produced in a comprehensive way. Knowing the sensitivity of the formation of O₃ to NO_x or VOCs is extremely important for the development of effective control strategies for the reduction of O₃ concentrations in the MCMA. Likewise, it is necessary to consider that for the design of effective control strategies, is necessary to have inter and multidisciplinary groups, as well as with the participation of the sectors involved, including the academy.

Dedicatoria

A Dios, por darme la oportunidad de vivir y por estar conmigo en cada paso que doy, por fortalecer mi corazón e iluminar mi mente y por haber puesto en mi camino a aquellas personas que han sido mi soporte y compañía durante todo el periodo de estudio.

Muy especialmente a mi mamá Luz María Palomera Coronado. Por haberme apoyado en todo momento, por sus consejos, sus valores, por la motivación constante que me ha permitido ser una persona de bien, pero más que nada, por su amor, te amo mamá.

A mi Papá Raúl, y a mis queridos hermanos Raúl que siempre estaras con nosotros, Mauricio, Ricardo, Lulú y Mayte. Porque siempre han estado a mi lado en los momentos felices y difíciles de nuestra vida, los quiero mucho.

A mis sobrinos Luli, David, Jorge, Morris, Kayla, Evi, Hanna, Nalani, Dominique, Aratxa, Bloosom y Layra, que siempre me han dado su amor y me llenan de felicidad.

A mis cuñados, Xochitl y Ricardo que siempre me han apoyado y han sido como mis hermanos.

A todos mis compañeros de la Dirección de Monitoreo Atmosférico, que sin su apoyo no se hubiera podido realizar esta tesis, en especial a Armando Retama Hernández.

A mis amigas y amigos que en todo momento me han apoyado y motivado a terminar.

Contenidos

Resumen	i
Abstract	iv
Dedicatoria	vii
Contenidos.....	viii
Glosario de términos	xii
Lista de Tablas	xiv
Lista de Figuras.....	xvi
Agradecimientos.....	xix
1. Introducción	1
1.1 Hipótesis.....	2
1.2 Meta	2
1.3 Objetivos.....	3
1.4 Alcances	3
2. Estado del Arte	4
2.1 Formación del ozono.....	4
2.1.1 Ciclo fotolítico del dióxido de nitrógeno.....	5
2.1.2 Descomposición de los compuestos orgánicos volátiles	7
2.1.3 El dióxido de nitrógeno.	8
2.1.4 Relación de los Compuestos orgánicos volátiles y los óxidos de nitrógeno.	9
2.1.5 Reactividad.....	12
2.2 Monitoreo de precursores de ozono en el mundo	14

3. Método.....	18
3.1 Diseño de la red.....	18
3.1.1 Definición de los objetivos de monitoreo	18
3.1.2 Diseño de la red de monitoreo de compuestos precursores de ozono	18
3.1.3 Descripción del proceso de selección de los sitios de monitoreo.....	20
4.2.1 Datos.....	23
4. Red de monitoreo de compuestos precursores del ozono	26
4.1 Objetivos de Monitoreo.....	26
4.2 Selección de los sitios de monitoreo	27
4.2.2 Análisis de la calidad del aire	27
4.2.3 Establecer la dirección del viento dominante	31
4.2.4 Establecer el centroide de las emisiones.....	32
4.2.5 Definición de los sitios de monitoreo.....	36
4.2.6 Selección de los tipos de monitoreo.....	38
4.2.6.1 Selección del sitio Tipo 1.....	38
4.2.6.2 Selección del sitio Tipo 2.....	39
4.2.6.3 Selección del sitio Tipo 3.....	41
4.2.6.4 Selección del sitio Tipo 4.....	43
4.3 Red de monitoreo de compuestos precursores del ozono.....	44
5. Evaluación de la red propuesta	48
5.1 Análisis de las mediciones de calidad del aire obtenidas por la red propuesta 48	
5.1.1 Monóxido de Carbono y Óxidos de Nitrógeno	49
5.1.2 Ozono.....	51

5.2	Análisis de las mediciones de los Compuestos Orgánicos Volátiles obtenidos en la red propuesta	55
5.2.1	Equipo de monitoreo.....	55
5.2.2	Distribución de las especies de COV	56
5.2.3	Variaciones horarias, semanales y temporales de COV	60
5.2.4	Comparación de las mediciones a través del tiempo de las especies de COV....	67
5.2.5	Reactividad de las especies de COV.....	69
5.2.6	Envejecimiento de las masas de aire utilizando los datos de la campaña piloto	72
6.	Principales fuentes de emisión de COV en la Ciudad de México y su área metropolitana	74
6.1	Emisiones vehiculares.....	75
6.2	El Gas Licuado de Petróleo (GLP)	79
6.3	Evaporación de combustibles fósiles y solventes.....	80
6.4	Contribuciones biogénicas.....	81
7.	Control de la formación de ozono a través de un caso de uso	84
7.1	Modelo Empírico con Enfoque Cinético (EKMA).....	84
7.2	Modelo EKMA para la Ciudad de México y su área metropolitana	86
7.2.1	Datos de emisión para el EKMA.....	87
7.2.3	Datos de calidad del aire y meteorología para el modelo EKMA.....	88
7.2.4	Resultados y discusión del EKMA para el caso del día 3 de marzo de 2012.	90
8.	Estrategias de control.....	95
8.1	Programas de control en la Ciudad de México y su Área Metropolitana (CMAM) .	95
8.2	Estrategias de control con un enfoque a la reactividad de los COV en los Estados Unidos.....	100

8.3 Consideraciones para el diseño de estrategias de control de contaminantes fotoquímicos.....	102
8.4 Posibles estrategias de control de contaminantes fotoquímicos con base en los resultados obtenidos.....	103
9. Conclusión	108
9.1 Conclusiones.....	108
9.2 Recomendaciones	110
Referencias.....	112

Glosario de términos

ACO	Estación de monitoreo Acolman
AJU	Estación de monitoreo Ajusco
AOS	Aerosoles Orgánicos Secundarios
B/T	Relación Benceno-Tolueno
C12	Hidrocarburos de 12 carbonos
C2	Hidrocarburos con dos carbonos
CENICA	Centro Nacional de Investigación y Capacitación Ambiental
CH ₄	Metano
CMAM	Ciudad de México y su Área Metropolitana
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
COV	Compuestos Orgánicos Volátiles
COV/NO _x	Relación Compuestos Orgánicos Volátiles y Óxidos de Nitrógeno
EBIR	Beneficio igual de reactividad incremental
EKMA	Modelo Empírico con Enfoque Cinético
FID	Detector de ionización de flama
GC	Cromatógrafo de gases
GLP	Gas Licuado de Petróleo
HC	Hidrocarburos
HCHO	Formaldehído
HCNM	Hidrocarburos no metano
HNO ₃	Ácido nítrico
HONO	Ácido nitroso
HRVOCs	Compuestos orgánicos volátiles de alta reactividad
IMECA	Índice Metropolitano de Calidad del Aire
MER	Estación de monitoreo Merced
MIR	Máxima Reactividad Incremental
MOIR	Máxima reactividad incremental de O ₃
NO	Óxido nítrico

NO ₂	Ddióxido de nitrógeno
NOM	Norma Oficial Mexicana
NO _x	Óxidos de nitrógeno
NO _y	Óxidos de nitrógeno reactivos
O•	Átomo de oxígeno
O ₂	Molécula de oxígeno
O ₃	Ozono
OH	Radical hidroxilo
OMS	Organización Mundial de la Salud
OZIPR	Paquete de graficación de las Isopletas de Ozono con fines de Investigación
PAMS	Sitios de monitoreo para la evaluación fotoquímica
PED	Estación de monitoreo Pedregal
PFO	Potencial de Formación de Ozono
PID	Detector de fotoionización
PM10	Partículas menores a 10 micrómetros
ppb	Partes por billón
ppbC	Partes por billón de carbón
ppm	Partes por millón
PROAIRE	Programa para Mejorar la Calidad del Aire en el Valle de México
r ²	Coefficiente de correlación
SAPRC97	Mecanismo de reacción de California versión 97
SEDEMA	Secretaría del Medio Ambiente del Gobierno de la Ciudad de México
SIMAT	Sistema de Monitoreo Atmosférico de la Ciudad de México
SMA-GDF	Secretaría del Medio Ambiente del Gobierno del Distrito Federal
SO ₂	Dióxido de azufre
US-EPA	Agencia de Protección del Ambiente de los Estados Unidos
UV	Radiación ultravioleta
WMO	Organización Mundial Meteorológica
X/T	Relación m, p-xileno-tolueno
ZMCM	Zona Metropolitana de la Ciudad de México

Lista de Tablas

Tabla 4.1. Número de horas por arriba del valor límite de la NOM horaria para ozono de 110 ppb, en las estaciones de SIMAT que miden ozono para el periodo de 2005 a 2009....	28
Tabla 4.2. Valor del 5° máximo anual, del promedio de 8 horas para ozono, en las estaciones de SIMAT para el periodo de 2005 a 2009. Este indicador no debe rebasar el valor límite de 80 ppb.....	28
Tabla 4.3. Características de los sitios que conforman la red de precursores de ozono. ..	37
Tabla 4.4. Descripción de los sitios que integran la red para la evaluación fotoquímica. .	47
Tabla 5.1. Información que se generó en los 4 sitios durante la campaña piloto de marzo a junio de 2012, en el SIMAT.	48
Tabla 5.2. Estadística descriptiva de óxidos de nitrógeno y monóxido de carbono, que se generó en los 3 sitios durante la campaña piloto de marzo a junio de 2012, en el SIMAT.	49
Tabla 5.3. Concentración del promedio mensual de óxidos de nitrógeno y monóxido de carbono, información horaria de las 6:00 a las 10:00 hr que se generó en los 3 sitios durante la campaña piloto de marzo a junio de 2012, en el SIMAT.....	50
Tabla 5.4. Estadística descriptiva y concentración del promedio mensual de ozono de la información horaria que se generó en los 4 sitios durante la campaña piloto de marzo a junio de 2012, en el SIMAT.	52
Tabla 5.5. Composición de los COV para la estación MER y PED durante la campaña piloto de marzo a junio de 2012 para el periodo de 5:00 a 9:00 h.	58
Tabla 5.6. Comparación de la media de las concentraciones de COV en los días laborables de marzo a mayo de 2012 y las últimas dos semanas de abril en 2003, para el periodo de 6:00 a 9:00 h. Los números a la derecha indican la desviación estándar. Las especies están ordenadas de forma descendente de acuerdo a las concentraciones de MER de 2012.	68
Tabla 5.7. Promedio de las concentraciones atmosféricas de los COV, potencial de formación de ozono (PFO) y reactividad OH, medidos en la prueba piloto para la estación MER y PED para el periodo de 5:00 a 9:00 h.	70
Tabla 6.1. Fuentes de emisión de COV en la Ciudad de México (Vega et al., 2000; Múgica et al., 2002).....	75

Tabla 6.2. Correlaciones entre las concentraciones de los COV, CO y NOx medidos durante el periodo de 6:00 a 9:00 h en Pedregal, de marzo a junio de 2012. El color de las celdas se relaciona con el intervalo de correlación. Todas las correlaciones son significativas con un $\alpha = 0.01$	76
Tabla 6.3. Correlaciones entre las concentraciones de los COV, CO y NOx medidos durante el periodo de 6:00 a 9:00 h en Merced, de marzo a junio de 2012. El color de las celdas se relaciona con el intervalo de correlación. Todas las correlaciones son significativas con un $\alpha = 0.01$	77
Tabla 7.1. Grupos que conforman los COV de acuerdo al mecanismo de reacción SAPRC97, considerando la información del 3 de marzo de 2012.	89

Lista de Figuras

Figura 2.1. El ozono y su ubicación en las capas de la atmósfera	4
Figura 2.2. Ciclo fotolítico del dióxido de nitrógeno.....	6
Figura 2.3. Interacción de los hidrocarburos en el ciclo fotolítico	7
Figura 2.4. Rutas fotoquímicas involucradas en la producción de ozono (línea roja) y pasos de terminación que dominan bajo el régimen limitado por NOx (línea azul) o limitado por COV (línea verde). Fuente: adaptado de “An assessment of Tropospheric Ozone Pollution” y tomado de http://www.aire.cdmx.gob.mx/descargas/noticias/que-es-ozono/que-es-ozono.pdf	11
Figura 3.1. Diseño de la red y selección de sitios.....	22
Figura 4.1. Comportamiento horario de los contaminantes.....	29
Figura 4.2. Distribución de la concentración de ozono en la estación Pedregal (PED), para el periodo 2005 - 2009.....	30
Figura 4.3. Porcentaje de días de acuerdo a los intervalos de concentración que delimitan las categorías del IMECA, para el periodo 2005 – 2009 en la CMAM.....	31
Figura 4.4. Rosas de viento considerando la información de las estaciones que conforman la REDMET, para la época de ozono (marzo-junio).....	32
Figura 4.5. Distribución espacial de las emisiones anuales de óxidos de nitrógeno (NOx).	33
Figura 4.6. Distribución espacial de las emisiones anuales de monóxido de carbono (CO).	34
Figura 4.7. Distribución espacial de las emisiones anuales de los compuestos orgánicos volátiles (COV).	35
Figura 4.8. Centroides de emisión y definición de los sectores viento arriba y viento abajo en la CMAM.	36
Figura 4.9. Localización de la estación Acolman al noreste de la Ciudad, sitio Tipo 1.....	39
Figura 4.10. Distribución de la industria y las vialidades en la CMAM.....	40

Figura 4.11. Localización de la estación Merced al centro de la Ciudad, sitio Tipo 2.	41
Figura 4.12. Localización de la estación Pedregal al suroeste de la Ciudad, sitio Tipo 3..	42
Figura 4.13. Ubicación de la estación de monitoreo Ajusco (AJU), seleccionada como Tipo 4.	44
Figura 4.14. Red de compuestos precursores de ozono para la Ciudad de México y su área metropolitana.....	46
Figura 5.1. Comportamiento horario del promedio de las concentraciones de NO _x y CO para las estaciones ACO, MER y PED (marzo-junio 2012).....	51
Figura 5.2. Comportamiento del promedio mensual para las estaciones ACO, MER, PED y AJU (periodo horario 13:00 a 17:00 h).	53
Figura 5.3. Comportamiento horario del promedio de las concentraciones de O ₃ para las estaciones ACO, MER, PED y AJU (marzo-junio 2012).	54
Figura 5.4. Concentración promedio de las 22 especies de COV para MER y PED (5:00 – 9:00 h).....	58
Figura 5.5. Distribución del promedio de concentración (ppbC) de las 22 especies de COV para la estación MER y PED, para el periodo de 6:00 a 9:00 h, durante la campaña piloto de marzo a junio de 2012	58
Figura 5.6. Perfil horario de algunas especies de COV para MER y PED, durante la campaña piloto de marzo a junio de 2012	58
Figura 5.7. Perfil horario por día de la semana de algunas especies de COV y CO, NO _x y O ₃ , para la estación MER, durante la campaña piloto de marzo a junio de 2012.....	58
Figura 5.8. Perfil horario por día de la semana de algunas especies de COV y CO, NO _x y O ₃ , para la estación PED, durante la campaña piloto de marzo a junio de 2012.....	58
Figura 5.9. Perfil horario mensual de la media geométrica de los grupos de COV, CO, NO _x , PM _{2.5} y O ₃ , para la estación MER y PED, durante la campaña piloto de marzo a junio de 2012	58
Figura 5.10. Relación de las mediciones horarias para el periodo marzo a junio de 2012 de B/T y X/T para a) la estación MER (Tipo 2) y b) la estación PED (Tipo 3).....	58

Figura 6.1. Relación de la composición de Gas L.P. y la proporción de las especies colectadas en MER y PED, en porcentaje, de marzo a junio de 2012.	80
Figura 6.2. Relación entre las concentraciones de eteno (C_2H_4), n-hexano (C_6H_{14}) y benceno (C_6H_6) con tolueno (C_7H_8) medidos en MER y PED de marzo a junio de 2012, de 6:00 a 9:00 h.	80
Figura 6.3. Perfil horario de la media mensual del isopreno y la temperatura, para la estación PED y MER, de febrero a junio de 2012.....	80
Figura 7.1. Isopletras de concentraciones de O_3 (ppm) para el 3 de marzo de 2012. El círculo rojo representa el valor de la concentración máxima del 3 de marzo de 2012 (0.177 ppm), las flechas azules muestran la trayectoria de reducción de COV o NOx de acuerdo al eje del gráfico. Las líneas grises indican la trayectoria de acuerdo a la relación COV/NOx con números azules.	91
Figura 7.2. Porcentaje de cambio de O_3 en función de la reducción de NOx, COV y COV-NOx para el 3 de marzo de 2012, en función de la reducción del valor máximo de 0.177 ppm. .	91
Figura 8.1. Acciones aplicadas en los diferentes programas de control a través de los años y el comportamiento de la media geométrica de las concentraciones diarias de O_3 para la estación TLA, MER y PED.	99
Figura 8.2. Proceso interactivo del desarrollo y prueba de las estrategias de control (adaptado de Kübler J., 2001).	102

Agradecimientos

En primer lugar, a Armando Retama Hernández que, sin su apoyo, dedicación, y ayuda no hubiera podido realizar mi doctorado. Así mismo, a todos mis compañeros y amigos de la Dirección de Monitoreo de la SEDEMA. En especial a Angelica Neria Hernández, Gabriel Elias Castro, a toda la subdirección de monitoreo del SIMAT.

Agradezco de manera especial al Dr. Eric Velasco por sus consejos y su ayuda en la elaboración de los artículos científicos de esta tesis.

A mi tutor el Dr. Humberto Bravo, Jefe de la Sección de Contaminación Ambiental del Centro de Ciencias de la Atmósfera, y al Dr. Rodolfo Sosa Echeverría por la dirección en mis estudios de doctorado.

A la Universidad Nacional Autónoma de México que me ha formado. A MAPFRE por la beca que me asigno para realizar mi tesis de doctorado y mi estancia doctoral. Al Dr. Qi Ying, que me guió durante mi estancia doctoral en la Universidad de Texas A&M.

A los miembros de mi comité tutorial: Dra. Gerogina Fernández Villagomez y el Dr. Armando Aguilar Marquez, por sus valiosas aportaciones y recomendaciones durante mis estudios de doctorado.

A Rafael Ramos, Xochitl Montaña, Elias Granados, Diana Guzmán y Arturo Quintanar, por sus comentarios, revisión y ayuda en la elaboración de mis artículos y mi tesis.

A mis amigas de Prado, especialmente a Adriana González, Consuelo Montelongo, Yascara Martínez, Luz María Pichardo, Patylu Espinosa, Nayheli Marquez, Rosy Victoria, Bety Sosa, Ivonne A., Pilar del Val, Andrea Zanela, por sus consejos, apoyo y motivación durante todo este tiempo. Al P. Miguel Ángel Ruíz por su guía y consejos espirituales que han llenado mi vida.

A todos mis familiares, tíos, primos, cuñados, sobrinos que me han apoyado de mil maneras para que concluyera mi tesis.

A todos mis amigos del grupo Scout 7 de Naucalpan, que han recorrido conmigo todos estos años de mi vida.

1

Introducción

La calidad del aire es un requisito básico para la salud y el bienestar de los seres humanos. Su deterioro representa una amenaza importante para la salud a nivel mundial. Según una evaluación de la Organización Mundial de la Salud (OMS), el efecto de las enfermedades producto de la contaminación del aire, representa más de dos millones de muertes prematuras, en exteriores urbanos e interiores. Más de la mitad de los casos de este problema de salud recae en las poblaciones de los países en vías de desarrollo (OMS, 2002). En el primer lustro de la década de los 90's, la Ciudad de México fue considerada como la región más contaminada del mundo con más del 90% de los días del año con concentraciones que superaban por mucho las recomendaciones nacionales e internacionales. Las acciones implementadas en los últimos 20 años han permitido una reducción importante en las concentraciones de los contaminantes primarios, con que ha disminuido la frecuencia con la que se exceden las normas nacionales para contaminantes secundarios (Secretaría del Medio Ambiente del Gobierno de la Ciudad de México, 2010a).

De acuerdo con el informe anual de la calidad del aire en la Ciudad de México para 2014, el valor límite de la Norma Oficial Mexicana (NOM-020-SSA1-1993) para el promedio de 1 hora es de 0.110 ppm de la concentración de ozono, el cual se superó en 358 horas, (la norma establece que el valor límite no debe superarse durante el año), mientras que la concentración máxima fue de 0.185 ppm. Del 36% de los días del año con mala calidad del aire el ozono fue el responsable.

El ozono troposférico es el mayor componente del smog fotoquímico. Existe evidencia sobre el riesgo significativo que tiene para la salud humana (Mudway and Kelly, 2000; OMS, 2006). El ozono es un contaminante secundario que se forma de reacciones complejas en la atmósfera entre los compuestos orgánicos volátiles y los óxidos de nitrógeno, en presencia de luz solar. Debido a la complejidad de los mecanismos de reacción que intervienen en la producción del ozono, su control requiere del conocimiento sobre la composición química de los compuestos precursores, sus propiedades químicas y la dinámica atmosférica (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000; Seinfeld y Pandis, 2006). Las acciones para reducción y control requieren, además del control de las fuentes, incorporar la dimensión social para su implementación.

Las características meteorológicas y fisiográficas influyen también en la formación del ozono troposférico. En la Ciudad de México coinciden diversos factores que contribuyen a la producción del ozono: la latitud que permite una intensa radiación solar a lo largo del año, la estabilidad atmosférica durante la temporada seca, las frecuentes inversiones térmicas de superficie durante el invierno, y de altura durante la primavera, la presencia de montañas alrededor de la cuenca que limitan la dispersión y favorecen la formación de inversiones térmicas por las mañanas.

Los autos particulares se encuentran dentro de las principales fuentes de emisión de precursores, anualmente se estima que emiten a la atmósfera 60,662 toneladas de óxidos de nitrógeno, 638,104 toneladas de monóxido de carbono y 90,653 toneladas de compuestos orgánicos volátiles. En contraste toda la industria emite anualmente 20,094 ton de NO_x, 6,961 ton de CO y de COV se emiten 129,178 ton que representa una emisión mayor del 30% comparada con los autos particulares (SMA-GDF, 2010b).

La disminución de la concentración de ozono en aire ambiente sólo se puede conseguir a través de la reducción y control de sus precursores. La elaboración de políticas adecuadas de gestión ambiental requiere del conocimiento sobre la distribución, caracterización y comportamiento de las especies reactivas antes y durante la activación de los procesos fotoquímicos. El monitoreo continuo de los compuestos involucrados en la producción de ozono provee la información necesaria para el diseño de estrategias efectivas de reducción y control. En este contexto, es evidente la necesidad de contar con un programa para el monitoreo continuo de precursores del ozono.

1.1 Hipótesis

Si se cuenta con un programa de monitoreo enfocado en cuantificar las concentraciones de los compuestos precursores del ozono en la atmósfera, entonces se obtendrá información confiable para estudios futuros sobre la calidad del aire por ozono, en los que se contemple la química atmosférica y la modelación fotoquímica, y con los cuales se puedan encontrar medidas de control apropiadas a las condiciones particulares de la Ciudad de México.

1.2 Meta

Establecer las bases para el diseño de una red de monitoreo de compuestos precursores del ozono en la Ciudad de México y su área metropolitana, de acuerdo con la mejor

metodología existente adaptada a las condiciones propias de la cuenca, así como sugerir alternativas de control para el ozono.

1.3 Objetivos

- Definir las características necesarias para una red de monitoreo orientada a la evaluación fotoquímica del ozono para la Ciudad de México.
- Proponer los sitios más adecuados para realizar la evaluación fotoquímica del ozono tomando en consideración la infraestructura disponible en la red de monitoreo de la calidad del aire de la Ciudad de México.
- Evaluar el diseño de la red y el cumplimiento de los objetivos del monitoreo a partir de los resultados del monitoreo de los compuestos precursores del ozono.
- Evaluar los beneficios de contar con los datos de precursores de ozono para la gestión de la calidad del aire a través de un caso de uso.

1.4 Alcances

- a. Aplicar de forma sistemática la metodología para la selección de las estaciones de monitoreo que conforman una red para el monitoreo de compuestos precursores del ozono.
- b. Evaluar la efectividad de la red con respecto a los objetivos de monitoreo.
- c. Generar datos confiables para entender la problemática del ozono y el diseño de políticas de control.
- d. Elaborar un caso de uso a partir de los datos generados durante la campaña piloto de monitoreo.

2

Estado del Arte

2.1 Formación del ozono

El Ozono (O_3) es un gas oxidante producido naturalmente en cantidades muy pequeñas (≈ 10 ppb). La molécula de O_3 esta compuesta por tres átomos de oxígeno, en contraste con la molécula normal de oxígeno que cuenta con dos átomos de oxígeno (O_2) y que ocupa el 21% del aire. El O_3 se encuentra en dos capas de la atmósfera: La estratósfera (capa alta) y la tropósfera (del nivel superficie hasta ~ 10 a 15 km). En la estratósfera, el O_3 es considerado como favorable, ya que protege la vida en la tierra de la radiación ultravioleta (UV) del sol. En contraste, a nivel superficie, el O_3 es un contaminante del aire que afecta la salud humana y los ecosistemas, y es el mayor componente del smog fotoquímico (Figura 2.1). En la tropósfera es un gas de efecto invernadero. La concentración del O_3 en el hemisferio norte se triplicó en los últimos 100 años, debido a la intervención humana, convirtiéndolo en el tercer factor más importante del efecto invernadero global después del dióxido de carbono (CO_2) y el metano (CH_4) (UNEP y OMS, 2011).

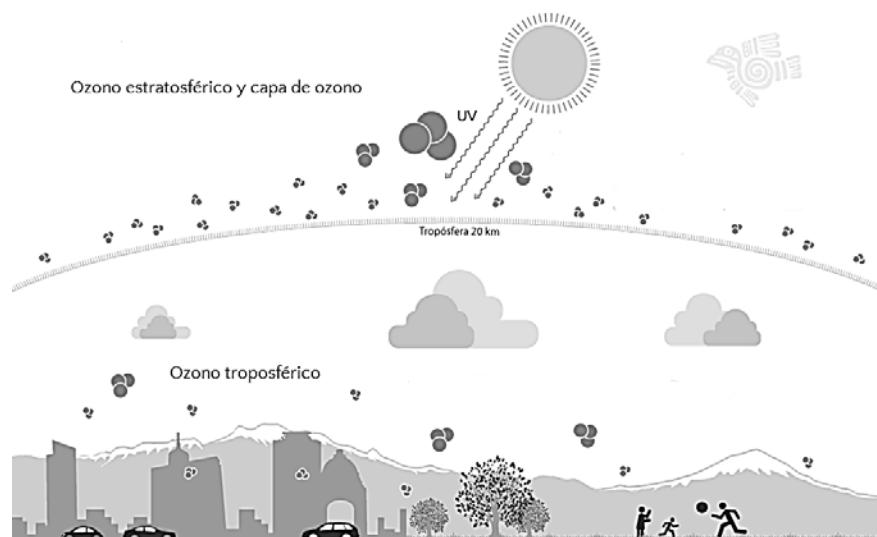


Figura 2.1. El ozono y su ubicación en las capas de la atmósfera.

Fuente: adaptado de "Ozono (O_3)" de <http://www.aire.cdmx.gob.mx/default.php?opc=%27Y6BhnmKkZQ=%27>

El ozono se forma cuando un átomo de oxígeno, $O\bullet$, producido usualmente en la tropósfera por la fotodisociación de dióxido de nitrógeno (NO_2), se combina con una molécula de oxígeno para formar el ozono. El O_3 fue descubierto por Shönbein a mediados del siglo XIX y fue este el primero en detectarlo en el aire (Committee on Tropospheric Ozone Formation and Measurement, et al, 1991).

El O_3 se encuentra de manera natural en la tropósfera por la intrusión del O_3 estratosférico aunado a las reacciones fotoquímicas de precursores biogénicos y geogénicos. La concentración natural del O_3 varía con la altitud, a mayor altitud se registra una concentración mayor. El ozono en la tropósfera es principalmente un contaminante secundario formado por reacciones fotoquímicas de sus precursores, no es emitido directamente por ninguna fuente. El O_3 y otros oxidantes, como el peroxiacetil nitrato (PAN) y el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) se forman en áreas contaminadas por reacciones atmosféricas en las cuales se involucran dos clases de contaminantes precursores: los compuestos orgánicos volátiles (COV) que en este estudio solo se refieren a los hidrocarburos de C2 a C12, y los óxidos de nitrógeno (NOx).

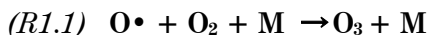


El monóxido de carbono (CO) es importante para la formación del O_3 en áreas contaminadas y en zonas remotas de la tropósfera. La producción del O_3 , otros oxidantes y productos oxidantes de estos precursores es compleja, es una función no lineal en la que se involucran muchos factores: (1) la intensidad y distribución del espectro de la luz solar; (2) la altura de la capa de mezcla atmosférica; (3) la concentración de los precursores en el ambiente y en sus velocidades de reacción química; y (4) la transformación por efectos meteorológicos y de aerosoles (U.S.-EPA, 2013).

Las fuentes antropogénicas más importantes de los precursores de O_3 son las emisiones vehiculares, emisiones industriales y los solventes químicos. A pesar de que estos precursores se originan en áreas urbanas, también pueden ser transportados por los vientos a lo largo de varios kilómetros provocando incrementos en la concentración de O_3 en regiones menos pobladas.

2.1.1 Ciclo fotolítico del dióxido de nitrógeno

La formación del O_3 en la tropósfera resulta de una sola reacción: la adición de un oxígeno atómico ($O\bullet$) a un oxígeno molecular (O_2) en la presencia de un tercer cuerpo, M, el cual es cualquier cuerpo con masa tal como moléculas de nitrógeno u oxígeno, pero también partículas, moléculas de gases traza. M absorbe energía de la reacción como calor; sin esta absorción la combinación de $O\bullet$ y O_2 en O_3 no puede ser completada.



El punto inicial es el dióxido de nitrógeno (NO_2), un producto formado de la oxidación del óxido nítrico (NO), el cual se forma durante la combustión de combustibles fósiles. En la ausencia de hidrocarburos (HC), el NO_2 se disocia por la energía solar produciendo NO y un átomo de oxígeno (Figura 2.2).



Este átomo se combina con el oxígeno molecular que se encuentra en la atmósfera y produce el O_3 el cual se combina con el NO y produce NO_2 , completando el ciclo.



La Figura 2.2 muestra esquemáticamente el proceso continuo del ciclo de formación del ozono. El proceso es continuo y las concentraciones de cada una de las especies están en equilibrio.

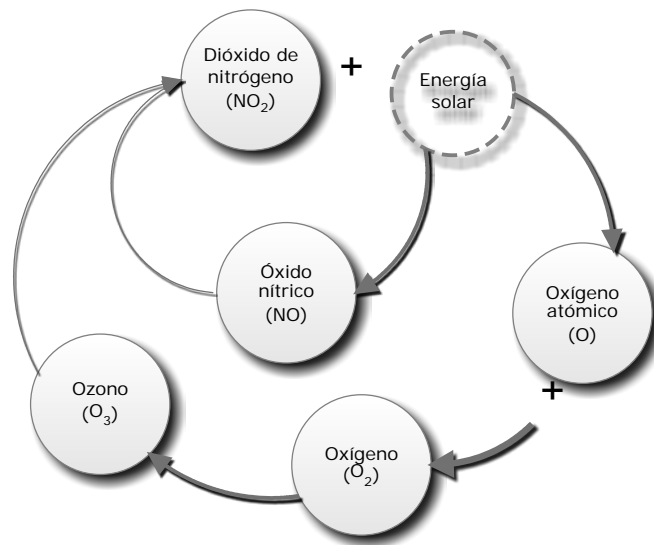


Figura 2.2. Ciclo fotoquímico del dióxido de nitrógeno

Continuando con la descripción, la concentración de oxidantes fotoquímicos como el O_3 se incrementa cuando el estado de equilibrio del ciclo fotoquímico del NO_2 es interrumpido por la presencia de HC que reaccionan con el NO , desbalanceando el ciclo. Entonces el O_3 se acumula para compensar el equilibrio. La Figura 2.3 ilustra esquemáticamente el papel de los hidrocarburos. Los hidrocarburos también reaccionan con el oxígeno atómico y producen compuestos oxigenados y radicales libres que reaccionan con el NO que afectan aún más el equilibrio fotoquímico del dióxido de nitrógeno.

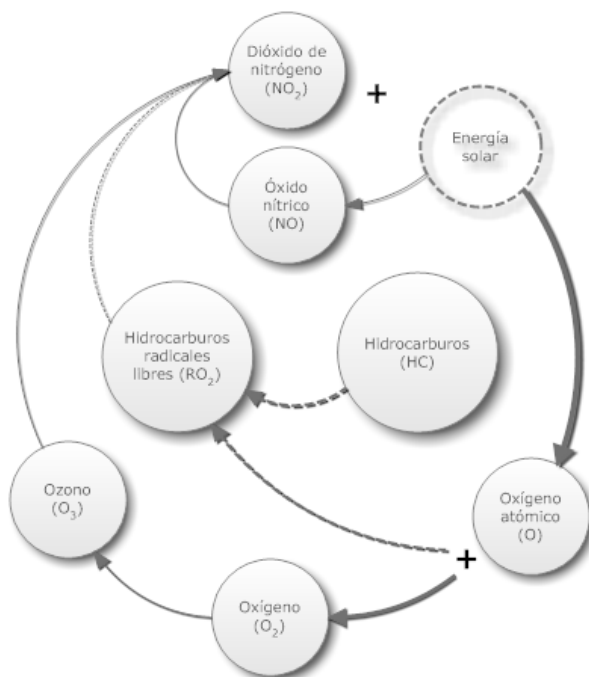


Figura 2.3. Interacción de los hidrocarburos en el ciclo fotolítico

2.1.2 Descomposición de los compuestos orgánicos volátiles

La especie clave de la reactividad en la tropósfera es el radical oxidrilo o hidroxilo (OH). El OH es responsable del inicio de la oxidación fotoquímica del CO y la mayor parte de los COV antropogénicos y biogénicos, incluyendo los responsables del agotamiento del O₃ estratosférico (p. ej., bromuro de metilo –CH₃Br–, hidroclorofluorocarbonos –HCFC– y los que contribuyen al efecto invernadero –CH₄–). Debido a que una de sus funciones principales es remover especies que son potencialmente dañinas a la atmósfera, a este radical se le identifica como el detergente de la atmósfera.

Los COV también son oxidados por una serie de reacciones para formar monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂) y agua (H₂O). Los pasos intermedios en el proceso de oxidación, normalmente implican etapas cíclicas, iniciados por los radicales OH sobre los COV iniciales y los compuestos parcialmente oxidados en etapas intermedias. El OH siempre está presente en la atmósfera y se forma por la fotólisis del O₃ en presencia de vapor de agua, así como a partir de ácido nitroso, peróxido hidrogenado y otras fuentes. En la siguiente secuencia de reacciones, R puede ser hidrógeno o cualquier compuesto orgánico. El proceso de oxidación por lo general comienza con la reacción R1a, la oxidación del OH sobre un COV:



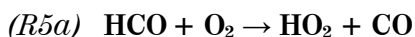
Posteriormente por la reacción con el oxígeno del aire, genera el radical peroxi (RO₂)



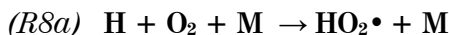
La clave de la reacción en la oxidación de los COV es la conversión de NO a NO₂. Esta toma lugar a través de la transferencia inmediata del radical en la reacción con el NO.



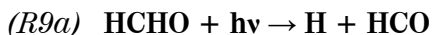
R puede ser generado por fotólisis, lo que implica generalmente solo COV con moléculas que contienen el grupo carbonilo (C=O). La molécula de COV más simple que contiene el enlace carbonílico es el formaldehído (HCHO). El HCHO participa en diferentes tipos de reacciones que son importantes en la formación y eliminación del O₃. El ciclo de oxidación del HCHO se describe en la siguiente secuencia de reacciones:



El radical hidropéroxilo (HO₂) es generado en la reacción R5a, y el radical hidroxilo (consumido en la reacción R4a) se vuelve a generar en la reacción R6a para completar el ciclo. La reacción R6a también produce el NO₂ que se requiere en la formación del O₃, como se describió en la sección anterior. El CO generado por la reacción R5a puede reaccionar como una molécula orgánica para producir otro radical hidropéroxilo (HO₂).



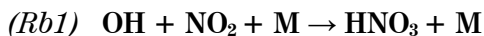
Otro componente como fuente de radicales de hidrógeno es el formaldehído.



El átomo de hidrógeno (H) con el radical formil (HCO) producido por la reacción de esta fotólisis, producen dos radicales hidropéroxilo al reaccionar con oxígeno, como se muestra en la reacción R5a y R8a.

2.1.3 El dióxido de nitrógeno.

Otra reacción importante para entender la formación del O₃ es la reacción de NO₂ con el radical OH para formar ácido nítrico (HNO₃).



La concentración de NO es alta durante las primeras horas de la mañana, porque los radicales libres que se requieren para convertir las emisiones de NO_x (que son las emisiones primarias de NO) a NO₂ no se encuentran presentes en cantidades suficientes. Después del amanecer, la fotólisis del formaldehído (reacción R9a) y otros compuestos comienzan el ciclo de oxidación para cientos de gases orgánicos presentes en la atmósfera. Subsecuentemente la conversión de NO a NO₂ por el radical peroxi (R3a), resulta en el NO₂ que es la especie dominante del NO_x. Cuando la relación de NO₂ y NO es alta, el ozono se forma.

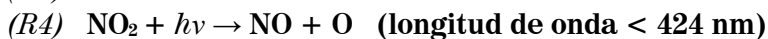
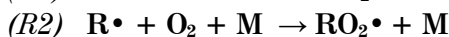
Durante la noche, el NO y O₃ se combinan para formar NO₂ y oxígeno vía la reacción R1.3 hasta que el NO y O₃ son consumidos. El ácido nitroso (HONO), está presente durante la noche en ambientes contaminados. El HONO es producido por NO₂ y agua, y es emitido por varias fuentes de combustión como por ejemplo los vehículos. Sus niveles de concentración son bajos durante el día, porque la luz del sol lo rompe rápidamente. Al amanecer, la luz del sol causa la fase gaseosa de HONO, que reacciona rápidamente para dar origen a NO y OH, dos reactivos clave en la formación del O₃. De esta manera, ayudan al inicio de la formación de O₃ por la mañana, debido a que están disponibles para reaccionar con los COV en cuanto se presenten por el aumento de las emisiones relacionadas con la actividad humana.

Anteriormente se pensaba que el ácido nítrico (HNO₃) era un depósito permanente de NO_x. Sin embargo, el HNO₃ sobre la superficie puede reaccionar con NO para regenerar el NO₂, lo que aumenta el potencial de formación del O₃, debido a las emisiones de NO_x.

2.1.4 Relación de los Compuestos orgánicos volátiles y los óxidos de nitrógeno.

El nivel máximo de ozono que se puede alcanzar en una atmósfera contaminada depende no solamente de las concentraciones absolutas de COV y de los óxidos de nitrógeno, sino también de su relación. Por ejemplo, en áreas rurales la producción de ozono generalmente está limitada por la producción de óxidos de nitrógeno cuando la relación de COV/NO_x es mayor a 10/1; cuando la relación de COV/NO_x está entre 4/1 y 10/1, se dice que está limitado por COV y las condiciones son favorables para la producción de ozono (NARSTO, 2000).

En la tropósfera contaminada la producción de ozono ocurre por la oxidación de los COV y CO iniciada por radicales libres en presencia de NO_x (NO + NO₂) y radiación solar (UV). La siguiente secuencia muestra de manera simple el proceso:



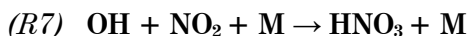
El proceso se puede resumir en:



Donde RH representa un hidrocarburo genérico, R• simboliza a los radicales orgánicos y M puede ser N₂ u O₂. En la secuencia se puede ver que existe un consumo de COV, mientras que los radicales OH/HO₂ y los NOx actúan como catalizadores. El ciclo concluye cuando se remueven los catalizadores, lo cual puede ocurrir por la combinación del radical hidropéroxido y formar peróxidos (R6) o de la reacción del radical hidroxilo con NO₂ y formar ácido nítrico (R7).



ó



En términos generales la formación de ozono puede estar limitada por los COV o los NOx. La existencia de estos dos regímenes puede entenderse en términos de las fuentes relativas de OH y NOx (Figura 2.4). Cuando la fuente de OH es mayor que la fuente de NOx el producto final está dominado por la formación de peróxido (línea azul en la Figura 2.3). Bajo estas condiciones la formación de peróxido de hidrógeno H₂O₂ es mucho mayor que la formación de ácido nítrico HNO₃, la concentración de NOx es baja y como resultado la velocidad de producción está limitada por NOx. Esto significa que la concentración de O₃ se reduce de manera efectiva disminuyendo la emisión/concentración de NOx en lugar de los COV. Cuando la fuente de OH es menor que la fuente de NOx, el producto predominante es HNO₃. La formación de este compuesto es mayor que la de H₂O₂, el NOx es relativamente abundante y la producción de O₃ está limitada por COV, por lo que para reducir la concentración de O₃, es más efectivo reducir la emisión/concentración de COV. Entre estos extremos existe una región en donde la producción de O₃ es igualmente sensible a los COV y a los NOx (NARSTO, 2000).

Por lo anterior y derivado de los avances de las estrategias para reducir la contaminación y continuar con una reducción efectiva en los niveles de ozono y de las partículas secundarias, es necesario caracterizar los eventos fotoquímicos asociados a las altas concentraciones de ozono, cuantificar las especies involucradas y determinar su reactividad en términos de producción de ozono. Para ello se requiere contar con información que permita conocer el comportamiento y la composición de los precursores del ozono, por lo que es importante la instrumentación de un programa para el monitoreo continuo de estos contaminantes.

En estudios recientes realizados en la Ciudad de México y su área metropolitana con modelos de transporte químico y análisis de mediciones indicaron que la producción de O₃

en la CMAM es limitada por COV en el área urbana (Lei et al., 2007, 2008; Tie et al., 2007; Zhang & Dubey, 2009; Song et al., 2010). Esto se confirmó con las mediciones de peróxido de hidrógeno, que es el producto principal de los radicales como termino, bajo condiciones limitadas por NO_x, que se encontró que eran insignificantes en la CMAM (Sheehy et al., 2010; Volkamer et al., 2010).

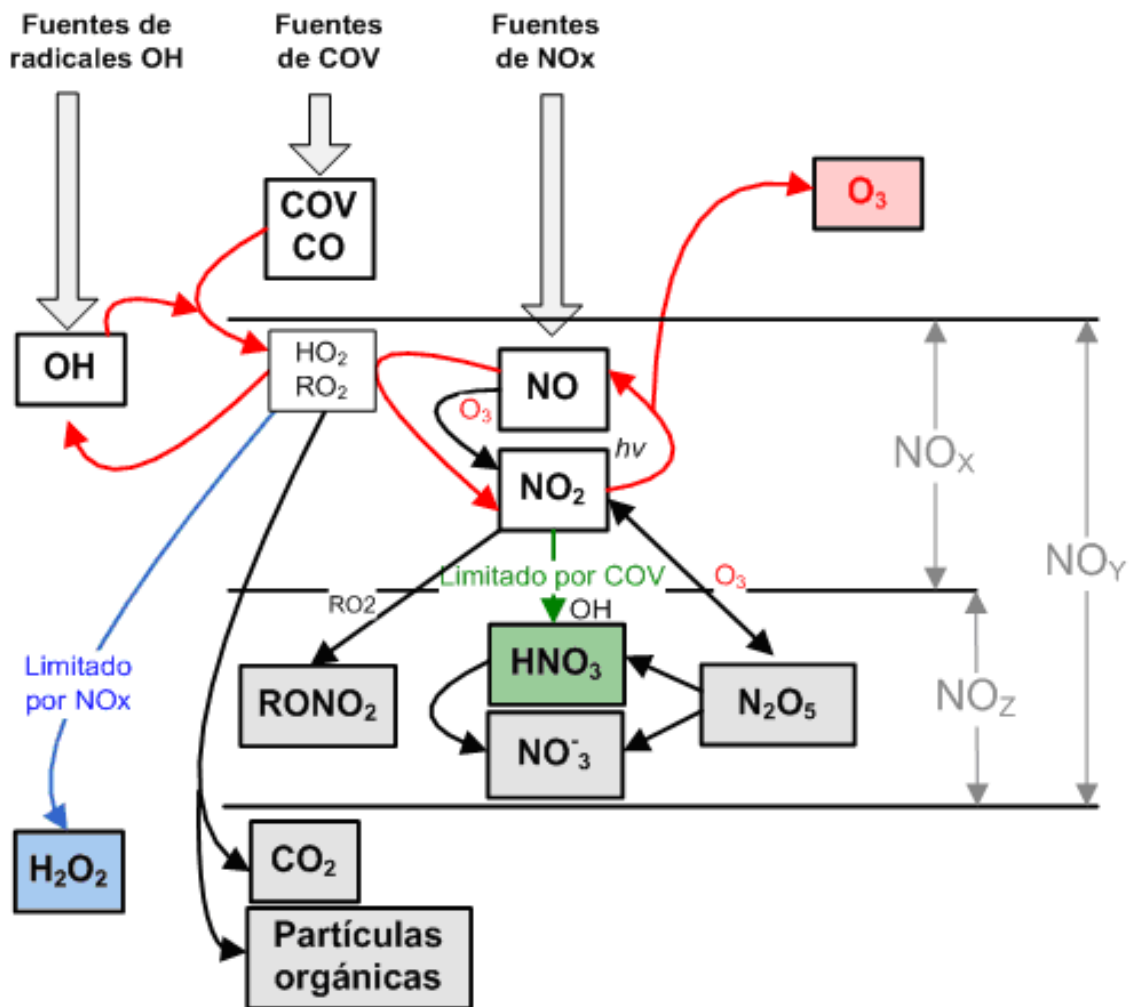


Figura 2.4. Rutas fotoquímicas involucradas en la producción de ozono (línea roja) y pasos de terminación que dominan bajo el régimen limitado por NO_x (línea azul) o limitado por COV (línea verde). Fuente: adaptado de "An assessment of Tropospheric Ozone Pollution" y tomado de <http://www.aire.cdmx.gob.mx/descargas/noticias/que-es-ozono/que-es-ozono.pdf>

2.1.5 Reactividad.

La reactividad atmosférica de los COV con respecto a la formación de ozono es un fenómeno complejo. La reactividad de las especies orgánicas no solo depende de la tasa de reacción y de la reactividad de sus productos de foto-oxidación, sino también de aspectos químicos y físicos de la atmósfera en la cual estos son emitidos, como también la relación COV/NO_x, temperatura y la intensidad de la radiación solar (Lurmann y Main, 1992).

Una vez que los COV son emitidos, se descomponen químicamente en radicales libres. Hay seis procesos principales por los que los COV se descomponen: La fotólisis y reacción con OH, HO₂, O•, NO₃, y O₃. Durante el día están presentes los OH y O, los cuales requieren de la fotólisis para su producción. El NO₃ está presente únicamente por las noches, debido a que durante el día su fotólisis es muy rápida. El O₃ y HO₂ pueden estar presentes durante la noche y el día.

Los COV emitidos en un aire urbano incluyen principalmente: alcanos, alquenos, alquinos, aldehídos, cetonas, alcoholes, aromáticos y terpenos. De estos ocho grupos su descomposición se da de diferentes formas: La fotólisis descompone aldehídos y cetonas; el OH descompone los ocho grupos durante el día; El HO₂, descompone aldehídos durante el día y la noche; el O• descompone alquenos y terpenos durante el día; el NO₃ descompone alcanos, alquenos, aldehídos, aromáticos y terpenos durante la noche; por último, el O₃ descompone alquenos y terpenos durante el día y la noche (Jacobson, 2012). En la siguiente tabla se resume.

COV emitidos en aire urbano	Descomposición en la atmósfera
Alcanos	OH, NO ₃
Alquenos	OH, O•, NO ₃ , O ₃
Alquinos	OH
Aldehídos	Fotólisis, OH, HO ₂ , NO ₃
Cetonas	Fotólisis, OH
Alcoholes	OH
Aromáticos	OH, NO ₃
Terpenos	OH, O•, NO ₃ , O ₃

Los compuestos orgánicos volátiles reaccionan a diferentes tasas y con mecanismos de reacción diferentes debido a la diferencia en su estructura y composición química. Por lo tanto, el potencial de formación de ozono difiere significativamente en las diferentes especies. El uso de la escala de máxima reactividad incremental (MIR) proporciona otra manera para estimar la abundancia de las especies de COV en forma estandarizada. Sin embargo, el MIR fue obtenido en condiciones específicas para la Ciudad de Los Ángeles

(Estados Unidos), por lo que su interacción en otras ciudades, con otro tipo de condiciones debe tomarse con cuidado y no se pueden realizar conclusiones absolutas. La reactividad incremental permite el análisis del efecto de cambio de la concentración/abundancia de un COV en la formación de ozono. La escala de máxima reactividad incremental (MIR) desarrollada por Carter (1991) se utiliza para caracterizar la reactividad de las muestras de COV. La escala MIR proporciona una estimación de los moles de ozono formados por molécula de carbón en cada especie orgánica. La formación de ozono que se estima por esta escala se utiliza de forma relativa y no absoluta.

En ciudades con alta contaminación atmosférica es importante examinar la distribución de los COV en términos de su reactividad con el radical hidroxilo (OH), el cual representa la contribución de cada especie de COV a la tasa de pérdida de OH, que está relacionada con la tasa de formación del radical peroxi, el cual, frecuentemente limita la formación de ozono (E. Velasco et al, 2007). La cantidad de ozono producido por un determinado hidrocarburo depende de su mecanismo de oxidación, su abundancia y las concentraciones de NO_x (Carter, 1994).

En la CMAM, se realizaron dos grandes campañas internacionales de monitoreo coordinadas por el Programa Integral sobre Contaminación del Aire Urbano, Regional y Global del Instituto Tecnológico de Massachusetts (MIT), auspiciada por la Comisión Ambiental Metropolitana del Valle de México (CAM) y la Fundación Nacional de Ciencia (de los Estados Unidos). La primera MCMA-2003 (Ciudad de México y su área Metropolitana, MCMA por sus siglas en inglés) que proporcionó información sobre las mediciones de oxidantes precursores del O₃ y de productos fotoquímicos intermedios, así como de datos meteorológicos y de emisiones (Molina et al., 2007) y la segunda campaña MILAGRO-2006 (Megacity Initiative: Local and Global Research Observations) enfocada en caracterizar la exportación de contaminantes atmosféricos generados en megaciudades, así se caracterizaron las fuentes, concentraciones, transporte y procesos de transformación de los contaminantes emitidos a la atmósfera y para evaluar los impactos regionales y globales de estas emisiones. Algunos de los resultados obtenidos con importancia para este estudio, se determinaron por medio de mediciones y de modelos las concentraciones de los radicales OH y HO₂, encontrando una menor concentración en las primeras horas de la mañana, lo cual se debe a las altas concentraciones de NO_x, que a su vez reduce las concentraciones de ambos radicales a través de las reacciones OH + NO₂ y HO₂ + NO (Shirley et al., 2006; Mao et al., 2009; Dusanter et al., 2009). También se observó una gran producción de radicales a través de la fotólisis de HONO (35%), de HCHO (24%), de la reacción O₃-alquenos (19%) y de la fotólisis de dicarbonílicos como el glioxal (8%); ya que se encontraron altas concentraciones de estas especies (Dusanter et al., 2009; Lei et al., 2009; Volkamer et al., 2010). También se determinó la tasa instantánea de producción del O₃ a través de los radicales HO₂, que pueden dar una idea de los procesos químicos que producen el O₃, encontraron que durante la mañana los valores alcanzaban 120 ppb/hr, que son más altos que los reportados en otras áreas urbanas (Kleinman et al., 2005; Mao et al.,

2010; Sheehy et al., 2010). Los valores que se identificaron en la producción de la tasa del O_3 por todos los mecanismos (HO_2 , RO_2 , etc.) fueron de aproximadamente 50 ppb/hr en las zonas altas de las montañas que se encuentran en la CMAM, estos valores son los más altos observados en cualquier parte del mundo y son consistentes con la alta reactividad de los COV observada en la CMAM comparada con otras ciudades (Shirley et al., 2006; Mao et al., 2010; Wood et al., 2009; Sheehy et al., 2010).

La reactividad de un gas es la capacidad de formación potencial de ozono, debido a su tasa de emisión y los NO_x presentes. Por ejemplo, la emisión de 1 kg de formaldehído puede formar el doble de ozono que la emisión de 1 kg de etano en condiciones típicas de una zona urbana. Por lo tanto, si se conoce la reactividad y la tasa de emisión de cierto COV, se puede priorizar a cuál de las especies deben enfocarse las primeras estrategias de control en un área urbana (Jacobson, 2012).

2.2 Monitoreo de precursores de ozono en el mundo

El monitoreo sistemático de los precursores de ozono, específicamente de COV, es muy limitado en casi todo el mundo, debido en gran parte a las dificultades asociadas al muestreo, el análisis de especiación, el costo de mantenimiento y operación de los equipos de monitoreo, así como el contar con personal altamente capacitado para el análisis y la validación de datos (Demerjian 2000; Gros et al. 2007). Además, este tipo de monitoreo está enfocado principalmente a las ciudades con problemas de contaminación por ozono u otros contaminantes fotoquímicos (40 CFR Part 58 Appendix D; US-EPA 1994, EC 2014).

Japón se encuentra entre los países donde el monitoreo de COV tiene un amplio antecedente, ya que desde 1976 cuenta con estaciones que miden los hidrocarburos no metano (HCNM) como concentración total (Wakamatsu et al. 1996). El Reino Unido cuenta con una red de COV que comprende un sistema manual para el monitoreo de benceno y 1-3 butadieno, y un sistema automático que mide, además de los compuestos anteriores, 29 compuestos precursores del ozono. Este último comenzó su operación en 1991, en 1995 el número de sitios se incrementó a 13 estaciones que median 26 especies, las cuales se encontraban ubicadas en zonas rurales, urbanas e industriales. A través de los años el número de sitios se fue reduciendo, y actualmente solo cuentan con cuatro sitios que dan seguimiento a la especiación de los COV utilizando equipos automáticos (UK-Air 2016; Dernie and Dumitrean 2013).

Los países que conforman la Comunidad Europea, siguen las directrices señaladas en el Anexo X de la Directiva 2008/50/CE del Parlamento Europeo y del Consejo del 21 de mayo de 2008, relativa a “La calidad del aire ambiente y una atmósfera más limpia en Europa”, con respecto a la medición de los precursores del ozono, cuyos objetivos son: 1) Analizar la evolución de los precursores de ozono; 2) Comprobar la eficacia de las estrategias en la

reducción de emisiones y la coherencia con los inventarios de emisiones; 3) Contribuir a establecer conexiones entre las fuentes de emisiones y las concentraciones de los contaminantes observados, 4) Reforzar los conocimientos sobre la formación de ozono y los procesos de dispersión de sus precursores; y 5) Aplicar modelos fotoquímicos. Entre las sustancias precursoras que deben medirse están los óxidos de nitrógeno (NO y NO₂) y 30 compuestos orgánicos volátiles (COV). El monitoreo debe realizarse en zonas urbanas o suburbanas.

En el estudio realizado por la Organización Mundial Meteorológica (WMO), “Impactos de las mega ciudades en la contaminación del aire y el clima”, se encuentra un resumen del monitoreo del aire en ciudades con problemas de contaminación en África, Asia, América y Europa, y se encontró que en algunos países se han realizado campañas de monitoreo de COV (WMO/IGAC 2012), los cuales solo cuentan con campañas de corto o largo plazo para caracterizar los compuestos orgánicos volátiles en sus ciudades y su relación con la formación del ozono o la toxicidad de los compuestos encontrados.

En Canadá, la Red de Vigilancia Nacional de Contaminación del Aire (NAPS, por sus siglas en inglés), comenzó la medición rutinaria de los COV en sitios seleccionados del país en 1989 (Demerjian 2000). En 1992 se creó un programa llamado “Múltiples enfoques de NO_x/COV”, con la finalidad de establecer acciones con base científica para eliminar las excedencias al valor límite de la norma de 63 ppb del promedio de 8 h de ozono troposférico (EC 2016). Los resultados del programa se encuentran en ocho volúmenes de evaluación científica, entre ellos se elaboró la guía de implementación del monitoreo para ozono y sus precursores, la cual identificó las necesidades de monitoreo en Canadá y evaluó la situación del monitoreo desde una perspectiva nacional. Así mismo se establecieron las directrices mínimas para el monitoreo, el reporte de los datos y las recomendaciones para mejorar el sistema en el futuro (Olivotto and Bottenheim 1998; Environmental Canada 1999; Demerjian 2000).

Estados Unidos en 1990 elaboró las enmiendas a la Ley de Aire Limpio (“Clean Air Act Amendments”) y en 1993 se modificó, en la cual se establecen los criterios de las estaciones de monitoreo para evaluar la contaminación fotoquímica, denominadas PAMS (“Photochemical Assessment Monitoring Stations”). La instrumentación de estaciones PAMS se refiere a las ciudades con problemas de contaminación por ozono y que no cumplen con el valor de la norma de calidad del aire establecida en 2008 de 0.075 ppm del promedio de 8 h (National Ambient Air Quality Standard –NAAQS–). El objetivo de este programa es contar con una base de datos completa sobre el ozono y sus precursores, a fin de proporcionar información necesaria para el desarrollo de estrategias de control y su evaluación, seguimiento de las emisiones, análisis de tendencias, exposición a contaminantes fotoquímicos y evaluación de los modelos de calidad del aire. La Agencia de Protección del Ambiente de Estados Unidos (US-EPA), comenzó este programa en febrero

de 1993 y actualmente cuentan con 23 sitios PAMS que están operando en áreas metropolitanas (40 CFR 58 Appendix D; US-EPA 1994; Demerjian 2000; US-EPA 2014a).

Únicamente los países que han establecido criterios para estaciones de evaluación del ozono y sus precursores son Estados Unidos y Canadá. Los criterios de diseño para la red PAMS de la US-EPA son diferentes a cualquier otra red debido a que cada sitio cumple con objetivos específicos. La red PAMS cuenta con cuatro tipos de sitios que se ubican en la trayectoria de los vientos dominantes, y su relación con la zona alejada de las emisiones de precursores, el centro de las emisiones máximas de precursores, el área de mayor impacto del ozono y el transporte del contaminante hacia otras regiones (US-EPA 1994; Demerjian 2000). Por otro lado, los criterios para el diseño de la red en Canadá tienen un contexto más amplio, ya que incluye características que no se consideran en las demás redes de monitoreo atmosférico y se clasifican en nueve tipos de sitios relacionados con: la evaluación de las estrategias de control en las zonas urbanas; la verificación de las emisiones en las regiones con grandes fuentes de precursores; el transporte de corto alcance donde se presentan los máximos de ozono; el transporte de largo alcance en la trayectoria de la dispersión del ozono; la influencia transfronteriza para evaluar los flujos de contaminantes; los efectos en la agricultura; los efectos forestales; el impacto en la salud humana; la concentración de fondo en regiones prístinas, y las regiones relevantes localizadas en lugares que puedan estar influenciados por las emisiones de corto o largo alcance de las fuentes antropogénicas (Demerjian 2000; CCME 2003).

En Latinoamérica se encontró que desde 1997 la Ciudad de Santiago de Chile cuenta con monitoreo continuo de HCNM. En dicha ciudad se inició el monitoreo con ocho estaciones, aunque históricamente se tiene información de 10 sitios (Seguel et al. 2012). Sin embargo, para 2014 solo se encontró información en dos estaciones y no se encontró información sobre la selección de estos sitios (SINCA 2014).

En lo que respecta a la Ciudad de México, desde los años 80's se han realizado varias campañas de monitoreo sobre compuestos orgánicos volátiles, los cuales han servido para conocer la composición, patrones de emisión, distribución espacial, reactividad y patrones diurnos, toxicidad, grupos más reactivos, los estudios que se generaron han aportado información para caracterizar la composición y la química de la Ciudad de México. Esta información ha mejorado significativamente el conocimiento científico que los tomadores de decisiones requieren para proponer estrategias de control efectivas. Bravo et al. 1988; LAN/IMP 1994; IMP 1998; Ruiz et al. 1996; Edgerton et al. 1999; Arriaga et al. 1997; Bravo et al. 2002; Bueno et al. 2004; Garcia et al., 2006; Arriaga et al. 2004; Zavala et al., 2006; Molina et al., 2007; Velasco et al. 2007; Volkamer et al., 2007; Velasco et al., 2008; Fortner et al., 2009; Karl et al., 2009; Lei et al., 2009; Sosa et al. 2009; de Gouw et al., 2009; Velasco et al., 2009; Apel et al. 2010; Molina et al., 2010, Garzon et al., 2015). Sin embargo, como se observó en los resultados de estos estudios la atmósfera es dinámica y cambia continuamente, por lo que es necesario contar con una red de monitoreo continuo que

permita caracterizar la formación de ozono considerando los factores que influyen en su producción y aportar información que permita desarrollar estudios que propongan políticas y programas eficaces para la prevención, minimización y control de la contaminación atmosférica y mejorar la calidad del aire en la ciudad. Por lo anterior, contar con una red de precursores de ozono en la Ciudad de México, con base en la metodología propuesta por la US-EPA (1994) para el establecimiento del programa de evaluación fotoquímica (PAMS) y con la infraestructura existente en el Sistema de Monitoreo Atmosférico de la Ciudad de México (SIMAT), permitirá responder a dos prioridades: 1) conservar el costo financiero de mantenimiento y operación dentro de los límites permitidos por la administración pública, y 2) obtener la máxima información útil posible para la toma de decisiones correctas.

3

Método

3.1 Diseño de la red

3.1.1 Definición de los objetivos de monitoreo

El diseño de cualquier programa de monitoreo depende fundamentalmente de los objetivos específicos de monitoreo que persigue la gestión de la calidad del aire en el área de interés. Es necesario definir el problema que se pretende resolver, así como los posibles resultados esperados. La definición de estos objetivos determinará el diseño de la red y asegurarán la optimización de los recursos destinados al monitoreo.

La primera fase es definir los objetivos de monitoreo, para la red de monitoreo de compuestos reactivos precursores de ozono.

3.1.2 Diseño de la red de monitoreo de compuestos precursores de ozono

En términos generales, el establecer las bases para el diseño de una red para el monitoreo de los compuestos precursores del ozono debe considerar la instalación de sitios representativos capaces de caracterizar el impacto de las áreas de emisión de sus precursores, bajo condiciones del viento dominante durante eventos de altas concentraciones de ozono. Los sitios deben proporcionar información sobre el proceso fotoquímico de formación del ozono, así como de su transporte y el de sus precursores. Es importante mencionar que los criterios para seleccionar los sitios de una red de monitoreo de precursores del ozono, son diferentes a los que se utilizan en el diseño y establecimiento de sitios convencionales para el monitoreo de contaminantes criterio, ya que en esta red cada sitio cumple una función particular y está orientado a generar información con un propósito específico y diferente.

La metodología para la selección de los sitios de monitoreo que conformaron la red, se realizó aplicando las recomendaciones de la Agencia de Protección del Ambiente de los Estados Unidos (U. S. EPA, por sus siglas en inglés), descritas dentro del documento “Photochemical Assessment Monitoring Stations Implementation Manual” (USEPA, 1993).

La selección de los sitios ha sido la tarea más importante del diseño de la red y resultó en la ubicación más representativa para evaluar el propósito del sitio. Es importante mencionar que para reducir los costos de instalación de nuevos sitios de monitoreo en el caso de la Ciudad de México se consideró la actual infraestructura de las estaciones de monitoreo y a partir de la aplicación de esta metodología se seleccionaron los sitios idóneos que cumplieron con los criterios debidos.

De acuerdo a la US-EPA (1994) la configuración de la red debe considerar cuatro tipos de sitios de monitoreo:

Tipo 1: Sitio para la caracterización del ozono y sus precursores viento arriba como concentraciones de fondo. Este sitio permite conocer la concentración de fondo y de transporte del ozono y sus precursores. Debe localizarse viento arriba del área donde se encuentran la mayor cantidad de las fuentes de emisión de los precursores del O₃ con respecto a la dirección dominante de los vientos diurnos.

Tipo 2: Sitio para la evaluación del impacto de las emisiones máximas de precursores. Tiene el objetivo de evaluar la magnitud y tipo de emisiones de los precursores en el área donde se espera se registren los niveles más altos de concentración de los precursores a partir de la zona donde se concentran la mayor cantidad de las fuentes de emisión y que son representativas de la ciudad. Este tipo de sitio es recomendable también para el monitoreo de los contaminantes tóxicos. Se recomienda su ubicación en zonas viento abajo del área de máxima emisión de precursores, cerca de las áreas céntricas y de negocios de la ciudad o en zonas que presenten la mezcla de las emisiones de los precursores.

Tipo 3: Sitio para la evaluación de la concentración máxima de ozono. El objetivo es detectar las concentraciones máximas de ozono que se registran viento abajo de las zonas de máxima emisión de precursores. Su ubicación debe ser a una distancia de 15 a 45 km de la zona con mayor cantidad de fuentes de emisión de precursores del O₃, cerca del límite de la zona urbana.

Tipo 4: Sitio para el monitoreo de emisiones viento abajo. Estos sitios se instalan para caracterizar el transporte del ozono y de sus precursores viento abajo, que permitan

identificar aquellas áreas remotas que pudieran experimentar el impacto del transporte del ozono. Debe ubicarse viento abajo de la dirección vespertina dominante del área de máxima emisión de precursores.

3.1.3 Descripción del proceso de selección de los sitios de monitoreo

En esta sección se considera una secuencia de cinco pasos para el establecimiento de las bases para la localización de sitios de la red de monitoreo de precursores de ozono.

PASO 1. Análisis de calidad del aire. El objetivo de este paso es evaluar si el área de estudio requiere la instalación de una red para precursores de ozono, es necesario analizar el estado de la calidad del aire a partir de los datos de contaminantes como ozono, óxidos de nitrógeno (NO_x), dióxido de nitrógeno (NO₂) y monóxido de carbono (CO). Para ello, se obtiene el comportamiento diario y la distribución espacial de las concentraciones de estos contaminantes en el área de estudio, determinado por la temporada del año en la que el ozono presenta los niveles más altos de concentración. Este primer análisis permite también evaluar el problema con base en, el valor límite de concentración del ozono propuesto para la protección de la salud de los habitantes del área de estudio.

PASO 2. Identificar la dirección del viento dominante. El objetivo de este paso es identificar la dirección del viento dominante del área de estudio. En este caso es necesario generar rosas de viento considerando el promedio vectorial de todas las estaciones meteorológicas del área de estudio y del periodo de tiempo a analizar. El proceso se debe realizar en dos espacios temporales: 1) la época del año en que se registran las concentraciones máximas de ozono; 2) considerar dos momentos con base en el comportamiento diario de calidad del aire: el primero en las horas en que se presenta el intervalo máximo de la concentración de los precursores de ozono y el segundo en las horas donde se alcanzan las concentraciones máximas de ozono hasta la hora de su dispersión. De estas rosas de viento es importante obtener el vector resultante con el que se determinará el viento dominante.

PASO 3. Determinar el centroide de las emisiones. El objetivo de este paso es identificar la zona donde podrían encontrarse las máximas emisiones de los precursores de ozono, es decir, ubicar el centroide de las emisiones del área de estudio, para ello se requiere la información del inventario de emisiones de precursores del ozono (NO_x, CO y COV), y la distribución espacial de las fuentes de emisión. En este caso, las emisiones de los tres contaminantes se sumaron y se clasificaron en 5 categorías y de ahí se seleccionaron las que eran mayores a 300 ton/año y de acuerdo a su distribución espacial dentro de la malla, solo se utilizan las celdas donde están localizadas estas categorías y a partir de estas celdas se hace el cálculo del centroide. El centroide se estima con métodos de estadística

geoespacial. Una opción es utilizar un sistema de información geográfica (GIS), considerando la información del inventario de emisiones de los precursores que se encuentra distribuidos en una malla regular de 1 km². De esta forma, se obtienen las coordenadas del centro de cada celda y se determinan las coordenadas “x”, “y” del centroide (\bar{X}_c, \bar{Y}_c) (ecuaciones E1 y E2).

$$\bar{X}_c = \frac{\sum x}{n} \quad (\text{E1})$$

$$\bar{Y}_c = \frac{\sum y}{n} \quad (\text{E2})$$

Dónde:

x = representa la coordenada x de la celda i .

y = representa la coordenada y de la celda i .

n = representa el número total de celdas utilizadas para el cálculo.

Otra opción para identificar el centroide de forma subjetiva, cuando no se cuenta con la información del inventario de emisiones, es a través de un mapa, delimitando el área donde se ubican las zonas industriales, vialidades con alta densidad vehicular, así como zonas de mayor concentración de la población como centros de negocios, zonas comerciales, principales oficinas de gobierno. El centroide se ubicaría viento abajo del vector dominante matutino, justo debajo de la conglomeración de las principales actividades de la ciudad (US-EPA 1994).

PASO 4. Selección de los sitios de monitoreo. En este paso se toman en cuenta los siguientes criterios fundamentales:

- El primero es el **análisis de sector**, que tiene como objetivo definir dentro del área de estudio el sector correspondiente a la dirección viento arriba o viento abajo de las emisiones máximas de los precursores de ozono, para ello se utiliza el centroide de las emisiones de precursores determinado en el PASO 3 y las rosas de viento obtenidas en el PASO 2.

Con base en las rosas de viento e identificando la dirección del viento dominante matutino, se trazan dos líneas imaginarias con un ángulo aproximado de 45° a partir del centroide

en paralelo a la dirección dominante del viento y se determina el sector viento arriba. Posteriormente a partir del centroide y con la información del viento dominante para el periodo de dispersión del ozono (vespertino), se trazan dos líneas con un ángulo aproximado de 45° a partir del centroide en dirección viento abajo de los vientos dominantes y se asigna el sector viento abajo (Figura 3.1). A partir de esta sectorización se determina la zona en donde cada uno de los sitios puede ser instalado, de acuerdo a los objetivos de cada uno y como se mencionó en la descripción de los Tipos de sitio.

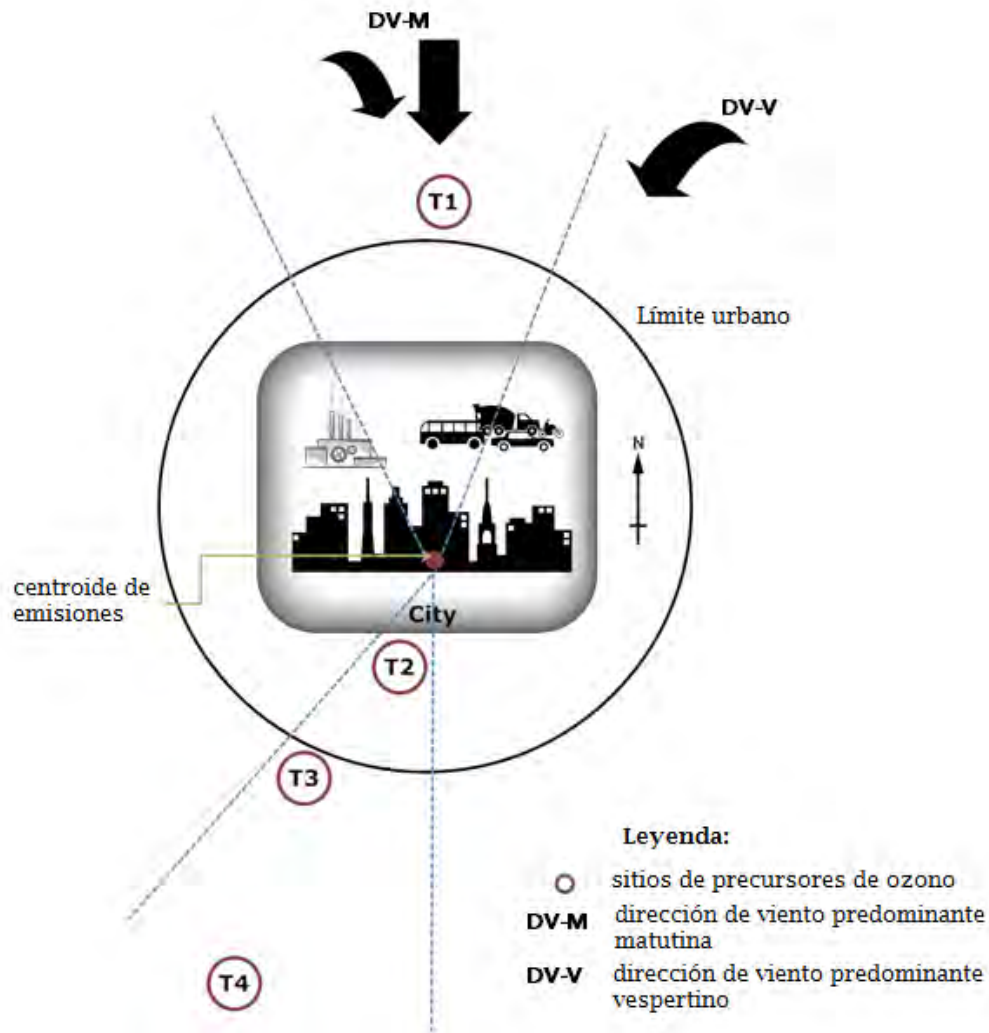


Figura 3.1. Diseño de la red y selección de sitios

El segundo criterio es la **distancia**, que tiene como objetivo ubicar los sitios de monitoreo a una separación adecuada entre ellos para obtener muestras representativas de las

concentraciones de los precursores de acuerdo a su escala espacial y a los objetivos del monitoreo; su distribución debe abarcar la mayor parte del área de estudio. Para determinar la distancia entre los sitios de monitoreo se debe representar en un mapa la localización de los sitios probables, a partir de esto se debe marcar el radio de escala espacial de acuerdo al sitio: Tipo 1, 3 y 4 escala Urbana, Tipo 2 escala vecinal. Posteriormente, se debe elaborar una interpolación espacial con la información de calidad del aire de los sitios de monitoreo de ozono, con la cual se obtiene la concentración del área de representatividad de cada sitio.

Con lo anterior, se evalúa la representatividad de estos sitios a partir de los radios marcados en el mapa, verificando que no se presenten traslapes entre los sitios, y que al momento de comparar la concentración de la interpolación se descarte redundancia en las mediciones. La escala urbana caracteriza las condiciones en un orden de 4 a 50 km, y las mediciones en ésta representan la distribución de la concentración en un área metropolitana. Por otra parte, la escala vecinal representa condiciones en un orden de 0.5 a 4 km, donde sus mediciones representan la distribución de la mezcla de los contaminantes en una subregión urbana. El monitoreo en esta escala se utiliza para evaluar los impactos de exposición y trayectoria de las emisiones, así como provee de información sobre los contaminantes en zonas residenciales, de negocios y comerciales.

PASO 5. Evaluación del entorno físico. El entorno físico de una estación de monitoreo define la capacidad para el cumplimiento de los objetivos del monitoreo relacionados con la representatividad y cobertura espacial. Una estación donde el libre flujo de viento se encuentra impedido puede limitar significativamente su representatividad espacial. Por lo tanto, es importante definir previamente las condiciones del entorno físico de un sitio durante la fase del diseño. En este paso se evalúan el sitio a partir de la inspección física, que incluye entre otros aspectos: la distancia de la toma de muestra a obstáculos, la altura de la toma de muestra con respecto al piso, la distancia mínima a los árboles y la distancia a las vías de rodamiento vehicular (para esto se utiliza equipo de medición infrarrojo y mapas generados con SIG, incluyendo la información de las fuentes cercanas, uso de suelo, construcciones, etc. en una escala de 50 m y 100 m), así como identificación de fuentes de emisión relacionadas con los precursores del ozono (40 CFR 58 Appendix E; US-EPA 1978, 1997, 1998).

4.2.1 Datos

El desarrollo de la configuración de la red se realizó a mediados de 2010, por lo que la información que se utilizó fue la que se encontraba disponible en ese momento, y es la que

se describe a continuación, y que la aplicación de esta metodología en la Ciudad de México y su área metropolitana requirió de los siguientes datos:

- Datos sobre la distribución de fuentes y la emisión de precursores (NO_x y COV), los cuales se obtuvieron del Inventario de Emisiones de la Secretaría del Medio Ambiente del Gobierno de la Ciudad de México en su actualización 2008. El inventario contiene información de fuentes fijas, de área, móviles y biogénicas, por tipo de fuente y contaminante para celdas de 1 km², en unidades de ton/año (SMA-GDF 2010b).
- Datos de uso de suelo de la Ciudad de México obtenidos del Centro GEO para el año 2003, y del Estado de México que fueron obtenidos de la información de la Comisión Nacional para el Conocimiento y Uso de la Biodiversidad para el año 2000, es la única información disponible con la que se cuenta sobre uso de suelo (Centro GEO 2003; CONABIO 2010).
- Los datos de meteorología se obtuvieron de las estaciones del Sistema de Monitoreo Atmosférico de la Ciudad de México para los años de 2005 a 2009. La información meteorológica que se incluyó fue de las estaciones que contaban con al menos el 75% de datos anuales (DMA-SMA-GDF 2010a).
- Los datos de calidad del aire se obtuvieron de las bases de datos públicas del Sistema de Monitoreo Atmosférico para los años 2005 a 2009, de las estaciones que miden O₃, NO₂, NO_x y CO. Con esta información se obtuvieron los indicadores para evaluar el comportamiento diario y la época del año en la que se presentan los niveles máximos de concentración de ozono, se desarrollaron mapas de distribución espacial con los promedios máximos anuales de los datos horarios y estadística básica por sitios de monitoreo para todos los contaminantes evaluados. La distribución del monóxido de carbono se utilizó como un sustituto de la distribución de hidrocarburos (HC) de acuerdo con el trabajo realizado por Riveros et al. (1995), en donde llevaron a cabo mediciones continuas. Se puede asumir que algunos HC se emiten proporcionalmente a las emisiones de fuentes móviles de CO, como se muestra en la alta correlación entre ambas especies durante las primeras horas de la mañana (6:00 a 9:00 h) aunado a que durante este período la actividad fotoquímica es baja, así como la altura de la capa de mezcla, que no favorece la dispersión de los contaminantes. En el caso de ozono, se realizó un análisis de distribución de frecuencias para identificar aquellas estaciones en donde se registran las concentraciones máximas, además se identificaron los días en los que

se activó cualquiera de las fases del Programa de Contingencias Ambientales Atmosféricas por ozono y en cada uno de ellos se analizaron cuidadosamente las condiciones meteorológicas y de calidad del aire que motivaron la activación, lo anterior para reforzar la información de los vientos dominantes que determinan los sectores viento arriba y abajo con base en el centroide. A partir de este análisis se determina la necesidad de implementar una red de monitoreo para precursores de ozono (DMA-SMA-GDF 2010b).

- Se consideró la información del censo de población del año 2000 con la proyección de la base del Consejo Nacional de Población 2009 por área geo-estadística básica (AGEB), con la cual se calculó la densidad poblacional en los sitios candidatos para ubicar las estaciones de monitoreo (CONAPO 2009).
- Por último, la descripción fisiográfica de la Cuenca de México se obtuvo del Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática, con la cual se identificaron las principales sierras y cordilleras que rodean el área de estudio y que son importantes para el flujo de aire y la dispersión de los contaminantes (INEGI 2005).

4

Red de monitoreo de compuestos precursores del ozono

El programa de monitoreo continuo de los precursores de O₃ fue configurado adaptando la metodología propuesta por la Agencia de Protección al Ambiente de los Estados Unidos (US-EPA), y considerando la infraestructura actual del Sistema de Monitoreo Atmosférico de la Ciudad de México (SIMAT), es la primera red de este tipo en México y con este programa se fortalecerá la capacidad para evaluar la gestión de la calidad del aire, al proporcionar una nueva perspectiva de la composición química de la atmósfera de la Ciudad de México y su Área Metropolitana (CMAM). Se podrá contar con información de forma espacial y temporal de COV, lo que permitirá caracterizar e identificar las fuentes de emisión nuevas o ya existentes, y evaluar el potencial de formación de O₃ de las diferentes especies de COV.

4.1 Objetivos de Monitoreo.

El monitoreo de precursores del ozono, se orienta en la caracterización del problema de contaminación fotoquímica, los objetivos que se definieron se describen a continuación:

- I. Analizar la concentración y distribución de los precursores del ozono en la atmósfera de la Ciudad de México y su área metropolitana.
- II. Generar información que permita evaluar la tendencia de las especies reactivas involucradas en la producción de ozono.
- III. Proveer la información necesaria para el desarrollo, evaluación y redefinición de las estrategias de control para el ozono.
- IV. Proveer de insumos a los modelos de pronóstico de los contaminantes fotoquímicos.

V. Generar datos confiables que permitan evaluar y mejorar la predicción de los modelos de calidad del aire.

VI. Analizar la tendencia de la calidad del aire y caracterizar la naturaleza y el alcance del problema del ozono.

VII. Generar información que permita conocer los procesos que intervienen en la producción del ozono y otros contaminantes fotoquímicos.

4.2 Selección de los sitios de monitoreo

En esta sección se presentan los resultados del método que se desarrolló para la localización de sitios que conforman la red de evaluación fotoquímica del ozono.

4.2.2 Análisis de la calidad del aire

En primer lugar, como se describió en la sección anterior, es necesario identificar si el área de estudio presenta las características necesarias para implementar una red de monitoreo, enfocada a la medición de los precursores del ozono. Uno de los requisitos es que el área de estudio presente problemas graves de contaminación por ozono u otro contaminante fotoquímico. Una manera de conocer el nivel del problema es revisando el cumplimiento de los límites fijados por las Normas Oficiales Mexicanas (NOM) y de otras instituciones como la US-EPA o la Organización Mundial de la Salud (OMS), las cuales establecen los valores límite de concentración que puede alcanzar un contaminante en el aire sin que represente riesgo para la salud de la población.

En este estudio se utilizó la NOM-020-SSA1-1993, debido que hasta octubre de 2014 se modificó esta norma y en 2010 estaba vigente la que se describe aquí y que establece dos criterios: 0.110 ppm (110 ppb) promedio horario y 0.080 ppm (80 ppb) en el quinto máximo anual (Secretaría de Salud, 2002). Al analizar la información de la calidad del aire de 2005 a 2009 para ozono, se encontró que todas las estaciones que pertenecen al Sistema de Monitoreo Atmosférico de la Ciudad de México (SIMAT), localizadas en la CMAM, rebasan el valor del límite de una hora establecido en la NOM, la cual menciona que no debe rebasar el valor de 0.110 ppm, ninguna hora al año. Las estaciones ubicadas al sur de la ciudad son las que presentan el número de horas más altos y las mayores concentraciones. La estación Pedregal (PED) al suroeste de la ciudad, registró el mayor número de horas con 511, 428, 342, 291 y 287 para los años de 2005 a 2009, respectivamente (Tabla 4.1).

Tabla 4.1. Número de horas por arriba del valor límite de la NOM horaria para ozono de 110 ppb, en las estaciones del SIMAT, que miden ozono para el periodo de 2005 a 2009.

Año	NORTE							Centro			SUR						OESTE		ESTE				
	ACO	SAG	TLA	FAC	TAC	XAL	AZC	MER	LAG	IZT	PED	TPN	SUR	COY	TAX	TAH	PLA	CUA	CES	HAN	UIZ	MON	CHO
2005		103	115	206	288	108	290	261	271		511	DI	499	DI	123	328	365	356	150	185	357	111	
2006		40	105	118	152	42	172	167	114		428	284	314	366	62	53	178	254	80	DI	211	22	
2007	DI	38	92	144	160	50	143	121	110	DI	342	305	317	251	49	106	218	228	43		197	29	DI
2008	21	39	87	164	188	54	145	95	80	154	291	162	211	236	DI	130	187	93	45		149	19	DI
2009	DI	23	104	111	DI	46	162	78	81	169	287	DI	229	165	DI	137	169	DI	32		213	DI	41

DI- Datos insuficientes, esto es menos del 75% de información al año.

El segundo criterio de exposición aguda establecido por la NOM-020-SSA1-1993, indica que *“La concentración del promedio de ocho horas de ozono, como contaminante atmosférico, debe ser menor o igual a 80 ppb (0.080 ppm), tomado como el quinto máximo, en un periodo de un año”*. Al analizar este indicador en el periodo de 2005 a 2009, se observó que todas las estaciones del SIMAT exceden este valor (Tabla 4.2), y la estación PED es la que presenta los valores más altos durante los 5 años analizados.

Tabla 4.2. Valor del 5° máximo anual, del promedio de 8 horas para ozono, en las estaciones de SIMAT para el periodo de 2005 a 2009. Este indicador no debe rebasar el valor límite de 80 ppb.

Año	NORTE							Centro			SUR						OESTE		ESTE				
	ACO	SAG	TLA	FAC	TAC	XAL	AZC	MER	LAG	IZT	PED	TPN	SUR	COY	TAX	TAH	PLA	CUA	CES	HAN	UIZ	MON	CHO
2005		103	112	115	121	108	122	119	121		135	DI	126	DI	101	119	123	128	105	113	129	113	
2006		96	111	108	116	101	125	104	100		127	117	DI	123	92	95	110	118	99	DI	113	91	
2007	DI	93	104	112	103	95	113	99	92	DI	121	122	119	110	91	102	109	117	86		108	94	DI
2008	90	92	109	115	118	97	116	99	96	106	126	115	DI	118	DI	110	111	107	93		112	96	DI
2009	DI	84	104	105	DI	98	111	96	98	113	123	DI	114	107	DI	109	116	DI	85		114	DI	95

DI- Datos insuficientes, esto es menos del 75% de información al año.

Estos resultados muestran que la población que habita en la Ciudad de México y su Área Metropolitana se encuentra expuesta continuamente a concentraciones de riesgo para su salud, y que el ozono continúa siendo un problema de contaminación.

Continuando con el análisis de calidad del aire, es necesario conocer el comportamiento temporal y espacial de los contaminantes en el área de estudio, debido a que la contaminación del aire no se comporta de forma homogénea, y presenta diferentes

patrones a causa de los factores que influyen en su formación, dispersión y distribución tanto a lo largo de un día como a lo largo del año. Durante el día, los factores que influyen directamente son la intensidad del tránsito vehicular, la actividad industrial y de servicios, y los parámetros meteorológicos como el viento, radiación solar, temperatura, humedad, etc.

En los resultados del análisis temporal de forma horaria para el ozono y sus precursores, en este caso los óxidos de nitrógeno (NOx), monóxido de carbono (CO, ligado a las fuentes móviles), dióxido de nitrógeno (NO₂) y óxido nítrico (NO). Se observa en la Figura 4.1 como en las primeras horas del día se incrementa la concentración de los contaminantes primarios como los óxidos de nitrógeno y monóxido de carbono, muy ligados a las emisiones de las fuentes móviles, posteriormente los contaminantes secundarios como el dióxido de nitrógeno y el ozono hacen su aparición alcanzando el máximo en las primeras horas de la tarde, entre las 14:00 y las 16:00 h. Por la noche vuelve a incrementarse la concentración de los contaminantes relacionados con la circulación vehicular, pero el pico es menor debido al viento que aumenta su velocidad y que ayuda en la dispersión de los contaminantes.

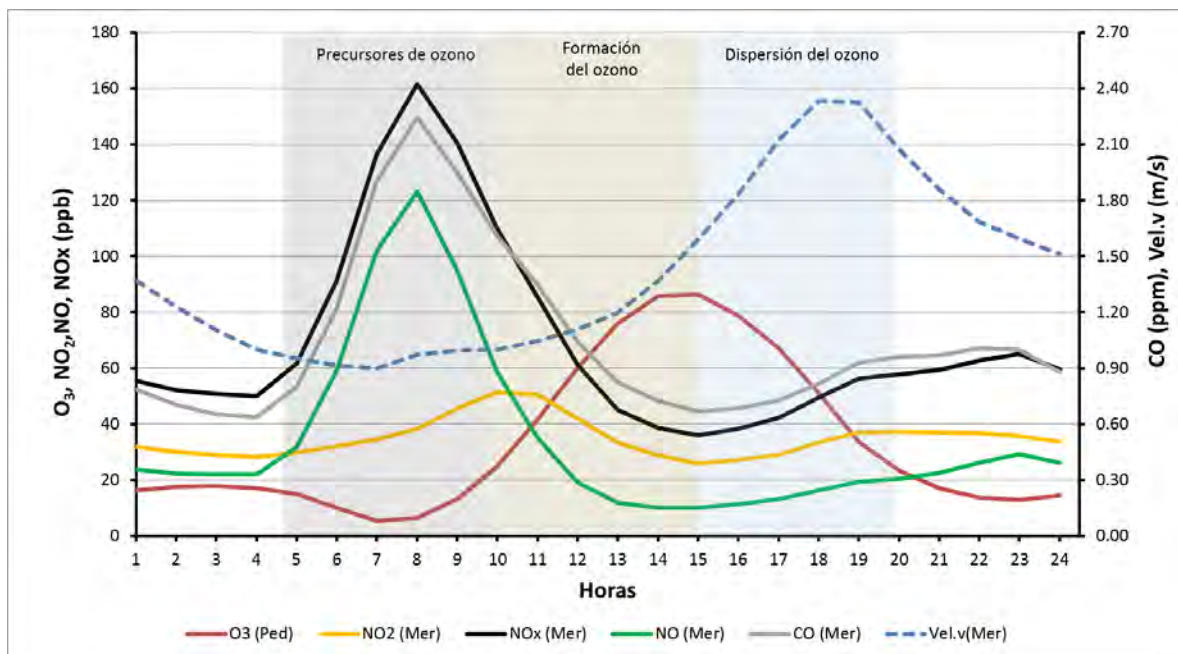


Figura 4.1. Comportamiento horario de los contaminantes

A lo largo del año, la variación de la contaminación depende principalmente de la meteorología. La época seca que abarca de noviembre hasta mayo. La época fría por las bajas temperaturas y la frecuencia de inversiones térmicas abarca de noviembre a febrero.

La seca y caliente comienza en marzo y termina en mayo, caracterizada por las altas temperaturas, mayor radiación solar y duración del día. La época de lluvias que va de junio a octubre se caracteriza por una atmósfera inestable que favorece la dilución y dispersión de la contaminación, con un incremento en la humedad que actúa como un mecanismo de limpieza en el aire, disminuyendo considerablemente la contaminación. Aunado a esto está el periodo vacacional de verano (julio y agosto) que también favorece la mejora de la calidad del aire al disminuir el tránsito vehicular (SMA-GDF, 2012).

Las concentraciones máximas y los episodios de ozono se registran normalmente en los meses cálidos de marzo a junio (Figura 4.2), que presentan un mayor incremento de radiación solar y presencia de sistemas de alta presión. Estos se caracterizan por los vientos ligeros, menor presencia de nubes, altas temperaturas, estabilidad de la atmósfera, condiciones favorables para la acumulación de los contaminantes y la formación de los contaminantes fotoquímicos como el ozono (Seinfeld, J., et al., 1992; Turco R.P., 2002).

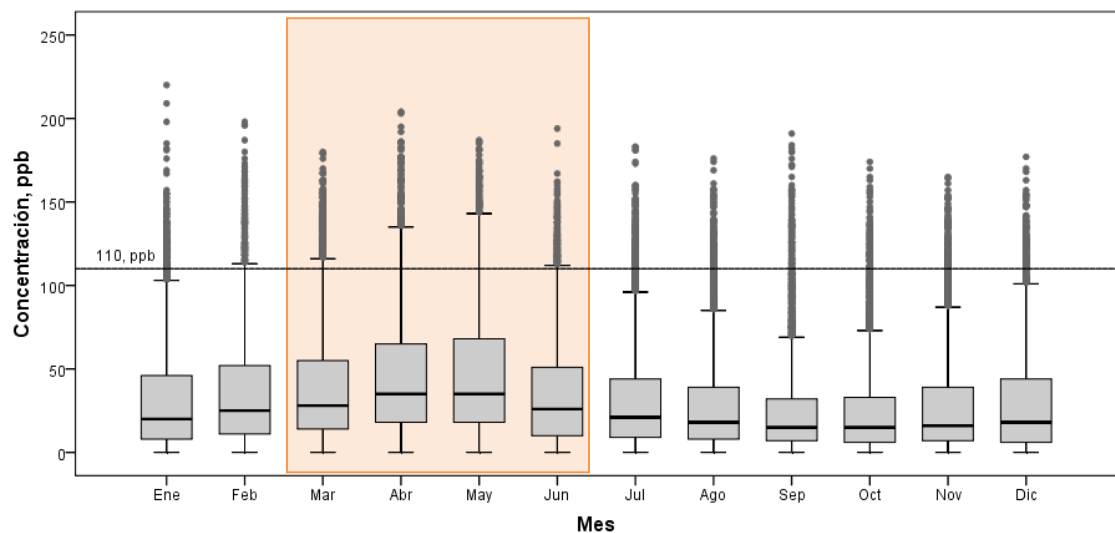


Figura 4.2. Distribución de la concentración de ozono en la estación Pedregal (PED), para el periodo 2005 - 2009.

Al realizar un análisis de la concentración máxima horaria, se encontró que los meses de abril y mayo presentan el mayor porcentaje de días con concentraciones mayores a 110 ppb y 165 ppb (Figura 4.3), lo cual confirma que los factores meteorológicos influyen directamente en las concentraciones de los contaminantes atmosféricos.

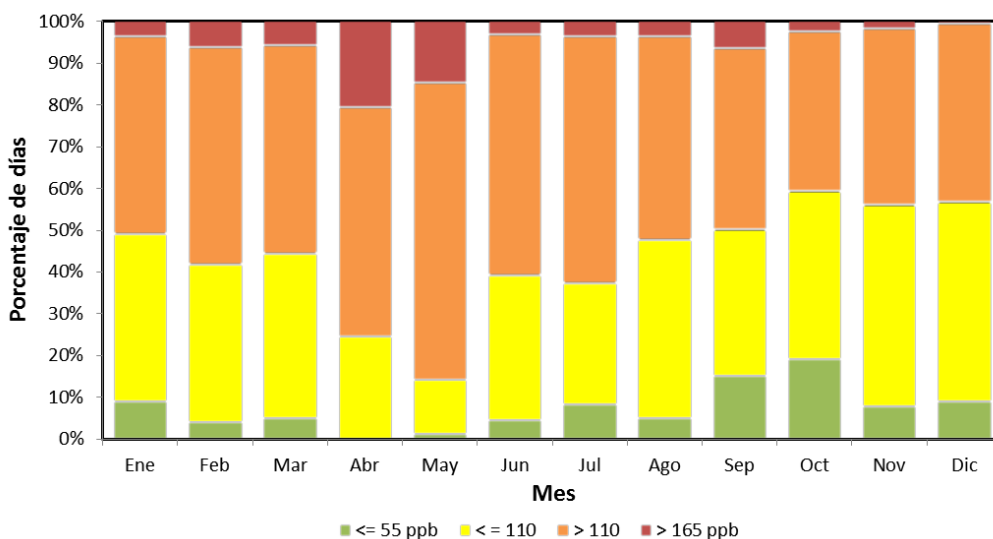


Figura 4.3. Porcentaje de días de acuerdo a los intervalos de concentración que delimitan las categorías del IMECA, para el periodo 2005 – 2009 en la CMAM

La Ciudad de México y su área metropolitana requieren de mayor información que permitan conocer los procesos que intervienen en la producción del ozono y otros contaminantes fotoquímicos, así como el desarrollo, evaluación y redefinición de las estrategias de control que reduzcan más las concentraciones del ozono.

En la CMAC se han realizado algunos estudios sobre la tendencia del ozono, los cuales se han enfocado en la comparación con Los Ángeles y la Ciudad de México (Jaimes et al., 2005); las predicciones espacio temporales (Huerta et al., 2004), en aplicar modelos estadísticos para valores extremos y tendencia en general (Huerta et al., 2007; Reyes et al., 2009; Jaimes et al., 2012; Sexto et al., 2013; Rodríguez et al., 2016), en todos los resultados coinciden en la presencia de un decremento en la tendencia de las concentraciones del O_3 a través del tiempo, sin embargo, no es suficiente para alcanzar los valores límite que se requieren para cumplir la NOM de salud o el de la OMS.

4.2.3 Establecer la dirección del viento dominante

En esta sección se realizó el análisis del viento, que permitió identificar la dirección del viento dominante, la cual es importante para la selección de los sitios y determinar los sectores de emisión. Esto es, el sector viento arriba y el sector viento abajo del área de influencia de las emisiones máximas de precursores.

Se generaron rosas de viento considerando los datos obtenidos de 2008 a 2009, y dos periodos temporales y se obtuvieron considerando todas las estaciones. El primero por

época del año seleccionando los meses en los cuales se registran las concentraciones más altas (marzo a junio). El segundo de acuerdo al perfil horario de la calidad del aire, considerando las horas donde se presentan las concentraciones más altas de los precursores del ozono (viento matutino: 6:00 a 10:00) y el período donde se alcanzan los valores de concentración más altos de ozono y comienza su dispersión (viento vespertino: 13:00 a 18:00).

En este estudio las rosas de viento se generaron considerando a todas las estaciones de monitoreo que contaban con suficiencia de información. Al realizar el análisis de los datos, se encontró que únicamente 2008 y 2009 tenían la información más confiable, debido al mantenimiento y calibración periódica de los instrumentos de medición que garantiza la calidad de los datos.

Las rosas de viento considerando las 17 estaciones que conforman la Red de Meteorología del SIMAT (REDMET), muestran que el viento dominante para la época de ozono y para el periodo matutino tiene una dirección mayoritariamente del N (norte) (Figura 4.4a). En cuanto al periodo de máxima concentración de ozono y su dispersión (vespertino), el viento tiene una dirección predominante del NNE (norte noreste) (Figura 4.4b).

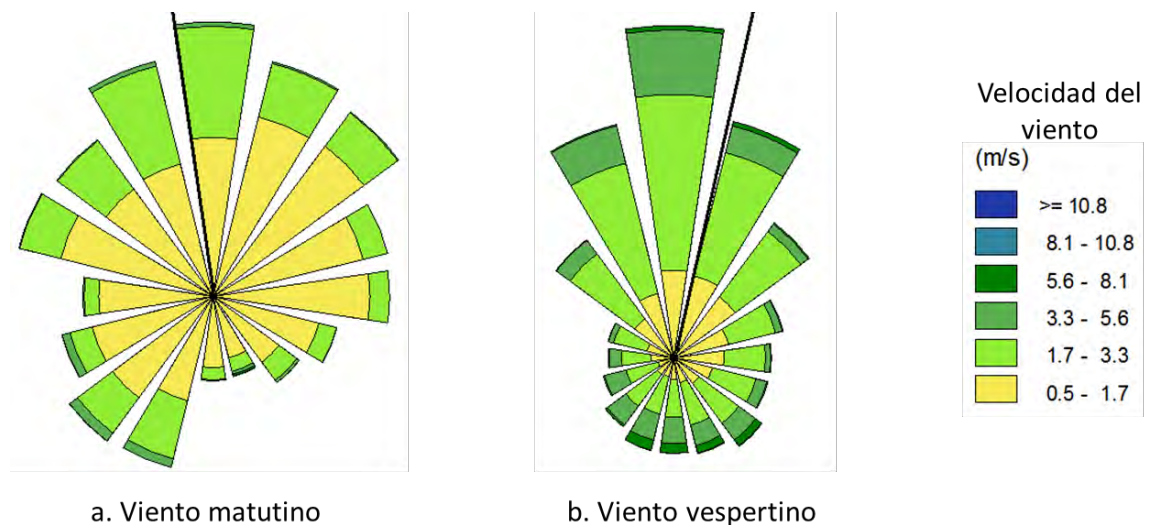


Figura 4.4. Rosas de viento considerando la información de las estaciones que conforman la REDMET, para la época de ozono (marzo-junio de 2008 a 2009).

4.2.4 Establecer el centroide de las emisiones

De acuerdo a las recomendaciones de la U. S. EPA fue necesario realizar la sectorización de la zona metropolitana para facilitar la búsqueda de los posibles sitios de monitoreo. Esta técnica propone establecer una referencia geográfica en el centro de la zona

metropolitana, o mejor aún, en el centroide de las emisiones de la región. A partir de este centro llamado centroide se definen sectores de 45° o más, de acuerdo a la rosa de vientos, con el propósito de localizar los sitios viento arriba y viento abajo en función de los vientos predominantes en la zona metropolitana. Se estimó el centroide, con métodos de estadística geoespacial, empleando la información del inventario de emisiones 2008, y la distribución de las fuentes de emisión (NOx y COV), en una malla con 2,225 celdas de 1 km² como se describe a continuación:

Utilizando la información del inventario de emisiones 2008, se generaron los mapas de emisión para NOx, CO y COV, considerando la malla de 1 km² por contaminante como se presenta en las Figuras 4.5, 4.6 y 4.7.

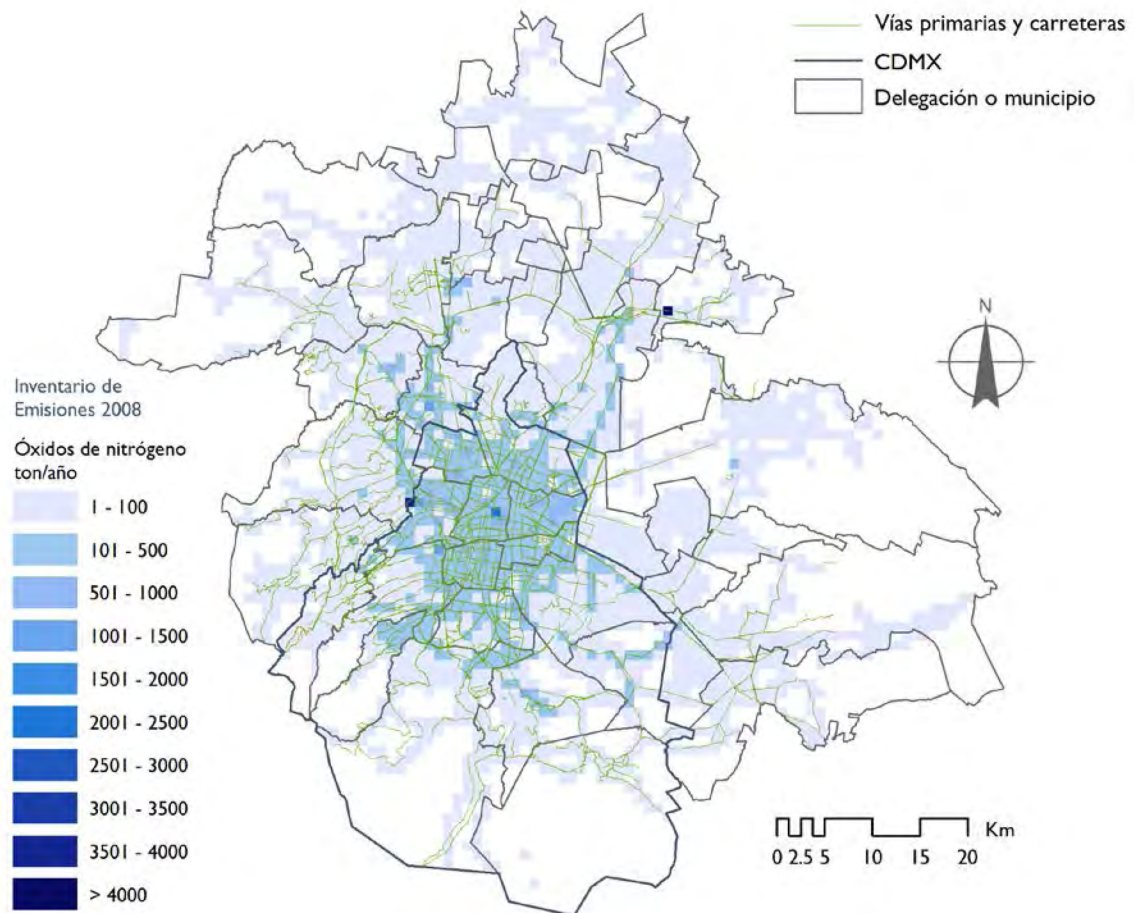


Figura 4.5. Distribución espacial de las emisiones anuales de óxidos de nitrógeno (NOx).

Los óxidos de nitrógeno (NOx) se generan en su mayoría por la combustión de las fuentes móviles (siendo el 82% del total de las emisiones del IE 2008); su distribución espacial y horaria varía de acuerdo a la actividad del parque vehicular, la mayor concentración se

localiza en la región urbana, siguiendo un patrón de distribución conforme a la red vial de la Ciudad. El 6% de los NOx estimados para la CMAM, se deben a la generación de la energía eléctrica, por ejemplo, en Acolman se observa una emisión considerable debido a esto.

El 99% del monóxido de carbono (CO) se produce por la quema de combustibles de las fuentes móviles. Por lo tanto, las emisiones de CO al igual que las de NOx se concentran principalmente a lo largo de calles y avenidas relacionadas directamente con las fuentes móviles. La mayor cantidad de emisiones se identifica en la región central de la Ciudad de México.

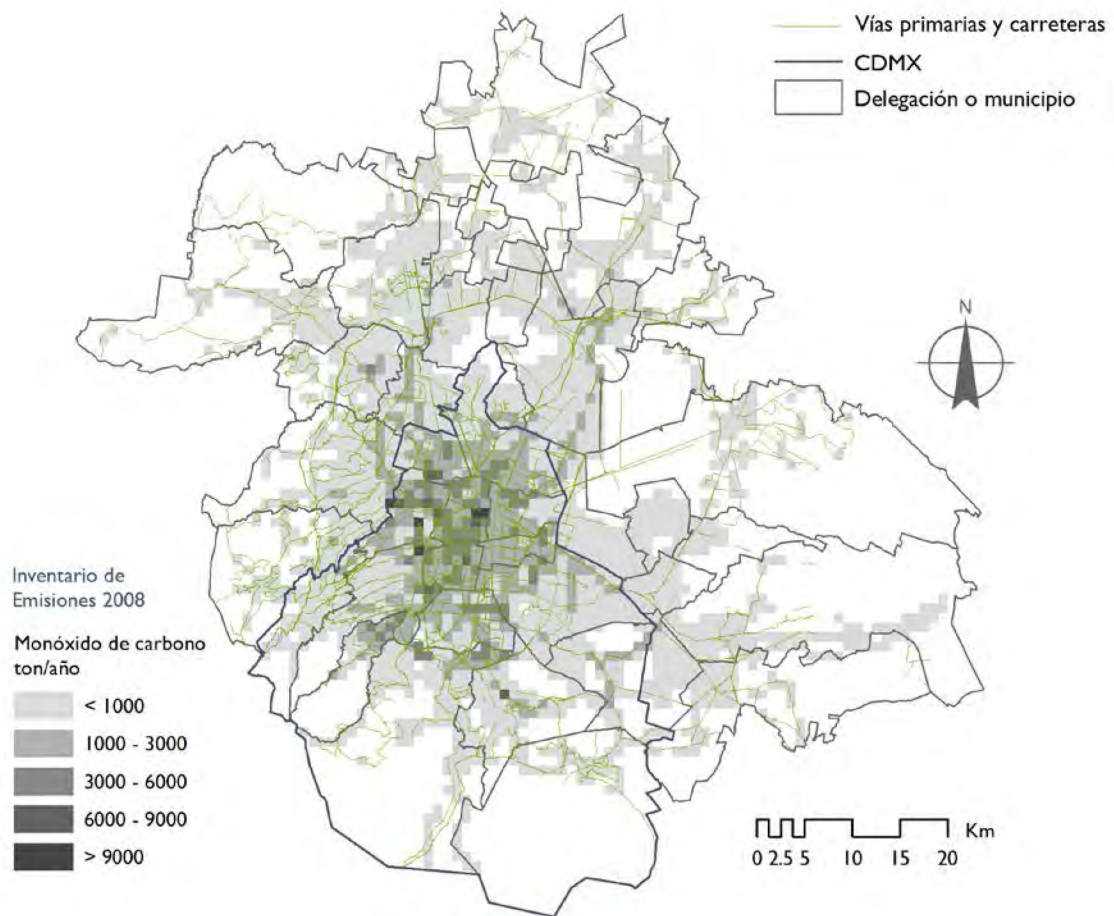


Figura 4.6. Distribución espacial de las emisiones anuales de monóxido de carbono (CO).

Las emisiones de COV no solo se concentran a lo largo de calles y avenidas que se relacionan directamente con las fuentes móviles, sino en zonas donde se ubican las fuentes puntuales y de área. Se encuentra una gran concentración de emisiones en la región

central de la CMAM, caracterizada por una intensa circulación vial y alta densidad poblacional. El sector industrial que contribuye con menor proporción de las emisiones de COV, en algunas delegaciones de la Ciudad de México y municipios del Estado de México (Azcapotzalco, Gustavo A. Madero, Ecatepec, Tlalnepantla, Cuautitlán y Tultitlán) los altos valores son ocasionados por la fabricación de sustancias químicas, productos metálicos y productos plásticos (SMA-GDF, 2010b).

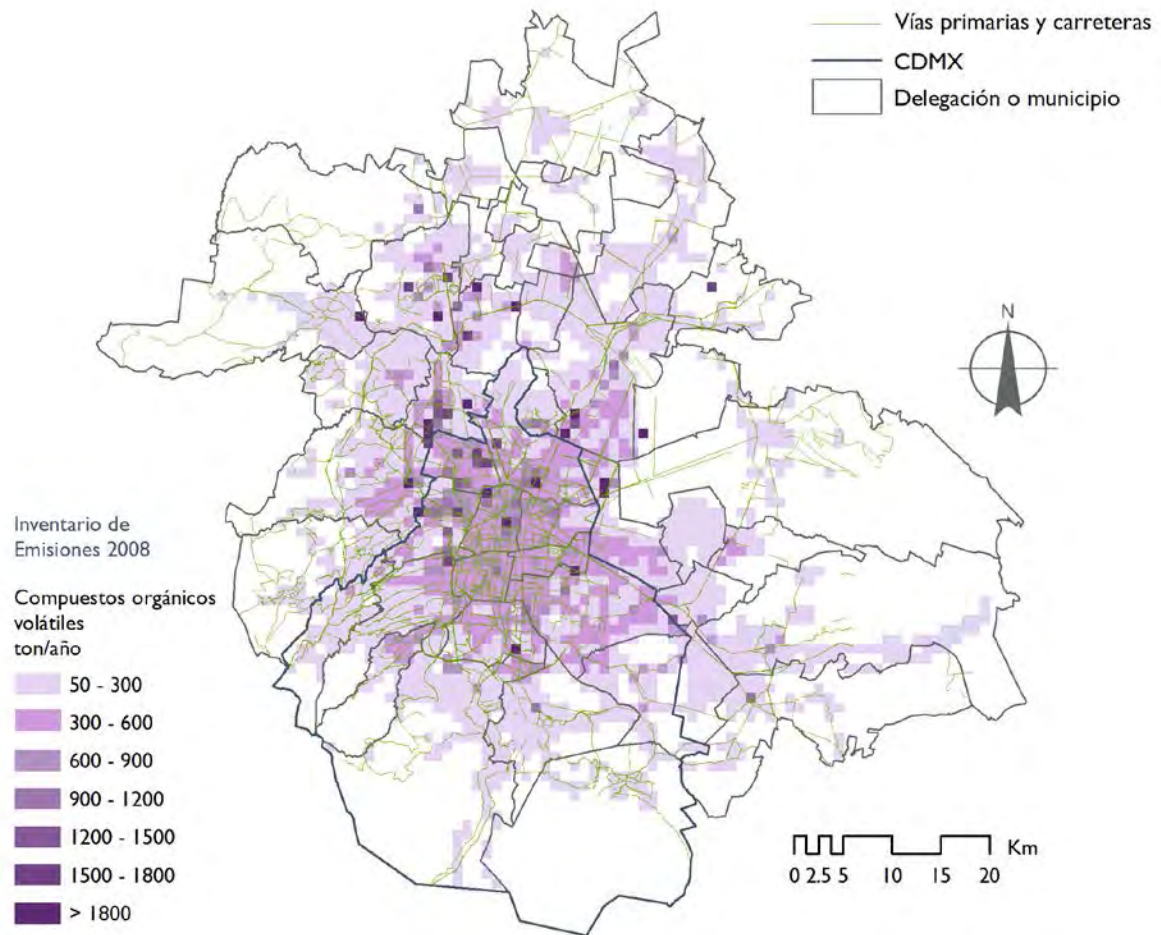


Figura 4.7. Distribución espacial de las emisiones anuales de los compuestos orgánicos volátiles (COV).

La información del inventario de emisiones 2008 para los precursores del ozono NO_x , CO y COV, se procesó en un sistema de información geográfica, al cual se le aplicó un método geoestadístico para obtener el promedio de todas las emisiones, como se describió en el capítulo anterior, obteniendo las coordenadas geográficas para el centroide de emisión en la latitud: $19^\circ 26' 23.43'' \text{ N}$ y la longitud: $99^\circ 7' 8.48'' \text{ O}$, el cual se puede observar en la Figura 4.8.

A partir de este centro, se definieron los sectores considerando ángulos de 45° o más, con el propósito de localizar los sitios viento arriba de acuerdo a la rosa de viento matutina y viento abajo con base en la rosa de viento vespertina (Figura 4.8).

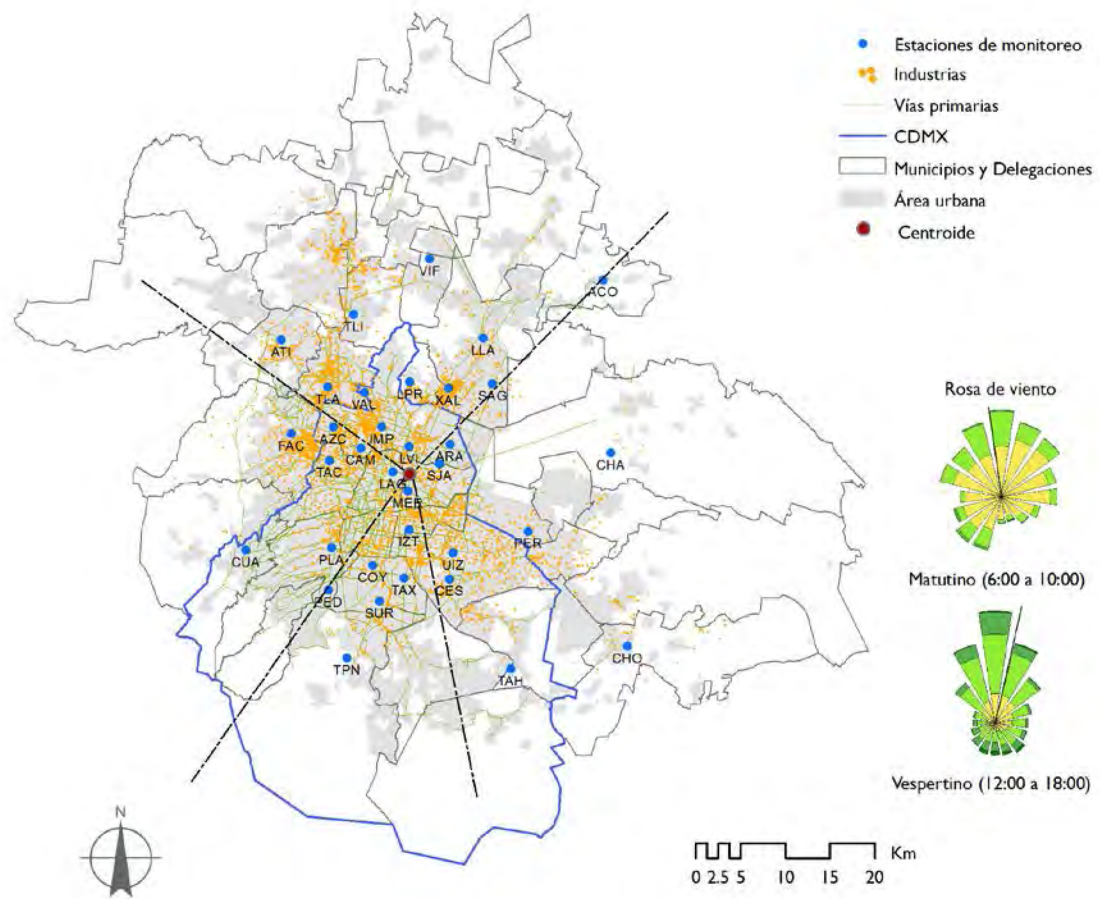


Figura 4.8. Centroide de emisión y definición de los sectores viento arriba y viento abajo en la CMAM.

4.2.5 Definición de los sitios de monitoreo

Debido al problema de ozono y los niveles de concentración que presenta la Ciudad de México y su área metropolitana es necesario contar con una red de precursores de ozono con los cuatro diferentes tipos de sitios.

La tabla 4.3 resume las características necesarias para la selección de cada uno de los sitios. Con el propósito de reducir costos, la configuración de la red se realizó como antes se menciona, utilizando la infraestructura actual del Sistema de Monitoreo Atmosférico de la Ciudad de México (SIMAT), por lo que se decidió aumentar la capacidad de monitoreo en algunos sitios.

Tabla 4.3. Características de los sitios que conforman la red de precursores de ozono.

	Tipo 1	Tipo 2	Tipo 3	Tipo 4
Propósito	Evaluación de las concentraciones de fondo del ozono y sus precursores	Evaluación de las emisiones máximas de precursores	Evaluación de las concentraciones máximas de ozono	Evaluación del transporte de ozono y sus precursores
Ubicación dentro del Sector	Monitoreo viento arriba	Cerca del centroide de emisión	Monitoreo viento abajo	Monitoreo viento abajo
Escala especial de representatividad	Urbana	Vecinal	Urbana	Urbana
Proximidad a fuentes de emisión de precursores	Alejada de la influencia de las emisiones de los precursores	Cerca de la zona de mezcla que favorece las concentraciones máximas de precursores	Alejada de las zonas de las máximas emisiones (15 a 45 km)	Alejada de la zona de la máxima concentración de ozono
Tipo de uso de suelo	Residencial, semiurbano o rural	Comercial, industrial, de servicios	Residencial	Residencial, semiurbano o rural
Proximidad a vialidades	Alejada de las vialidades	Cerca de las vialidades	Lejos de la influencia de emisiones de NOx	Lejos de la influencia de emisiones de NOx
Meteorología	Viento arriba de la zona de emisiones	Viento abajo de la zona de máxima emisión	Viento abajo de la zona de máxima emisión entre 5 a 7 horas de distancia	Viento abajo de la zona de máxima emisión entre 5 a 7 horas de distancia y de las zonas del máximo de ozono
Calidad del aire	Concentraciones bajas de precursores	Concentraciones altas de precursores	Concentraciones altas de ozono	Concentraciones altas de ozono
Obligatoriedad	Sitio obligatorio, su instalación puede ser 9 meses después del Tipo 2	Sitio obligatorio y primero a instalar	Sitio obligatorio, su instalación puede ser 6 meses después del Tipo 2	Opcional
Monitoreo obligatorio	O ₃ , NO ₂ /NO _x , meteorología de superficie.	COV, NO ₂ /NO _x , O ₃ , CO, meteorología de superficie.	O ₃ , COV, NO ₂ /NO _x , PM _{2.5} , meteorología de superficie.	O ₃ , PM _{2.5} , meteorología de superficie.
Monitoreo opcional	NO _y , COV	PM _{2.5}	NO _y	NO ₂ /NO _x , CO, COV.

4.2.6 Selección de los tipos de monitoreo

De acuerdo al proceso de selección de sitios de monitoreo, a continuación, se presentan los resultados del análisis:

4.2.6.1 Selección del sitio Tipo 1.

El sitio Tipo 1 debe encontrarse en un lugar en el que intercepte la pluma entrante de precursores proveniente de otras áreas urbanas viento arriba de la CMAM, debe localizarse a una distancia razonable de las fuentes más importantes de emisión de precursores. La ubicación del sitio se determina por el análisis de sector, empleando como referencia para la construcción de los sectores la dirección predominante del viento en el periodo matutino. El sector viento arriba se encuentra al norte de la ciudad.

En la figura 4.8 se puede observar que dentro del sector viento arriba se encuentran todas las estaciones ubicadas al norte de la Ciudad, las estaciones Villa de las Flores (VIF), Tultitlán (TLI), Atizapán (ATI), Tlalnepantla (TLA), Vallejo (VAL), La Presa (LPR), Xalostoc (XAL), San Agustín (SAG), Los Laureles (LLA) y Acolman (ACO). Todas las estaciones, con excepción de ACO, se encuentran bajo la influencia de fuentes fijas y móviles. La estación ACO cuenta con las mejores características requeridas para el sitio TIPO 1: se encuentra en la trayectoria de los vientos predominantes, se localiza viento arriba de las emisiones, y no se encuentra bajo la influencia directa de fuentes de emisión cercana.

La estación de monitoreo ACO se ubica en la azotea del Palacio Municipal de Acolman de Netzahualcóyotl. La toma de muestra no presenta obstáculos que obstruyan el libre flujo del aire, no tiene fuentes de emisión cercanas y cuenta con la infraestructura necesaria para la instalación adicional de los parámetros de monitoreo. La estación se encuentra en operación desde 2007 y está orientada a evaluar las concentraciones de fondo y el transporte de contaminantes. Las características del entorno garantizan su representatividad de escala urbana.

La estación de monitoreo ACO se localiza en los límites de la zona metropolitana, la región está medianamente urbanizada, sin embargo, el principal uso de suelo es rural o semirural. La estación cuenta con analizadores para O_3 , SO_2 y PM_{10} (Figura 4.9).

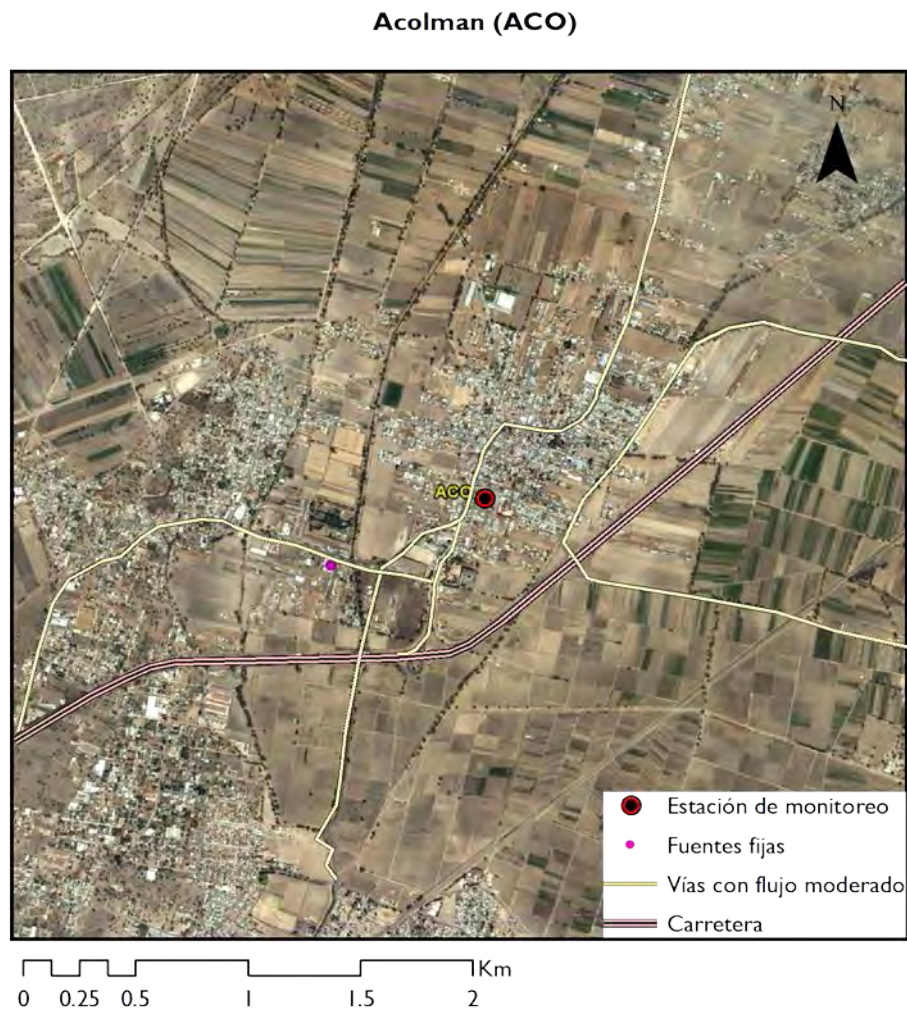


Figura 4.9. Localización de la estación Acolman al noreste de la Ciudad, sitio Tipo 1.

4.2.6.2 Selección del sitio Tipo 2.

Un sitio Tipo 2 debe ubicarse en un área donde se espera que impacte la mezcla representativa de los precursores, es decir, debe encontrarse en un punto tal que permita evaluar la composición del inventario de emisiones de la ciudad. La Ciudad de México y su área metropolitana concentran alrededor de 5,146 industrias que equivalen al 16% de la industria nacional y más de 4.5 millones de vehículos. De acuerdo con el inventario de emisiones de la Secretaría del Medio Ambiente de 2008 (SMA-GDF, 2010b) anualmente se emiten 591,399 toneladas de compuestos orgánicos volátiles y 188,087 toneladas de óxidos

de nitrógeno (NO_x). Las principales fuentes de emisión de los compuestos orgánicos volátiles son las de área que aportan 241,252 toneladas y las fuentes móviles que contribuyen con 185,384 toneladas. La vegetación contribuye con 35,585 toneladas de estos compuestos. En cuanto a los NO_x, las fuentes móviles aportan el 82% del total.

La distribución espacial de la industria y las vialidades determina la distribución de las emisiones de los contaminantes precursores del ozono, principalmente de los óxidos de nitrógeno y el monóxido de carbono (Figura 4.10). En el caso de los óxidos de nitrógeno las fuentes más importantes se encuentran al norte, sin embargo, en la región central de la zona metropolitana se identifica el grueso de las emisiones. En el caso de monóxido de carbono, la mayor cantidad de emisiones se identifica para la región central de la Ciudad de México.

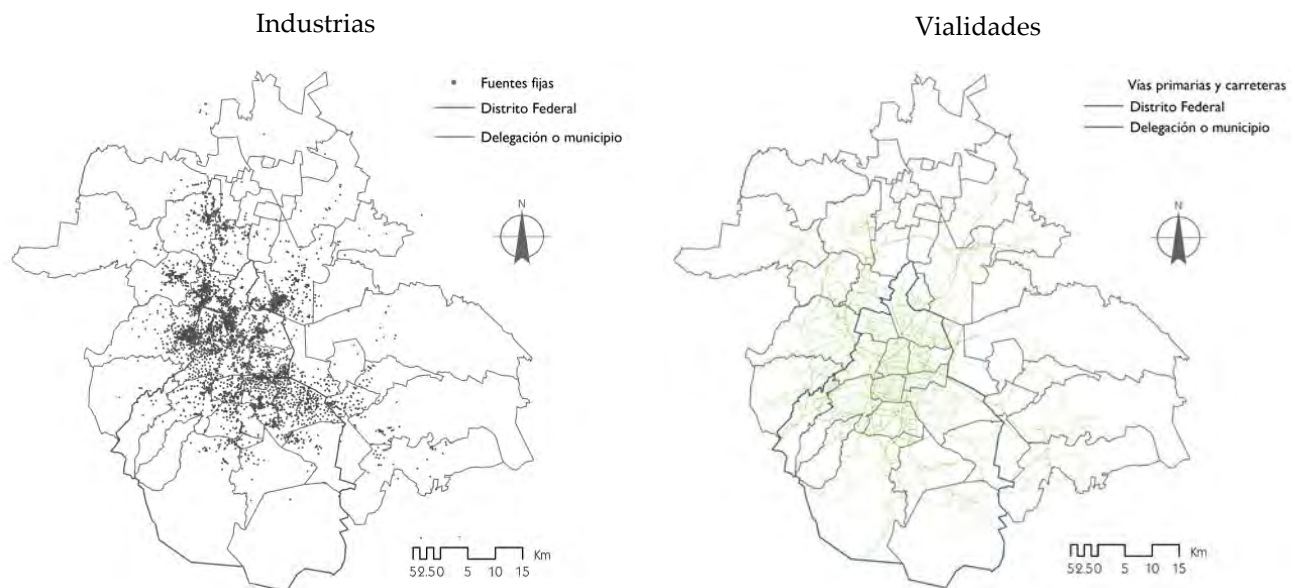


Figura 4.10. Distribución de la industria y las vialidades en la CMAM.

De acuerdo con los resultados, la estación de Merced (MER) en las condiciones actuales se identifica como la mejor alternativa para un sitio Tipo 2. Se encuentra cerca del centroide de emisión. Las vialidades cercanas están a la distancia que marcan los criterios para establecer sitios de monitoreo. No tiene obstáculos que limiten el flujo libre del aire y la toma de muestra está a la altura recomendada. Las características del entorno garantizan una representatividad de escala vecinal (Figura 4.11)

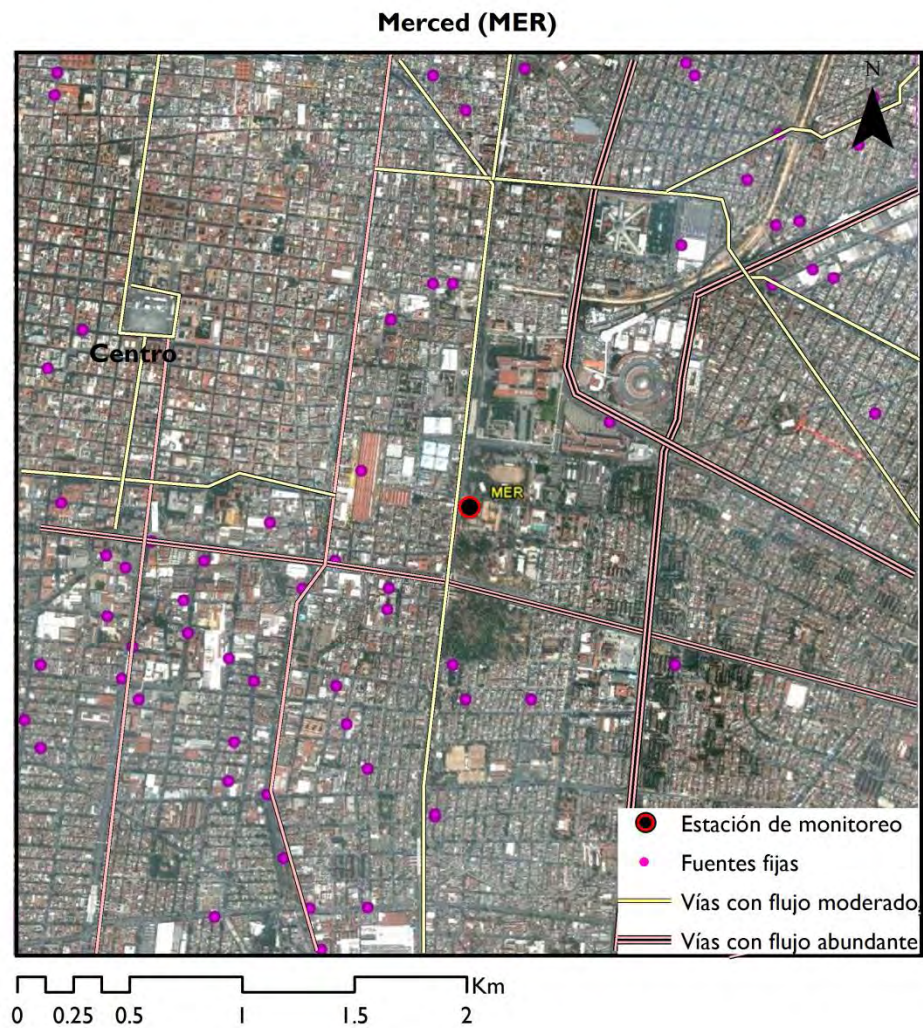


Figura 4.11. Localización de la estación Merced al centro de la Ciudad, sitio Tipo 2.

4.2.6.3 Selección del sitio Tipo 3.

El sitio está orientado al área donde se registran las concentraciones máximas de ozono y se localiza viento abajo de las fuentes de emisión. Se recomienda que se localice en el límite del área metropolitana, a una distancia entre 5 a 7 horas del viaje de las emisiones desde las fuentes. Preferentemente se sugieren localidades que se encuentren en la trayectoria del viento y que tengan emisiones bajas de óxido nítrico (NO).

De acuerdo con los registros del SIMAT, el suroeste experimenta con mayor frecuencia las concentraciones máximas de ozono. Los factores que influyen en este fenómeno son la dirección predominante del viento desde el norte y la limitación de la dispersión por la presencia de las montañas de la Sierra del Ajusco, que favorece la acumulación del ozono y de sus precursores. El máximo de ozono se registra entre las 15:00 y 17:00 horas, con concentraciones que con frecuencia rebasan los valores recomendados por la Norma Oficial Mexicana.

El análisis de sector identifica a varias estaciones en el suroeste, no obstante, el análisis detallado de la información disponible indica que la estación Pedregal (PED) registra una mayor frecuencia de máximos de ozono. Las características de la estación Pedregal, su entorno y distribución de la contaminación garantizan una representatividad de escala urbana (Figura 4.12).

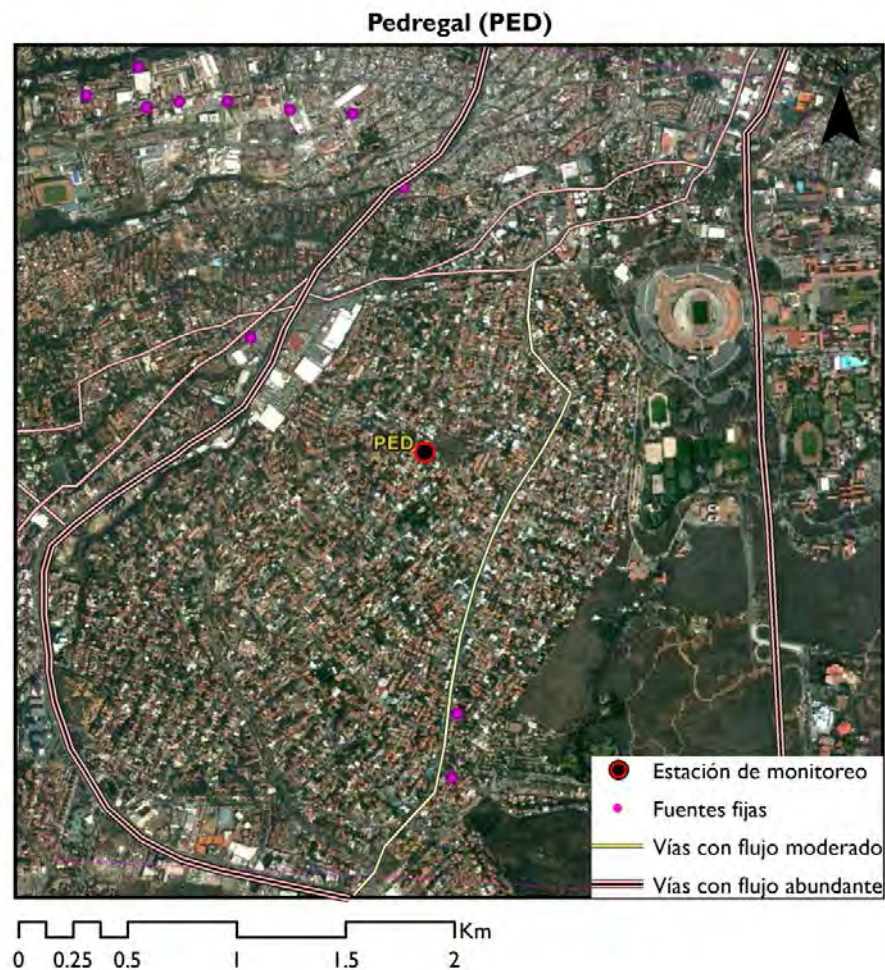


Figura 4.12. Localización de la estación Pedregal al suroeste de la Ciudad, sitio Tipo 3.

4.2.6.4 Selección del sitio Tipo 4.

Este tipo de sitios está orientado a la evaluación del transporte del ozono y sus precursores hacia otras regiones, y tiene el propósito de estimar la contribución de la contaminación de la Ciudad de México hacia otras áreas urbanas o rurales. Es indispensable que su ubicación se encuentre viento abajo de los sitios en donde se registran las concentraciones máximas de ozono, en el camino de la trayectoria de los vientos predominantes vespertinos. Se hace evidente que el criterio más importante a considerar es la dirección del viento dominante vespertino durante los días con concentraciones máximas de ozono.

Los vientos dominantes después del medio día tienen una dirección de norte a sur. El análisis del comportamiento del viento en el valle, muestra un marcado flujo en dirección sur durante los meses en los que se registran las mayores concentraciones de ozono. Por otra parte, los resultados de la modelación meteorológica ofrecen una descripción detallada sobre el comportamiento de los vientos en las montañas de las Sierras del Ajusco y de las Cruces. Cuando se simula la dispersión de los contaminantes es posible observar el arrastre de la contaminación a través de las partes bajas entre las montañas de la sierra, formando un paso natural para las masas de aire que se desplazan desde el centro y norte. En años previos algunos estudios realizados por el SIMAT, en colaboración con el CENICA y el Instituto de Meteorología de la República de Cuba, demostraron la existencia de daño en los cultivos realizados en esa región, así como un estudio reciente realizado por Ali, et. al. (2010), donde muestra el impacto de los compuestos orgánicos volátiles hacia esta zona. Considerando esta evidencia se propone la instalación del sitio Tipo 4 en la estación Ajusco (AJU) localizada en Parres, dentro de la delegación Tlalpan y en los límites con el Estado de Morelos (Figura 4.13).

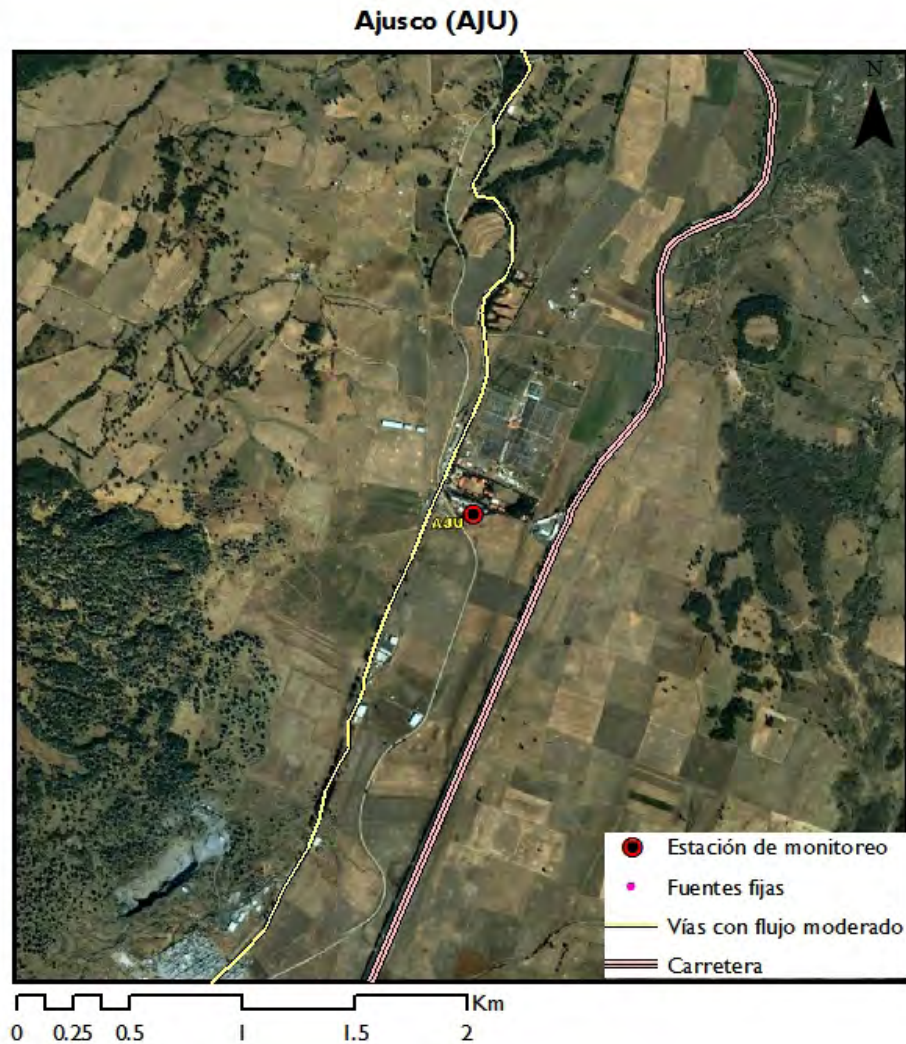


Figura 4.13. Ubicación de la estación de monitoreo Ajusco (AJU), seleccionada como Tipo 4.

4.3 Red de monitoreo de compuestos precursores del ozono

La configuración de la red de compuestos precursores de ozono, empleó como modelo las recomendaciones de la U.S. EPA para las estaciones de monitoreo para la evaluación fotoquímica (PAMS). Como resultado del análisis, la red de monitoreo orientada a la evaluación fotoquímica quedó conformada por las estaciones Acolman (ACO), Merced (MER), Pedregal (PED) y Ajusco (AJU) –Figura 4.14–. Debido a que el monitoreo en estas estaciones está orientado a la caracterización del problema de ozono de la ciudad, se sugiere que las estaciones seleccionadas sean equipadas para el monitoreo de ozono,

óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono y de compuestos orgánicos volátiles. El número de especies de estos compuestos debe seleccionarse en función de las características atmosféricas y de contaminación del área de estudio, así como del presupuesto con el que se cuente para el análisis de las especies. Algunas especies en orden de importancia pueden ser:

- a) especies de COV que se relacionan con las deferentes fuentes como las biogénicas (isopreno),
- b) los vehículos que usan gasolina (acetileno, benceno, 1-3 butadieno, etc.);
- c) los vehículos que usan Diésel (dodecano);
- d) los que usan solventes (n-decano, tolueno, xilenos), gas natural (metano, etano, etc.);
- e) Gas L.P. (propano, n-butano) e industria (tolueno, n-hexano, xilenos, formaldehido, estireno, fenol, etc.);
- f) COV de alto potencial de formación de O₃ (alquenos, carbonilos, aromáticos) y especies que representan ambientes, urbanos, regionales y rurales.
- g) Hay otros objetivos que deben considerarse dependiendo de las características del sitio: los COV que tienen una contribución al potencial de formación de los aerosoles orgánicos secundarios (AOS) y los COV tóxicos (CASAC, 2011, SMA, 2010b).

Asimismo, se sugiere implementar el monitoreo de óxidos de nitrógeno reactivos (NO_y), principalmente en los sitios Tipo 1 y/o Tipo 3. Es importante considerar que conforme la tecnología avanza y se analizan los primeros resultados, se tenga la posibilidad de contar con equipos con mayor sensibilidad, como, por ejemplo: los equipos de alta sensibilidad de CO o los equipos de medición del NO₂. Con respecto a éste último es importante contar con equipo específico para las mediciones de NO₂. Un punto significativo en los métodos de referencia para la medición de NO/NO_x y NO₂, con el principio de operación de "Quimioluminiscencia"¹ es la incapacidad de detectar directamente y específicamente al NO₂. Esto ocasiona interferencia como lo menciona Winer et al. (1974) que encontró que otros compuestos de nitrógeno en fase gaseosa contienen compuestos que son convertidos por el catalizador de óxido de molibdeno a NO y pueden ser reportados como NO₂. En 2007, Dunlea realizó una evaluación de este tipo de equipos en la Ciudad de México y encontró una interferencia del 50% en la concentración total reportada de NO₂ y se presentaba usualmente durante la tarde cuando se registraban los valores máximos de O₃. La gran cantidad de especies reactivas de nitrógeno, puede conducir a la sobreestimación de las concentraciones de NO₂. Dunlea encontró que las interferencias en los sitios cercanos a las emisiones frescas se deben a la combinación de HNO₃ y la suma de todos los nitratos de

¹ medición de la luz emitida durante la reacción entre el NO y el O₃. La separación de las especies nitrogenadas se realiza a través de la medición diferencial de NO y NO₂ (previa reducción catalítica). El valor de NO_x corresponde a la suma de NO+NO₂. Tomado de la página del Sistema de Monitoreo Atmosférico de la Ciudad de México (SIMAT). (<http://www.aire.df.gob.mx/default.php?opc='ZaBhnmI'&dc=Yg==>)

alquilo y en las parcelas de aire envejecidas la mayor interferencia se debe a la suma de todos los nitratos de alquilo. Algunas consecuencias de la interferencia es que pueden inducir errores en el uso de los modelos fotoquímicos que se utilizan para evaluar las estrategias de control de los oxidantes fotoquímicos como el ozono, así como la incorrecta evaluación del cumplimiento de las Normas Oficiales Mexicanas para NO_2 .

Para los sitios Tipo 3 y 4, se recomienda instalar equipos de $\text{PM}_{2.5}$, ya que están ubicados en zonas que potencialmente pueden registrar la formación de los aerosoles orgánicos secundarios (AOS).

Esta configuración inicial no es estática y está sujeta a la evaluación de los primeros resultados del monitoreo. El diseño de la red permitirá obtener información en promedios horarios y se sugiere que los datos estén disponibles para su acceso público una vez desarrollados los procedimientos de validación de la información.

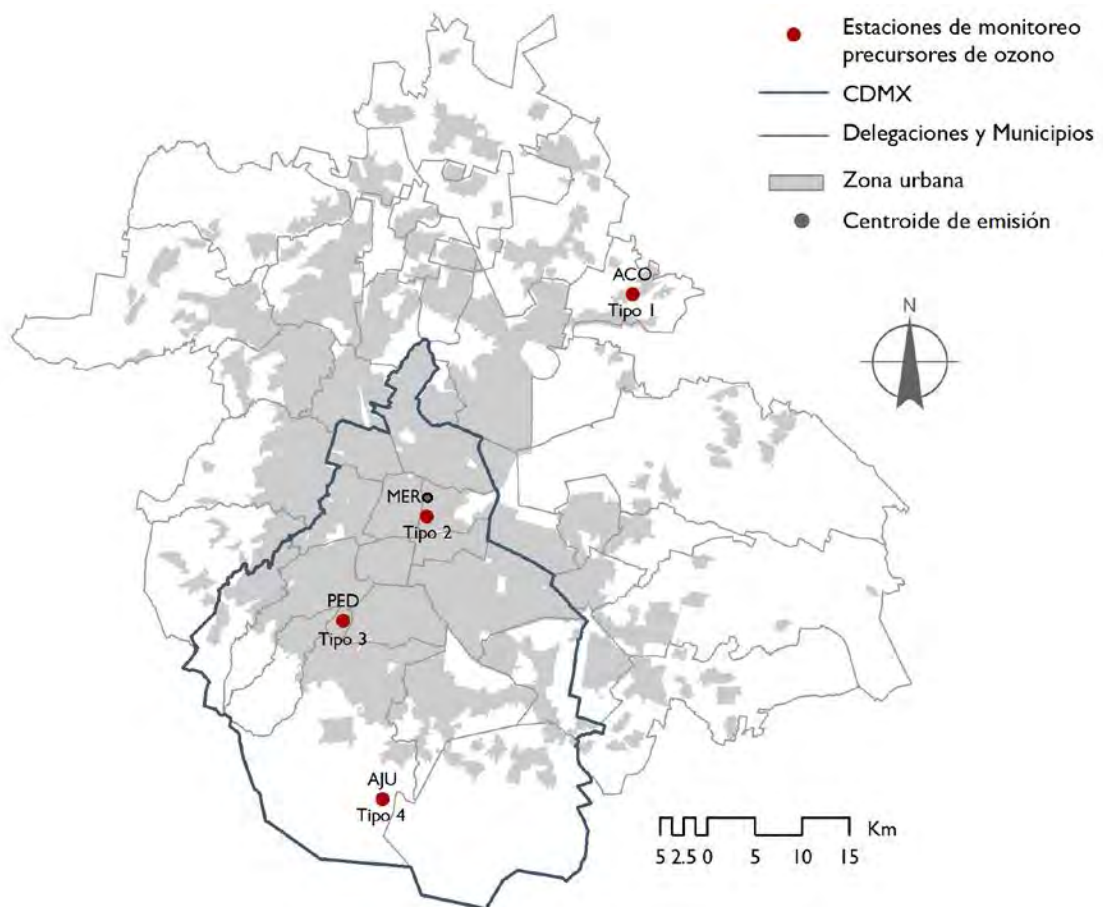


Figura 4.14. Red de compuestos precursores de ozono para la Ciudad de México y su área metropolitana.

En la Tabla 4.4 se presentan las características de cada una de las estaciones seleccionadas para conformar la red de compuestos precursores del ozono.

Tabla 4.4. Descripción de los sitios que integran la red para la evaluación fotoquímica.

	Concentración de fondo de precursores	Evaluación de precursores	Concentración máxima de ozono	Sitio de frontera
	Tipo 1	Tipo 2	Tipo 3	Tipo 4
Sitio propuesto	Acolman (ACO)	Merced (MER)	Pedregal (PED)	Ajusco (AJU)
Escala especial de representatividad	Urbana	Vecinal	Urbana	Urbana
Proximidad a fuentes de emisión de precursores	Alejado de la influencia de las emisiones de los precursores	Cerca del centroide de emisión, máximas emisiones de precursores	Alejado de las zonas de las máximas emisiones de precursores	Alejado de la zona de la máxima concentración de ozono
Tipo de uso de suelo	Agrícola, residencial	Comercial, industrial, de servicios	Residencial	Rural
Proximidad a vialidades	Alejado de las vialidades	Cerca de las vialidades	Lejos de la influencia de emisiones de NOx	Lejos de la influencia de emisiones de NOx
Meteorología	Viento arriba de la zona de emisiones	Viento abajo de la zona de máxima emisión	Viento abajo de la zona de máxima emisión a una distancia razonable para la fotoquímica	Viento abajo de la zona de máxima emisión y a distancia de la zona de máxima concentración de O ₃
Calidad del aire	Concentraciones bajas de precursores	Concentraciones altas de precursores	Concentraciones altas de ozono	Concentraciones altas de ozono
Parámetros recomendados	O ₃ , NO ₂ /NO _x , meteorología de superficie.	COV, NO ₂ /NO _x , O ₃ , CO, meteorología de superficie.	O ₃ , COV, NO ₂ /NO _x , NO _y , PM _{2.5} meteorología de superficie.	O ₃ , PM _{2.5} , meteorología de superficie.
Monitoreo opcional	NO _y , COV	PM _{2.5}	-	NO ₂ /NO _x , CO, COV.
Entorno físico	Cumple con los criterios para los sitios de monitoreo atmosférico	Cumple con los criterios para los sitios de monitoreo atmosférico	Cumple con los criterios para los sitios de monitoreo atmosférico	Cumple con los criterios para los sitios de monitoreo atmosférico

5

Evaluación de la red propuesta

Con la finalidad de verificar el diseño de la red propuesta, en este capítulo se realizó el análisis de la información obtenida de los cuatro sitios que la conforman.

Este análisis contempla la información generada en el periodo de marzo a junio de 2012, que forma parte de la campaña piloto de monitoreo, debido a que es la temporada que registra las concentraciones más altas de ozono. En la Tabla 5.1, se presenta la información que se obtuvo de cada uno de los 4 sitios que conforman la red de compuestos precursores del ozono.

Tabla 5.1. Parámetros que se midieron en los 4 sitios durante la campaña piloto de marzo a junio de 2012, en el SIMAT.

	Acolman (ACO)	Merced (MER)	Pedregal (PED)	Ajusco (AJU)
	Tipo 1	Tipo 2	Tipo 3	Tipo 4
O ₃	X	X	X	X
NO ₂ /NO _x	X	X	X	-
Meteorología de superficie	X	X	X	-
CO	X	X	X	-
COV	-	X	X	-

5.1 Análisis de las mediciones de calidad del aire obtenidas por la red propuesta

La distribución de cada uno de los sitios que conforman la red de precursores de ozono está orientada a la caracterización del problema de contaminación fotoquímica, por lo

tanto, se espera que la información que se genere cumpla con los objetivos para los cuales fue elegida esa estación.

5.1.1 Monóxido de Carbono y Óxidos de Nitrógeno

La medición de contaminantes atmosféricos como NOx y CO, aportan información para establecer si el sitio seleccionado es representativo de emisiones frescas, como apoyo para contestar algunas preguntas de investigación con respecto a las mediciones obtenidas en las campañas, para el análisis de correlación con las especies que conforman los COV, para identificar las fuentes de emisión comunes entre los precursores de ozono, para evaluar el inventario de emisiones y por su relación con la formación del ozono (Hafner et al. 2004).

La Tabla 5.2 muestra la estadística descriptiva de los datos horarios de las concentraciones de NOx y CO para las tres estaciones ACO, MER y PED. Las mediciones se realizaron durante la campaña piloto (marzo a junio del 2012). Los niveles de concentración del NOx presentan un intervalo entre 3 ppb y 375 ppb registrados en MER, con un promedio que varía de 22.5 a 70.4 ppb, para ACO y MER respectivamente. Para el caso de CO en MER que es la estación con los niveles más altos de concentración se tiene un intervalo de 0 a 4.5, mientras que el promedio varía de 0.50 ppm en ACO a 0.89 ppm en MER.

Tabla 5.2. Estadística descriptiva de óxidos de nitrógeno y monóxido de carbono, que se generó en los 3 sitios durante la campaña piloto de marzo a junio de 2012, en el SIMAT.

	NOx					CO				
	n	media ppb	mediana ppb	σ ppb	máximo ppb	n	media ppm	mediana ppm	σ ppm	máximo ppm
ACO	2598	22.5	16.0	17.6	190	2567	0.50	0.50	0.27	1.8
MER	2772	70.4	53.0	51.8	375	2678	0.89	0.70	0.64	4.5
PED	2745	35.4	28.0	26.3	268	2768	0.51	0.40	0.34	3.0

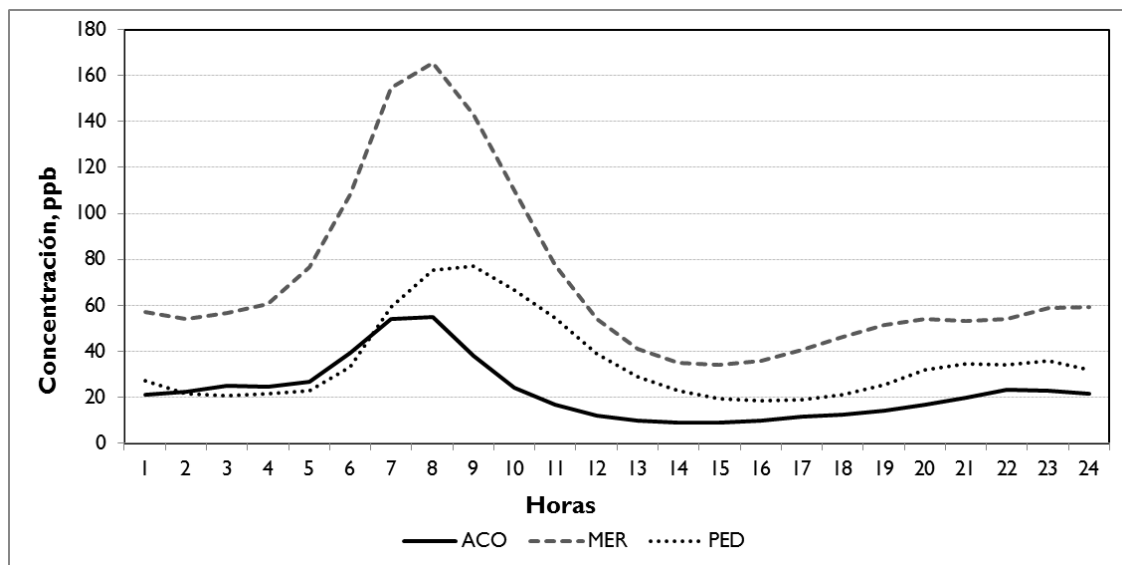
En el análisis de la concentración del promedio mensual para los NOx y CO generada en la campaña piloto (Tabla 5.3), se encontró que las concentraciones promedio van disminuyendo paulatinamente mes con mes. La estación ACO registra las concentraciones menores, seguida de PED y MER que registra las concentraciones más altas. En las Figuras 5.1.a y 5.1.b se muestran los patrones horarios de NOx y CO respectivamente y coinciden con las condiciones meteorológicas típicas, concentraciones altas durante las horas pico del tránsito vehicular, cuando la velocidad del viento y la capa de mezcla son relativamente

bajas; y menor concentración durante el mediodía cuando el tránsito disminuye y la capa de mezcla es mayor.

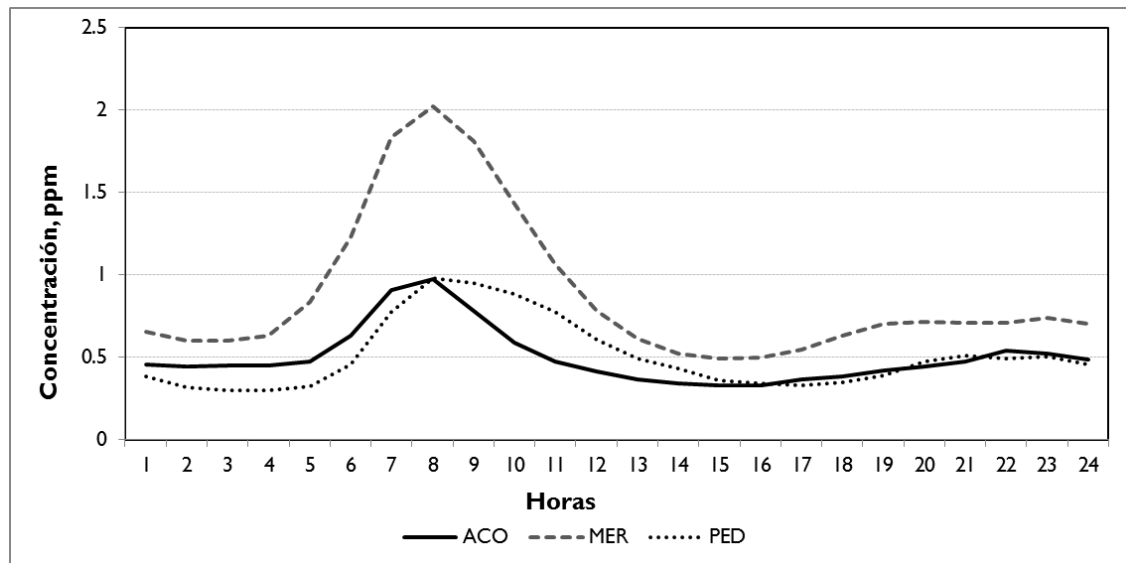
Tabla 5.2. Concentración del promedio mensual de óxidos de nitrógeno y monóxido de carbono, información horaria de las 6:00 a las 10:00 hr que se generó en los 3 sitios durante la campaña piloto de marzo a junio de 2012, en el SIMAT.

	NO _x				CO			
	Marzo	Abril	Mayo	Junio	Marzo	Abril	Mayo	Junio
ACO	45.2 ppb	38.3 ppb	34.3 ppb	33.8 ppb	0.72 ppm	0.72 ppm	0.80 ppm	0.76 ppm
MER	155.5 ppb	140.7 ppb	119.5 ppb	105.5 ppb	1.87 ppm	1.70 ppm	1.52 ppm	1.41 ppm
PED	69.2 ppb	69.1 ppb	72.4 ppb	55.5 ppb	0.94 ppm	0.87 ppm	0.90 ppm	0.78 ppm

Estos resultados permiten observar como las estaciones seleccionadas cumplen con el comportamiento que se esperaba dada sus características, la estación ACO que presenta la concentración más baja de las tres estaciones y hasta un 50% menos que MER, confirma su comportamiento como estación de fondo de los precursores de ozono y se encuentra viento arriba y alejada del área donde se generan las emisiones máximas de precursores, la estación MER que representa el área de mayor emisiones de precursores registrando las concentraciones mayores de CO y NO_x, y por último la estación PED que muestra el patrón diurno tanto de NO_x como de CO recibiendo el impacto de las fuentes cercanas y de la actividad de la zona residencial.



a. Óxido de nitrógeno



b. Monóxido de carbono

Figura 5.1. Comportamiento horario del promedio de las concentraciones de NOx y CO para las estaciones ACO, MER y PED (marzo-junio 2012).

5.1.2 Ozono

El ozono en el contexto de esta red, permitirá a los tomadores de decisiones observar su comportamiento horario, temporal y espacial, su transporte durante el día, su relación con la meteorología y sus precursores, así como la caracterización de los episodios de ozono, ya que una clave en la efectividad de las estrategias de control será el asegurar que estas estrategias funcionen bajo una variedad de condiciones ambientales que dan como resultado eventos con altas concentraciones de ozono.

Al realizar el análisis de los datos generados durante la campaña piloto, se observó que el indicador del promedio mensual de la concentración de ozono durante el periodo horario de 13:00 a 17:00h (horario en donde se registra el valor máximo), en las estaciones MER y PED presentan un patrón semejante debido a que se ubican en la zona urbana. El mes con la mayor concentración promedio fue marzo, y puede estar relacionado al único episodio de precontingencia que se registró durante los meses de marzo a junio, el cual, se presentó el 2 de marzo y alcanzó un máximo de 168 ppb en la estación FES-Acatlán, con una duración de dos días. Por el contrario, en abril se presentó un decremento en la concentración promedio del 15%, y puede deberse a la meteorología, ya que de acuerdo con los registros de precipitación del sistema de aguas del GDF y del Sistema Meteorológico

Nacional hubo un incremento de lluvias en este mes con respecto a marzo y un 18% por arriba del promedio histórico, por el efecto del último frente frío de la temporada que provocó lluvias del 22 al 26 de abril, disminuyendo las concentraciones de ozono en todas las estaciones. El mes de mayo, se caracteriza por presentar mayor estabilidad atmosférica, una mayor duración de la radiación solar, un aumento en la temperatura, y un menor porcentaje de humedad, lo que origina un incremento en las concentraciones promedio en las 4 estaciones, encontrando que la estación AJU registró el promedio más alto con un valor de 97 ppb. El mes de junio se caracteriza por un incremento en las lluvias, ocasionando que las concentraciones de ozono presenten un mayor decremento en todas las estaciones (Figura 5.2 y Tabla 5.4).

Tabla 5.4. Estadística descriptiva y concentración del promedio mensual de ozono de la información horaria que se generó en los 4 sitios durante la campaña piloto de marzo a junio de 2012, en el SIMAT.

	Estadística (concentración en ppb)						Promedios mensuales (13:00 a 17:00 h)			
	n	media	mediana	σ	máximo	horas >110ppb	Marzo	Abril	Mayo	Junio
ACO	2636	34.8	32	24.6	138	4	63.8	65.1	68.4	51.9
MER	2798	29.5	21	28.6	150	21	70.1	59.4	68.7	51.8
PED	2672	37.4	31	28.9	176	44	79.5	68.4	75.9	64.9
AJU	2402	42.5	34	31.7	157	72	83.8	79.8	97.0	64.7

El comportamiento horario del ozono como contaminante secundario y formado por las reacciones fotoquímicas de sus precursores depende de muchos factores como son: a) la intensidad y distribución de la luz solar; b) la capa de mezcla; c) las concentraciones de sus precursores en la atmósfera y sus tasas de reacción; y d) la nubosidad y las partículas de aerosoles. Generalmente el perfil de ozono se caracteriza por presentar las concentraciones mínimas durante las primeras horas de la mañana debido a la remoción del O_3 por el exceso de NO. Las concentraciones máximas después del mediodía debido a las emisiones de NOx y COV durante la mañana, que contribuyen con la producción del ozono a través de la fotoquímica; por la tarde comienza a decrecer debido a la disminución en la tasa de fotólisis, al incremento en la ventilación, y de la capa de mezcla y la remoción de O_3 por la emisión de NO fresco (Seinfeld and Pandis, 1998; Fujita et al., 2002).

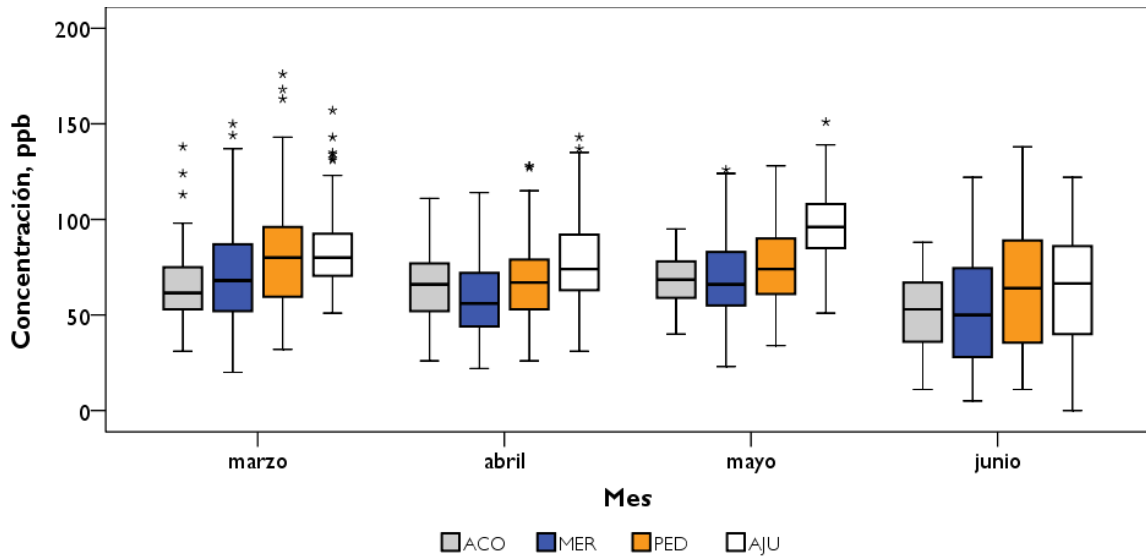


Figura 5.2. Comportamiento del promedio mensual para las estaciones ACO, MER, PED y AJU (periodo horario 13:00 a 17:00 h).

En la Figura 5.3 se muestra el patrón horario de O_3 de las cuatro estaciones que conforman la red de precursores. Como se observa existe variación de sitio a sitio, en la estación ACO que se encuentra viento arriba de la zona de mayor emisión de precursores de ozono, la pendiente de la producción de ozono es más pronunciada que la mostrada por las estaciones MER y PED, la cresta de la curva de concentración se alcanza una hora antes (13:00) y permanece entre tres y cuatro horas, para posteriormente comenzar una declinación gradual con una pendiente de -5.6 ppb por hora, esto puede deberse a una menor concentración de NO que remueve el O_3 por la mañana. La estación MER presenta el valor mínimo de concentración entre las 7:00 y 8:00 h, debido a la mayor concentración de NO (30% más de concentración en promedio comparado con ACO y PED), que remueven el O_3 hasta un valor de ~ 1.5 ppb, alcanza el máximo a las 15:00 h, la cresta de la curva dura aproximadamente tres horas y es la que presenta la menor duración al compararla con las otras tres estaciones, esto es debido a la ubicación de la estación, la cual se encuentra en la zona de mayor impacto de los precursores de ozono, por lo que, recibe constantemente emisiones frescas que remueven el O_3 con mayor rapidez, este comportamiento es el que se esperaría encontrar en una estación del tipo 2. La estación PED presenta los valores más altos en las primeras horas de la madrugada, este efecto se debe principalmente al transporte de los contaminantes y la circulación del viento y ha sido descrito en artículos anteriores (Bravo et al., 1988; Fast and Zhong, 1998; Jazcilevich et al., 2003; De Foy et al., 2005, 2006), Aquí se encontró que los eventos con una mayor concentración durante estas horas, provenían del Suroeste, con una velocidad promedio entre 4 m/s y 5 m/s y se relacionan con algunos de los casos descritos en los estudios citados.

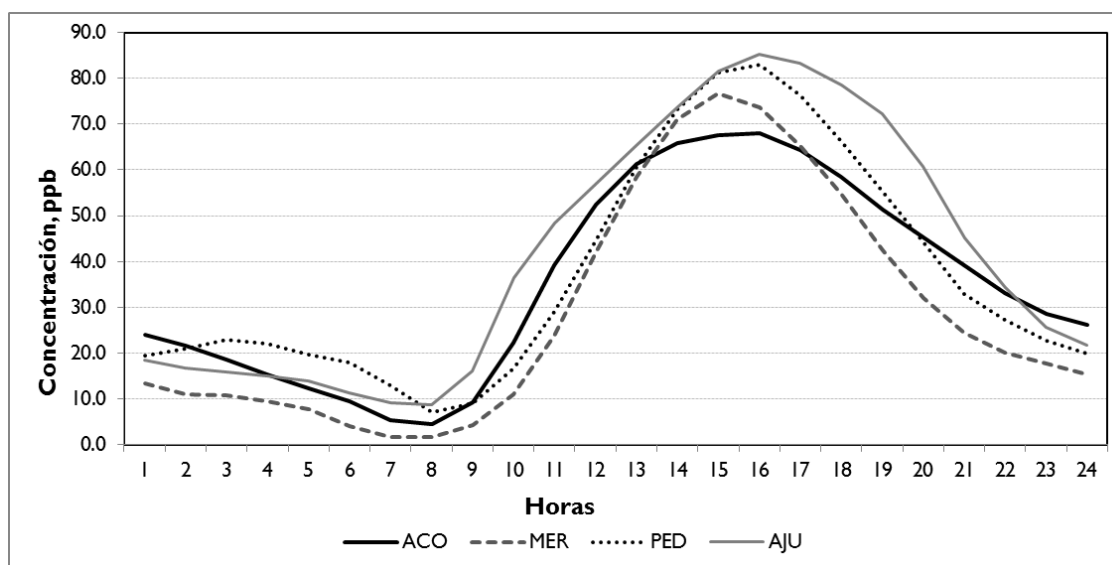


Figura 5.3. Comportamiento horario del promedio de las concentraciones de O₃ para las estaciones ACO, MER, PED y AJU (marzo-junio 2012).

La estación PED se ubica viento abajo de las principales fuentes de emisión de sus precursores, lo cual origina que durante el transporte de los contaminantes se realicen reacciones químicas, que dan como resultado una mayor producción de ozono en esta zona, que se refleja en los niveles de concentración más altos, con el desplazamiento de una hora en el máximo, con una duración de la cresta de 4 horas en promedio y un decremento con una pendiente de -8.6 ppb por hora, resultado de una advección importante de las masas de aire envejecidas de otros sectores de la ciudad y de acuerdo con la frecuencia de los episodios “O₃-sur” descritos por de Foy et al. (2008). Por último la estación AJU que refleja el comportamiento de la estación viento abajo de las zonas urbanas, por la mañana la concentración de ozono es mayor a las otras tres estaciones en un 20% debido a la ausencia de concentraciones frescas de NO que remuevan el O₃ y a la altitud en la que se encuentra ubicada, el máximo lo alcanza a la misma hora que PED (16:00 h), sin embargo, las concentraciones posteriores al máximo son mayores que las registradas en las estaciones urbanas, con la mayor duración de la cresta de 6 h, debido al ozono producido en la ciudad y transportado viento abajo, así como la ausencia de compuestos que permitan la remoción química del O₃, lo que ocasiona que permanezca más tiempo en la atmósfera, originando una exposición acumulada mayor para las personas y la vegetación de estas zonas, es hasta las 20:00 horas que comienza a decrecer la concentración de O₃ con -9.7 ppb por hora.

De éste análisis del O₃, se puede señalar que las estaciones seleccionadas, muestran el comportamiento que se esperaba del O₃ de acuerdo a la ubicación de cada una de ellas, siendo las estaciones PED y AJU, las que registran las concentraciones mayores por ubicarse viento abajo de las principales fuentes de emisión y a una distancia que permite la reacción de sus precursores a través de la fotoquímica dando origen a la producción del

ozono. La información que se genere de estas estaciones, servirá para entender de forma integral el fenómeno de la formación de O₃, de acuerdo a los objetivos que persigue la estación tipo 3 que representa las concentraciones máximas de O₃, la cual se cumple de acuerdo a los registros históricos de la estación que ha registrado las concentraciones más altas (SEDEMA-GDF, 2015) y la estación Tipo 4 con AJU, que representa el sitio de frontera y transporte de la zona urbana viento abajo.

5.2 Análisis de las mediciones de los Compuestos Orgánicos Volátiles obtenidos en la red propuesta

Una de las mayores fortalezas del monitoreo de precursores de ozono es la medición de los compuestos orgánicos volátiles (COV). El objetivo es analizar si los sitios seleccionados para medir los COV, proporcionan la información que permita evaluar la magnitud y tipo de emisiones de los precursores del ozono (sitio Tipo 2), así como el transporte y reactividad de los COV a través del tiempo en la estación viento abajo de la zona de mayor emisión de los precursores del O₃ (sitio Tipo 3). En este estudio se definen como COV a las 22 especies incluidas en el análisis (tabla 5.5) y dichas especies solo incluyen hidrocarburos de C2 a C12, por ser estos los que se obtuvieron en la campaña piloto.

5.2.1 Equipo de monitoreo

En la campaña piloto de 2012 se instalaron en la estación MER (Tipo 2) y la estación PED (Tipo 3) dos cromatógrafos continuos de gases (GC), equipos Syntech Spectras GC955 611/811 (Synspec BV, Groningen, Holanda, 2006). Estos equipos miden los hidrocarburos C2-C12, y está diseñado como cromatógrafo de gases con dos módulos, cada uno cuenta con un sistema de preconcentración. El módulo 811, determina los hidrocarburos C2-C5, estos se preconcentran en una trampa de Carbosieves SIII a 5°C, posteriormente se desorben (se liberan térmicamente) y se separan utilizando una combinación de dos columnas, una columna capilar y una columna capilar de Al₂O₃/KCl PLTO, utilizando nitrógeno como gas portador con un flujo de 3.2 cm³/min, la especiación se realiza utilizando un detector de fotoionización (PID, por sus siglas en inglés) y otro de detector de ionización de flama (FID, por sus siglas en inglés). El segundo módulo 611, identifica los hidrocarburos C6-C12, se preconcentran en Tenax GR, para posteriormente ser desorbidos térmicamente y separados en una columna estándar DB-1 (30-m sílice 0.32 mm de diámetro y 1 m de espesor), el análisis se realiza con un detector de fotoionización (PID). La calibración de los tiempos de retención y de las concentraciones se realiza con una curva de calibración para cada especie analizada, usando una mezcla estándar de 51 especies (Spectra Gases Company, NJ, USA) en intervalos de concentración de 3 a 15 ppbv. La mayoría de los compuestos exhiben curvas de calibración con coeficientes de correlación

superiores a 0.9. La precisión y los tiempos de retención se verificaron en dos ocasiones durante la campaña utilizando el mismo estándar. La validación de las mediciones se realizó posteriormente revisando cada cromatograma para identificar desviaciones en los tiempos de retención y posibles problemas en la integración de picos.

5.2.2 Distribución de las especies de COV

El análisis de los precursores de ozono se realizó con los datos de las 5:00 a las 9:00 h, debido a las siguientes características: primero, durante éste periodo se inicia la circulación del tránsito vehicular y se registran las concentraciones más altas de CO, NOx y COV, durante el cual se introducen grandes cantidades de emisiones frescas a la atmósfera. En segundo lugar, la altura de la capa de mezcla es baja, lo que mantiene las concentraciones altas a nivel de superficie y evita que se mezclen las emisiones envejecidas de las capas altas con las frescas de la superficie. Por último, la actividad fotoquímica es prácticamente nula, lo que minimiza el efecto de transformaciones atmosféricas sobre las concentraciones de COV y NOx, por lo que la mayor abundancia de todas las especies las encontramos en este periodo.

La figura 5.4 es la representación gráfica de los datos de la Tabla 5.5 e incluye las 22 especies que se determinaron. Las 10 especies más abundantes de MER representan el 89% del total de las concentraciones de las 22 especies de COV, en la estación PED representan el 90% del total; en ambas estaciones se observa que las 10 especies más abundantes son consistentes para el periodo de interés (propano, n-butano, isopentano, tolueno, i-butano, etileno, propileno, n-hexano, etano y 2,2,4- trimetilpentano). Los alcanos propano y n-butano para ambos casos aportan más del 50%, estos compuestos están relacionados con las emisiones de gas LP; el aromático más abundante es el tolueno y los alquenos más abundantes son etileno y propileno.

Tabla 5.5. Composición de los COV para la estación MER y PED durante la campaña piloto de marzo a junio de 2012 para el periodo de 5:00 a 9:00 h.

	MER-Tipo 2							PED-Tipo 3						
	Concentración (ppbC)							Concentración (ppbC)						
	n	% datos válidos	promedio	mediana	desv. est.	Mínimo	Máximo	n	% datos válidos	promedio	mediana	desv. est.	Mínimo	Máximo
ALCANOS														
Etano	535	88	27.5	25.1	12.2	5.1	83.3	584	96	17.9	16.4	7.8	5.6	48.2
Propano	535	88	284.1	248.9	158.3	37.7	1018.5	584	96	165.5	145.6	92.9	22.9	760.3
<i>n</i> -Butano	535	88	152.5	137.5	82.8	17.4	513.2	584	96	77.9	70.1	41.8	11.7	255.4
<i>i</i> -Butano	535	88	49.7	44.9	27.0	5.2	167.3	584	96	30.8	28.4	16.0	4.9	94.4
3-metilpentano	536	88	3.5	3.2	1.6	0.5	9.3	601	99	2.9	2.6	1.5	0.5	10.9
2,4-dimetilpentano	536	88	4.8	4.4	2.7	0.6	18.3	600	98	3.4	3.0	2.2	0.4	12.7
2,2,4-trimetilpentano	536	88	19.9	18.0	10.2	2.6	63.3	601	99	19.6	18.1	10.9	2.6	67.9
Isopentano	535	88	77.9	63.9	57.3	7.9	537.1	584	96	22.4	18.1	20.9	3.3	322.5
<i>n</i> -Hexano	536	88	29.4	23.0	23.9	2.6	190.0	601	99	10.4	9.8	5.5	1.7	34.6
ALQUENOS														
Eteno	535	88	37.0	34.6	17.4	4.6	90.9	584	96	24.0	22.8	12.9	1.8	69.2
Propeno	535	88	35.4	34.3	10.8	10.6	77.1	584	96	20.0	19.9	6.6	5.8	44.3
1-Buteno	532	87	9.8	9.1	4.5	1.2	29.0	575	94	5.5	5.3	2.8	0.5	17.2
cis-2-Buteno	535	88	6.2	5.5	3.5	0.8	22.6	584	96	3.7	3.4	2.0	0.4	17.8
trans-2-buteno	528	87	6.3	5.8	3.4	0.7	25.9	584	96	5.5	5.1	2.9	0.7	22.9
1,3-butadieno	527	86	7.3	7.3	2.8	1.2	16.4	584	96	2.6	2.5	1.1	0.7	6.4
Isopreno	535	88	7.6	6.9	4.0	1.0	26.4	571	94	2.6	2.2	1.8	0.2	18.0
AROMÁTICOS														
Benceno	536	88	9.9	9.7	3.0	3.2	19.6	601	99	5.3	5.1	2.2	1.0	12.4
Tolueno	536	88	64.5	58.0	30.2	17.4	279.5	601	99	27.0	25.1	13.3	5.1	91.7
Etilbenceno	536	88	7.3	7.0	3.6	0.6	23.1	601	99	3.5	3.0	2.4	0.3	16.0
m-p-Xileno	536	88	12.1	11.6	4.6	1.8	31.0	601	99	4.2	4.0	2.6	0.5	30.7
o-Xileno	536	88	9.8	9.4	4.6	0.9	28.2	601	99	3.1	2.7	2.2	0.2	22.5
1,2,4-trimetilbenceno	536	88	7.8	7.3	4.1	0.5	23.4	597	98	2.8	2.3	2.2	0.3	15.4

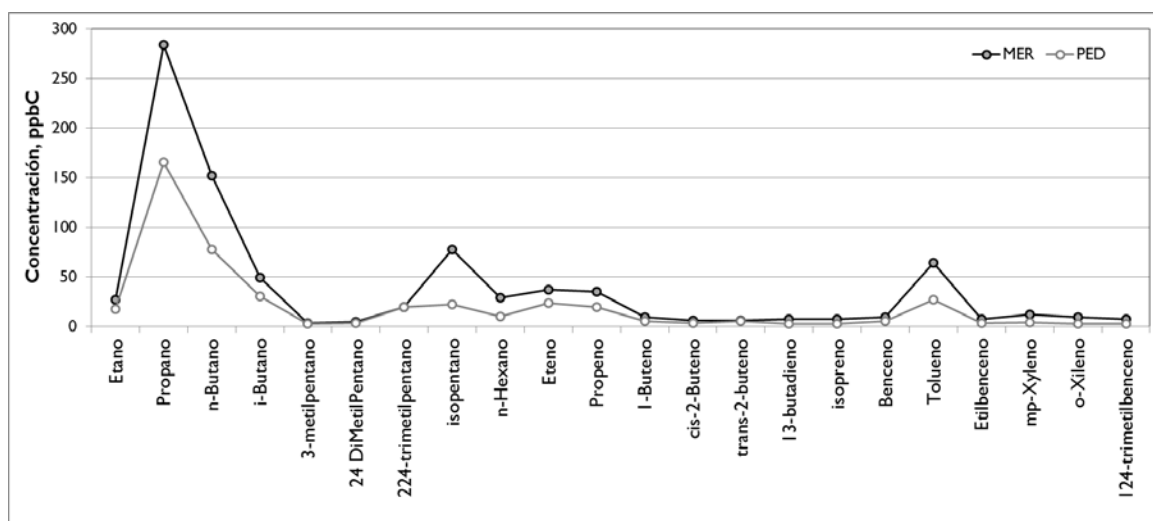


Figura 5.4. Concentración promedio de las 22 especies de COV para MER y PED (5:00 – 9:00 h)

Las 22 especies analizadas cuentan con suficiencia de información con más del 75% de datos, los alcanos en ambas estaciones representan más del 75% del total y presentan las concentraciones más altas como es el caso del propano y n-butano. En MER los aromáticos representan el 13%, con la mayor concentración registrada por el tolueno con 64.5 ppbC y representa más del 50% de los 7 aromáticos determinados, y los alquenos son el 12% del total, con la mayor concentración del etileno y el propileno con 37 ppbC y 35.4 ppbC respectivamente. En la estación PED los alquenos representan el 14% del total de COV, la mayor concentración la registró el etileno con 24 ppbC, seguido por el propileno con 20 ppbC, ambos representan el 69% de los alquenos registrados, y por último los aromáticos representan 10% del total, el tolueno registró 27 ppbC, que representa entre 5 y 10 veces la concentración de los otros aromáticos registrados (Figura 5.5). La distribución de los tres grupos concuerda con lo encontrado en estudios previos (Arriaga, et al., 1997; Múgica et al., 2002; Velasco et al., 2007, Sosa et al., 2009).

Al analizar la información de la estadística básica, la mayoría de las especies de la estación MER presentan en promedio una concentración mayor al 40% que lo registrado en la estación PED, este resultado es esperado, ya que MER es la estación Tipo 2, la cual se encuentra ubicada en un área con alta densidad de emisiones de precursores de O_3 (COV y NOx) y su objetivo es capturar la concentración de los precursores en el área urbana.

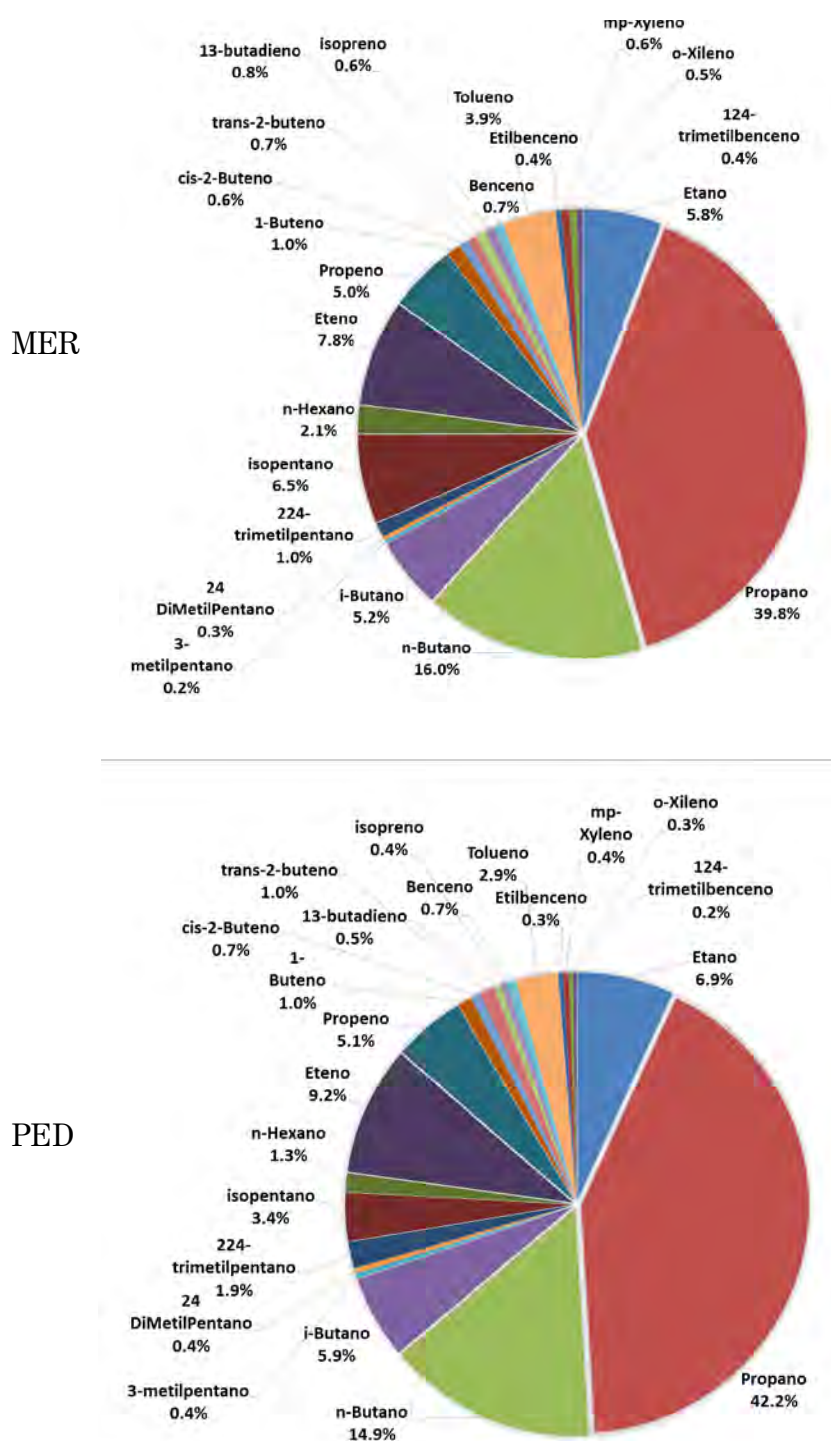


Figura 5.5. Distribución del promedio de concentración (ppbC) de las 22 especies de COV para la estación MER y PED, para el periodo de 6:00 a 9:00 h, durante la campaña piloto de marzo a junio de 2012.

5.2.3 Variaciones horarias, semanales y temporales de COV

Los COV muestran perfiles horarios similares a los contaminantes primarios como CO y NO_x, mencionados anteriormente (Figura 5.6). Los vientos débiles e inversiones térmicas por la noche permiten las altas concentraciones de especies primarias con origen antropogénico, en una capa límite baja durante las primeras horas de la mañana, cuando se dan los picos de emisiones, debidos al intenso tránsito vehicular aunado a la acumulación de los contaminantes por la noche, este fenómeno se da principalmente durante la época seca que va de noviembre a mayo. La ausencia de una eficiente remoción química aumenta la acumulación de COV reactivos, como olefinas y algunas especies aromáticas. Sin embargo, las grandes edificaciones y largas vías de rodamiento en la ciudad, han reducido este efecto adverso sobre la calidad del aire. El calor almacenado en las superficies de edificaciones (ΔQ_s) durante el día, es el mayor componente del balance de energía y su liberación durante toda la noche es suficiente para mantener las condiciones de turbulencia en una capa de ~200 m por encima de la superficie (Velasco et al., 2008). Sin la presencia de esta turbulencia, la misma cantidad de contaminantes se podrían acumular en la capa más superficial, deteriorando aún más la calidad del aire. Después de éste periodo en las primeras horas de la mañana, las concentraciones de las especies primarias decrecen rápidamente por dilución en una rápida expansión de la capa límite y por las reacciones fotoquímicas con el radical hidroxilo (OH). La expansión de la capa límite y la fuerte actividad fotoquímica responden a la intensa radiación solar que recibe la Ciudad de México. A media tarde, la capa límite alcanza su altura máxima de 2 a 4 km, cuando los contaminantes secundarios como el O₃ registran las concentraciones más elevadas, al contrario de las emisiones primarias de COV que registran los valores más bajos. Estos patrones horarios han sido descritos anteriormente en otros sitios dentro de los límites de la zona metropolitana (Velasco et al., 2007; 2008; de Gouw et al., 2009; Fortner et al., 2009; Wöhrnschimmel et al., 2010).

En el análisis por día de la semana, se encontró que no hay una variación significativa en los patrones horarios y en la magnitud de las mediciones de alcanos, alquenos y aromáticos durante los días hábiles (lunes a viernes) y su patrón es similar al que presenta el CO. Para los sábados la magnitud fue menor sólo durante el pico matutino comparado con los días hábiles. Se observó una característica interesante para las emisiones de los contaminantes primarios como CO, NO_x y SO₂, y es que durante las primeras horas de la madrugada (0:00 a 7:00 h) las concentraciones de los sábados fueron mayores comparadas con las de los otros días de la semana. Las especies aromáticas muestran que la diferencia con las concentraciones para ambos sitios es mayor del 10% y 25%. Este comportamiento fue llamado “efecto de fiesta” originado por las actividades sociales y de entretenimiento durante las noches de los viernes, el cual incrementa los niveles de tránsito vehicular

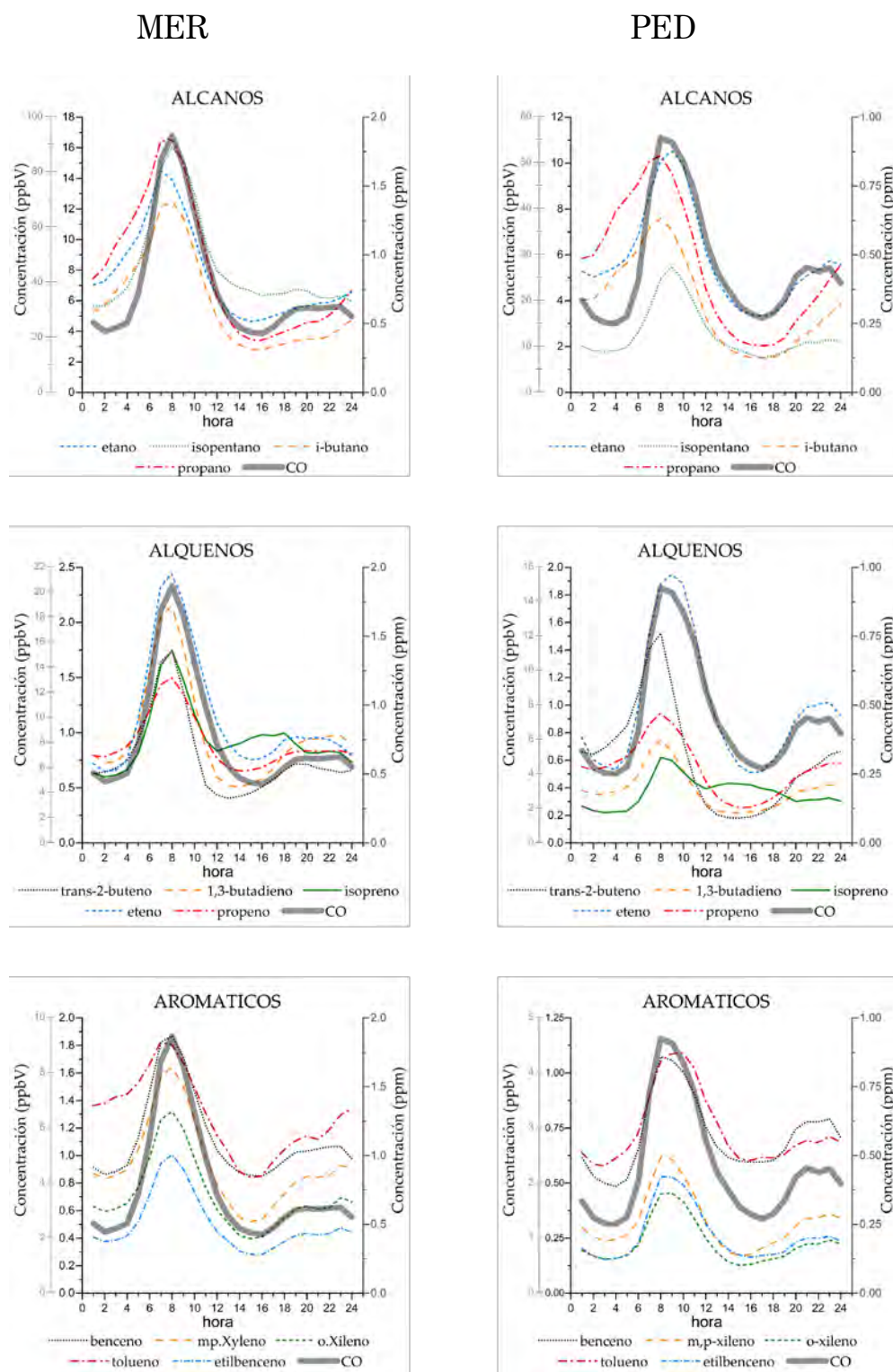


Figura 5.6. Perfil horario de algunas especies de COV para MER y PED, durante la campaña piloto de marzo a junio de 2012 (escala izquierda COV, escala derecha CO).

Este efecto fue reportado en las mediciones del flujo de covarianza de Foucault (Eddy covariance¹) para CO₂ y algunas especies de COV (Velasco et al 2009; 2014). En el contexto de una capa límite conductiva y una atmósfera reactiva, el “efecto de fiesta” puede tener un papel importante en la fotoquímica de los fines de semana. Se encontró que, en promedio, la concentración para la suma de los 9 alcanos durante todo el día en MER fue de 3% mayor en sábados y 17% menor en domingos. Similarmente, la suma de las 7 olefinas fue 1% mayor y 16% menor, y la suma de los 6 aromáticos fue 4% mayor y 24% menor en estos días, respectivamente. Las bajas concentraciones encontradas en los domingos, se relacionan con el bajo tránsito vehicular durante todo el día comparado con los otros días de la semana y la reducción de actividad industrial y de servicios. Las concentraciones para PED tienen un patrón similar en función de los días de la semana, con excepción de las especies aromáticas en los sábados, que registraron entre 1% y 32% menos que los otros días.

Las altas concentraciones de COV en sábados también fueron acompañados de altas concentraciones de O₃ y PM_{2.5}. Con base en el intervalo de la desviación estándar obtenida para los 4 meses de datos, el pico de concentración de O₃ y PM_{2.5} fue 7-18 ppb y de 1-7 µg/m³ mayor que en los otros días de la semana, en PED y en MER es de 0-4 ppb y 2-7 µg/m³ mayor a los días laborables. En contraste, los menores picos de concentración para O₃ y PM_{2.5} se presentaron en domingo. El pico de concentración de O₃ en PED y MER fue 4-19 y 2-20 ppb menor que los días laborables y el pico de PM_{2.5} fue de 8-9 µg/m³ y 1-6 µg/m³, respectivamente (Figura 5.7 y 5.8).

Stephens et al. (2008) realizó un estudio con los datos de calidad del aire del SIMAT de 1986 a 2007, en el cual encontró que los días laborables presentaban patrones similares en sus perfiles. Las concentraciones de los contaminantes primarios como CO y NO_x eran menores en sábados y domingos comparados con los días laborables, pero no para el caso del O₃. Los picos de O₃ eran mayores el fin de semana comparado con los otros días de la semana. Sus resultados fueron consistentes con una atmósfera con un régimen limitado por COV, esto significa que cualquier reducción sobre los COV es positiva, en cambio sólo una gran reducción de emisiones de NO_x puede ser efectiva; una reducción pequeña de NO_x puede ser ineficiente e incluso puede provocar un aumento en la concentración de O₃.

¹ Es un método directo para cuantificar el intercambio de CO₂, H₂O, otros gases y energía entre la superficie terrestre y la atmósfera en áreas de distintas dimensiones, el método se fundamenta en la teoría del transporte turbulento en la capa exterior de la atmósfera, calcula flujos escalares y de energía a partir de la covarianza entre la velocidad vertical del viento y la concentración de gas a una distancia determinada por encima de la superficie (Sala et al., 2000)

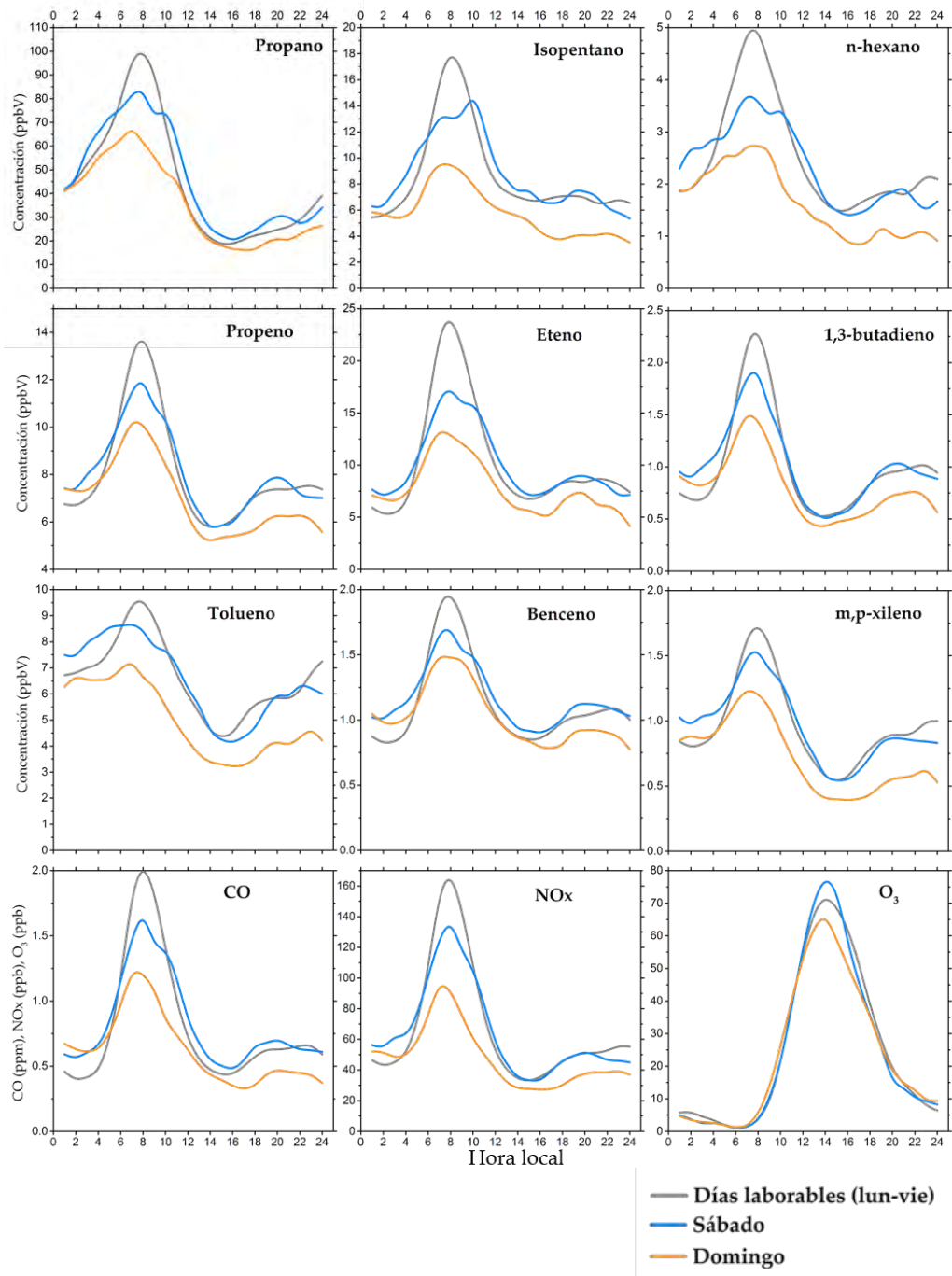


Figure 5.7. Perfil horario por día de la semana de algunas especies de COV y CO, NO_x y O₃, para la estación MER, durante la campaña piloto de marzo a junio de 2012.

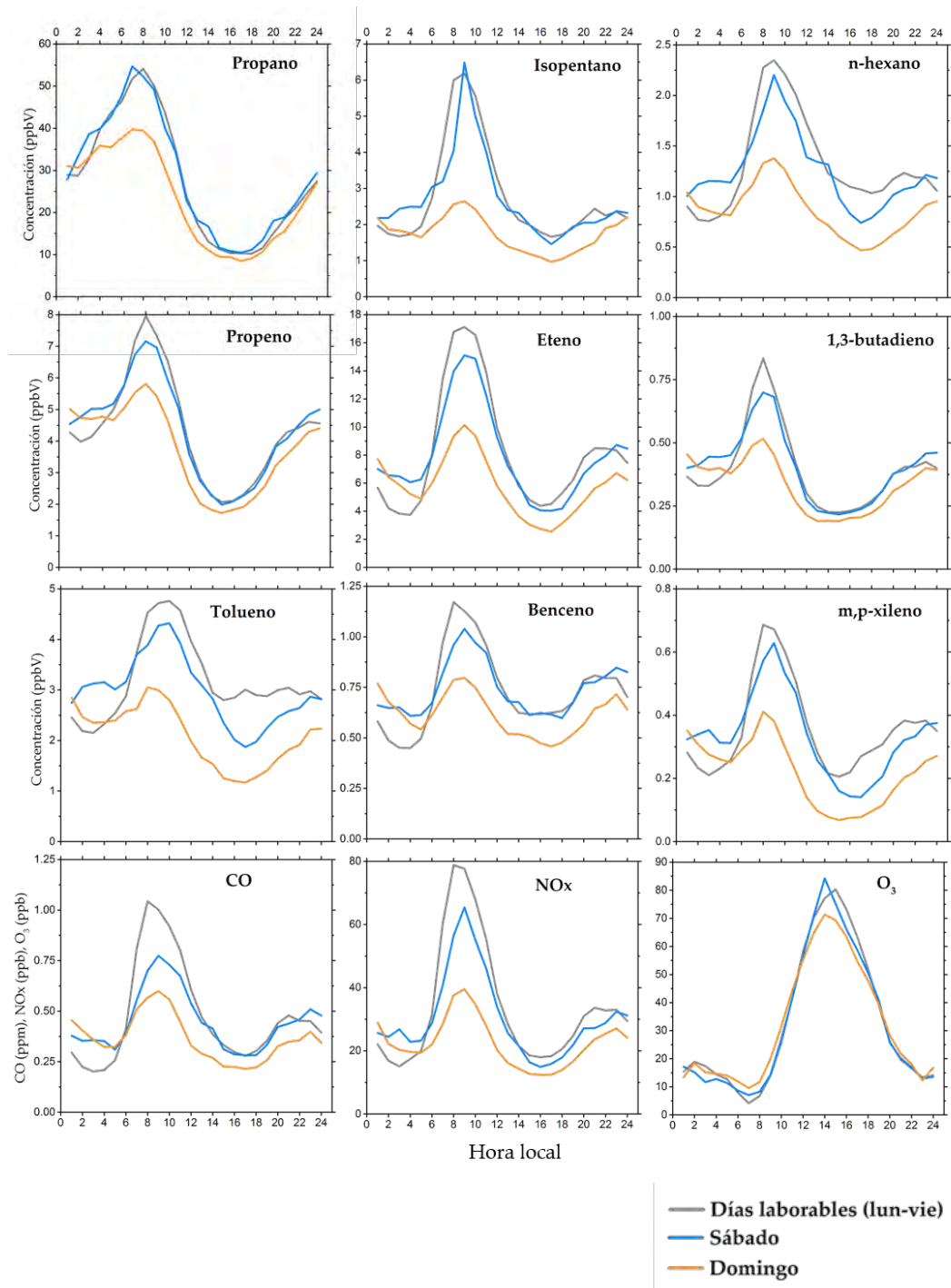


Figure 5.8. Perfil horario por día de la semana, de algunas especies de COV, CO, NO_x y O₃, para la estación PED, durante la campaña piloto de marzo a junio de 2012.

En 2008, las autoridades ambientales extendieron el programa “Hoy No Circula” al sábado, esto con la finalidad de frenar la circulación de vehículos foráneos y viejos importados de Estados Unidos de más de 10 años. Las mediciones realizadas en la torre de flujos por covarianza de Eddy para CO₂ y otras especies asociadas al tránsito vehicular, como olefinas y C2-Benceno, en la campaña de 2006, no mostraron una diferencia clara entre días laborables y sábados (Velasco et al., 2009). Posteriormente en 2012 se volvieron a realizar mediciones de flujos de CO₂, encontrando que seis años después las emisiones de CO₂ en sábados eran claramente menores que en los días laborables en un 25% (Velasco et al., 2014).

Los picos de concentración altos para O₃ en sábado sugieren que la reducción de las emisiones de COV y NOx con la nueva restricción vehicular no fue eficiente, a diferencia del CO₂. Las emisiones de tránsito vehicular de COV y NOX podrían haber decrecido, pero no en la magnitud y proporción necesario para reducir la producción de O₃ en sábados (Figura 5.7, y 5.8).

La variación temporal en las concentraciones atmosféricas responde a los cambios de los parámetros climáticos más que a comportamientos sociales. La concentración de contaminantes primarios como CO, NOx, SO₂ y PM₁₀ son mayores en la época seca-fría, que va de noviembre a febrero, mientras que el O₃ presenta la mayor concentración en los meses secos-calientes (marzo a mayo), cuando la radiación solar es mayor y la nubosidad muy baja. Para el caso de PM_{2.5}, el cual es una mezcla de emisiones primarias y reacciones fotoquímicas, su concentración máxima ocurre en la época seca de diciembre a mayo. Para todos los contaminantes durante la época de lluvias se registran las concentraciones más bajas, debidas a la ventilación convectiva y remoción húmeda (SMA-GDF, 2009). Considerando la variación mensual de las 22 especies de COV para todo el periodo de medición de enero a junio de 2012, la mayor concentración se registró durante el pico matutino de enero y febrero (Figura 5.9). Durante estos meses hay menor intensidad de radiación solar, por lo que se reduce la disponibilidad de energía que produce la turbulencia, aunado a las condiciones de estabilidad atmosférica y la acumulación de contaminantes en la superficie de la capa límite. Se encontró que la suma de los 9 alcanos, 7 alquenos y 6 aromáticos, considerando el periodo de 6:00 a 9:00 h, las concentraciones pico durante los meses de invierno de enero a febrero fueron de 35%, 26% y 19% mayores en MER y 28%, 8% y 19% mayores en PED, comparado con la temporada de O₃ de marzo a mayo.

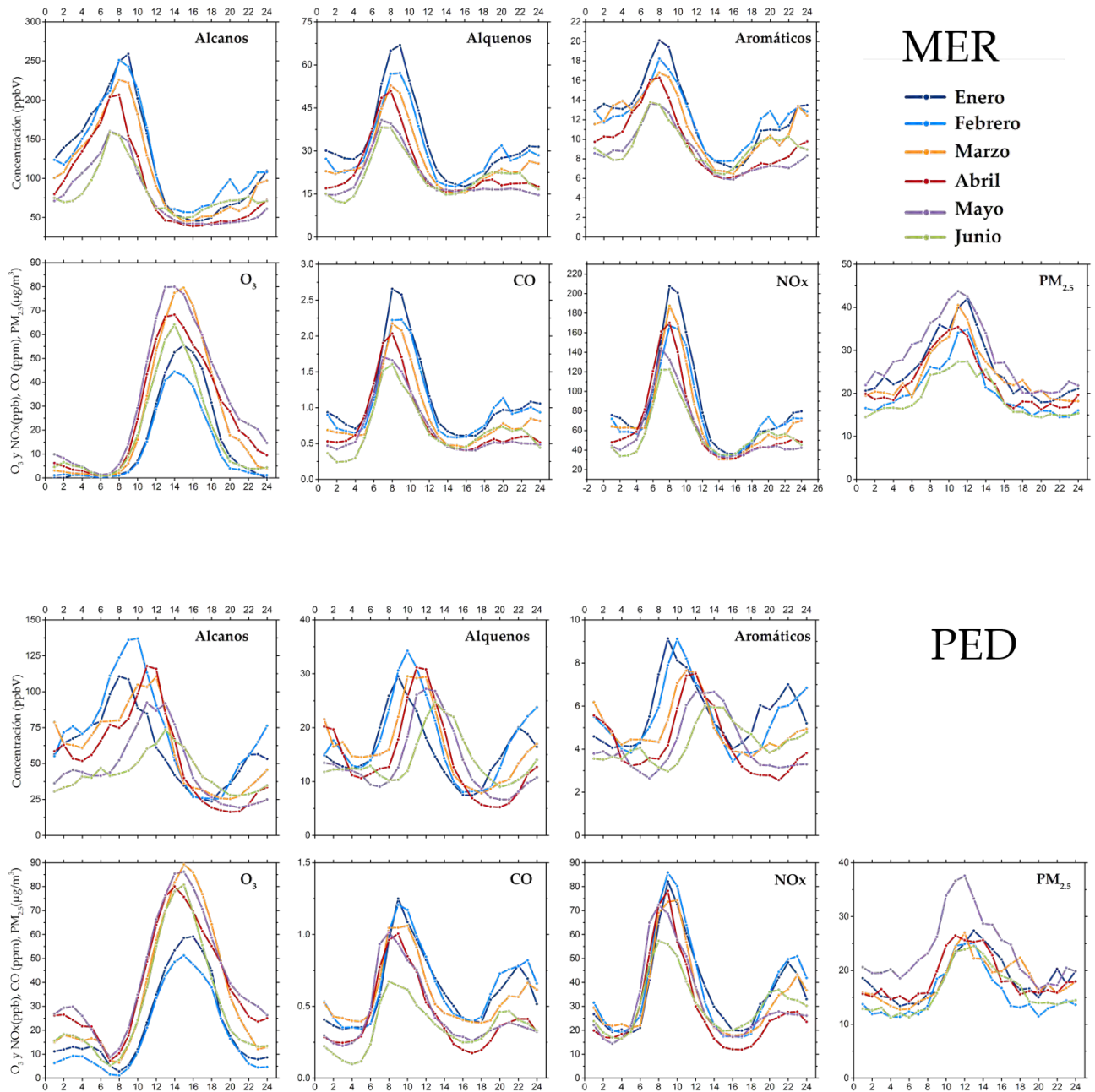


Figure 5.9. Perfil horario mensual de la media geométrica de los grupos de COV, CO, NOx, PM_{2.5} y O₃, para la estación MER y PED, durante la campaña piloto de marzo a junio de 2012

5.2.4 Comparación de las mediciones a través del tiempo de las especies de COV

En la Tabla 5.6 se presenta la concentración de las 22 especies medidas en MER y PED durante las primeras horas de la mañana (6:00 a 9:00), de los meses de marzo a mayo de la campaña piloto y se compara con los datos obtenidos durante la campaña de 2003 realizada por Velasco et al. (2007), con excepción del 2,2,4-trimetilpentano, 2,4-dimetilpentano y 1-butano, los cuales no fueron determinados. Estas concentraciones se incluyen para evaluar los cambios de los COV en la Ciudad de México. Hace 10 años se utilizó el periodo donde se presentaba el pico de emisión que era entre las 6:00 y las 9:00h, sin embargo, actualmente comienza desde las 5:00 y algunas especies termina a las 10:00h como una consecuencia de la expansión de la zona urbana en la Ciudad de México. Para el propósito de comparar las concentraciones de hace 10 años con las actuales sólo se consideraron las horas de 6:00 a 9:00h y de los días laborables.

Las mediciones de los siete alcanos y los seis aromáticos, muestran consistencia en las reducciones para ambos sitios. Con base en las concentraciones durante este periodo de la mañana, los alcanos decrecen entre 33-44% en MER y 29-65% en PED, con una reducción en la media de 36% y 42% respectivamente. Las especies de aromáticos muestran una mayor reducción. Las concentraciones individuales decrecen entre 50-81% en MER y 43-83% en PED, con una reducción en la media de 60% y 57% respectivamente. En ambos sitios m,p-xileno muestra la mayor reducción seguido por el 2,4-trimetilbenceno. El benceno, etilbenceno, o-xileno y tolueno reportan reducción de más del 50% en al menos uno de los sitios.

Los alcanos ligeros relacionados con el Gas LP (propano, n-butano e i-butano), muestran una reducción importante del 33% al 45% en ambos sitios, lo cual sugiere una reducción en las fugas de Gas LP. En contraste, ninguna de las olefinas muestra una reducción clara. Con excepción del etileno en ambos sitios y el trans-2-buteno en MER, la concentración de las otras olefinas se ha incrementado. La suma de las seis olefinas en ambos años se incrementó entre 4% y 24% en MER y entre 5% y 52% en PED, por otro lado, la media presentó un 10% y 16% respectivamente, lo cual puede deberse al aumento del parque vehicular, y las emisiones relacionadas con el transporte.

Tabla 5.6. Comparación de la media de las concentraciones de COV en los días laborables de marzo a mayo de 2012 y las últimas dos semanas de abril en 2003, para el periodo de 6:00 a 9:00 h. Los números a la derecha indican la desviación estándar. Las especies están ordenadas de forma descendente de acuerdo a las concentraciones de MER de 2012.

Especies	MER-2003	MER-2012	PED-2003	PED-2012
	Concentración (ppbv)			
ALCANOS				
Propano	133.91 ± 44.64	↓89.13 ± 59.45	84.37 ± 28.92	↓50.89 ± 33.21
<i>n</i> -Butano	56.74 ± 14.19	↓35.05 ± 22.62	32.31 ± 10.91	↓17.68 ± 11.32
Etano	20.05 ± 10.03	↓15.04 ± 5.78	11.11 ± 5.29	↓8.34 ± 2.99
Isopentano	22.53 ± 4.51	↓13.05 ± 12.06	9.60 ± 3.74	↓3.34 ± 1.98
<i>i</i> -Butano	20.61 ± 5.15	↓11.60 ± 7.23	11.88 ± 3.97	↓7.06 ± 4.34
<i>n</i> -Hexano	7.20 ± 1.20	↓3.92 ± 2.27	2.04 ± 0.71	↓1.45 ± 0.70
2,2,4-trimetilpentano	---	2.48 ± 1.27	---	2.22 ± 0.96
2,4-dimetilpentano	---	0.59 ± 0.36	---	0.39 ± 0.19
3-metilpentano	4.74 ± 0.79	↓0.56 ± 0.28	1.81 ± 0.54	↓0.41 ± 0.20
ALQUENOS				
Eteno	21.89 ± 10.95	↓19.34 ± 6.84	12.19 ± 7.32	↓10.38 ± 3.87
Propeno	8.14 ± 2.71	↑11.96 ± 3.38	3.76 ± 1.05	↑6.47 ± 1.95
1-Buteno	---	2.39 ± 1.03	---	1.22 ± 0.60
1,3-butadieno	0.70 ± 0.18	↑1.81 ± 0.60	0.29 ± 0.06	↑0.82 ± 0.32
trans-2-buteno	1.69 ± 0.42	↓1.48 ± 0.89	0.59 ± 0.20	↑1.28 ± 0.64
cis-2-Buteno	1.37 ± 0.34	↑1.42 ± 0.93	0.64 ± 0.35	↑0.85 ± 0.44
Isopreno	0.24 ± 0.05	↑1.33 ± 0.77	0.00 ± 0.11	↑0.39 ± 0.23
AROMÁTICOS				
Tolueno	17.88 ± 2.55	↓8.99 ± 5.18	5.90 ± 1.51	↓3.34 ± 1.91
Benceno	4.80 ± 0.80	↓1.63 ± 0.42	1.78 ± 0.41	↓0.80 ± 0.26
m-p-Xileno	7.30 ± 0.91	↓1.42 ± 0.58	2.44 ± 0.66	↓0.42 ± 0.25
o-Xileno	2.37 ± 0.30	↓1.09 ± 0.58	0.94 ± 0.24	↓0.29 ± 0.22
Etilbenceno	2.07 ± 0.26	↓0.82 ± 0.45	0.73 ± 0.17	↓0.33 ± 0.22
1,2,4-trimetilbenceno	2.67 ± 0.30	↓0.78 ± 0.42	0.85 ± 0.22	↓0.24 ± 0.18

Estadísticamente no se puede realizar una evaluación de los cambios en las concentraciones, debido al número de muestras colectadas durante la campaña de 2003, fueron menos de 10, sin embargo, se proporciona información sobre la reducción e incremento de ciertas especies, a pesar del crecimiento de la flota vehicular y de otras actividades antropogénicas como servicios y actividades comerciales durante este periodo.

Arriaga-Colina et al. (2004) y Velasco et al. (2007) han reportado una estabilización aparente y un posible decremento de la concentración total de más de 50 especies con base en los datos colectados de COV en ambos sitios. Wöhrnschimmel et al. (2010) también observó un decremento en algunos COV asociados al Gas LP, así como al consumo y evaporación de las emisiones de escapes de los automotores en diferentes sectores de la ciudad durante el periodo de 2000 – 2007. Este último concuerda con las reducciones observadas aquí de alcanos y aromáticos, pero no en alquenos, los cuales están fuertemente relacionados con las emisiones de los vehículos.

5.2.5 Reactividad de las especies de COV

La reactividad de cada componente se estimó multiplicando su concentración en ppbC por el factor MIR (en ppbC), la reactividad de los COV se estima sumando la reactividad de cada uno de los componentes.

En ciudades con alta contaminación atmosférica es importante examinar la distribución de los COV en términos de su reactividad con el radical hidroxilo (OH), el cual representa la contribución de cada especie de COV a la tasa de pérdida de OH, que está relacionada con la tasa de formación del radical peroxi, el cual, frecuentemente limita la formación de ozono (E. Velasco et al, 2007). La cantidad de ozono producido por un determinado hidrocarburo depende de su mecanismo de oxidación, su abundancia y las concentraciones de NO_x (Carter, 1994). Con el fin de conocer la contribución relativa en la fotoquímica de los compuestos orgánicos que se registraron en los dos sitios de monitoreo, se realizó el cálculo de la reactividad de las 22 especies de acuerdo a su coeficiente de reacción del OH publicados por Atkinson (1997) a 298 K y 1 atm.

En la tabla 5.7 se presenta la lista de los 22 COV determinados en los dos sitios de monitoreo con sus valores de reactividad con OH y el potencial de formación de ozono (PFO), calculado con la escala de máxima reactividad incremental (MIR).

Al analizar la información obtenida por MIR se encontró que el total de potencial de formación de ozono en MER (684.2 ppb(O₃)/ppbC(COV)) fue dos veces mayor que el encontrado en la estación PED (357.3 ppb(O₃)/ppbC(COV)), en ambos casos el mayor potencial se encontró en las especies de alquenos que sumando el potencial de cada especie representan más del 50% del total, por lo que tienen una mayor aportación en el Potencial de Formación de Ozono (PFO), en un estudio realizado en Taiwán, el mayor aporte de PFO fue de los aromáticos con más del 60%, este comportamiento también fue observado en Alemania y España (Tsai et al., 2008).

Tabla 5.7. Promedio de las concentraciones atmosféricas de los COV, potencial de formación de ozono (PFO) y reactividad OH, medidos en la prueba piloto (marzo a junio de 2012) para la estación MER y PED para el periodo de 5:00 a 9:00 h.

	MIR (ppbC)	Coef. OH*	MER-Tipo 2			PED-Tipo 3		
			Concentración (ppbC)	PFO**	reactividad OH (s ⁻¹)***	Concentración (ppbC)	PFO**	reactividad OH (s ⁻¹)***
ALCANOS								
Etano	0.10	0.257	27.5	2.8	0.087	17.9	1.8	0.057
Propano	0.17	1.15	284.1	48.3	2.682	165.5	28.1	1.563
<i>n</i> -Butano	0.40	2.54	152.5	61.0	2.385	77.9	31.2	1.218
<i>i</i> -Butano	0.41	2.19	49.7	20.4	0.671	30.8	12.6	0.415
3-metilpentano	0.62	5.70	3.5	2.2	0.081	2.9	1.8	0.067
2,4-dimetilpentano	0.49	5.20	4.8	2.4	0.089	3.4	1.7	0.062
2,2,4-trimetilpentano	0.43	3.60	19.9	8.5	0.220	19.6	8.4	0.217
Isopentano	0.51	3.70	77.9	39.7	1.419	22.4	11.4	0.409
<i>n</i> -Hexano	0.43	5.61	29.4	12.6	0.677	10.4	4.5	0.240
ALQUENOS								
Eteno	2.65	8.52	37.0	98.1	3.885	24.0	63.6	2.517
Propeno	3.38	26.3	35.4	119.6	7.638	20.0	67.7	4.324
1-Buteno	3.00	31.4	9.8	29.3	1.886	5.5	16.4	1.054
cis-2-Buteno	3.86	56.4	6.2	23.9	2.147	3.7	14.1	1.272
trans-2-buteno	4.07	64.0	6.3	25.7	2.485	5.5	22.3	2.158
1,3-butadieno	3.83	66.6	7.3	28.1	3.009	2.6	9.9	1.055
Isopreno	3.03	101.0	7.6	23.0	3.774	2.6	7.8	1.278
AROMÁTICOS								
Benceno	0.22	1.23	9.9	2.2	0.050	5.3	1.2	0.027
Tolueno	1.09	5.96	64.5	70.4	1.354	27.0	29.4	0.566
Etilbenceno	0.77	7.10	7.3	5.6	0.160	3.5	2.7	0.076
m-p-Xileno	2.06	18.95	12.1	24.8	0.704	4.2	8.7	0.246
o-Xileno	2.07	13.70	9.8	20.2	0.412	3.1	6.5	0.133
1,2,4-trimetilbenceno	2.00	32.50	7.8	15.5	0.691	2.8	5.7	0.252

* Los coeficientes de la tasa de reacción del OH están calculados a 298 K y 1 atm, (cm³ molecula⁻¹ s⁻¹) x 10⁻¹²

** Unidades del PFO es ppb (O₃) y ppbC (COV).

*** Para obtener las unidades de reactividad en s⁻¹, la concentración de COV fue transformada a unidades de moléculas cm⁻³.

Las cinco especies que tienen la mayor contribución del potencial de formación de ozono en las dos estaciones son: propeno y eteno (alquenos), tolueno (aromático), *n*-butano y propano (alcanos), la suma de la contribución de estas especies es del 58% en MER y del 62% en PED de la suma total, estas especies coinciden en ser también de las 10 especies con mayor concentración registrada.

En cuanto a la reactividad por OH, las siete especies más abundantes en términos de su contribución relativa en la fotoquímica para ambas estaciones incluye cinco alquenos y dos alcanos, en la estación MER son: propeno, eteno, isopreno, 1,3-butadieno, propano, trans-2-buteno, n-butano. En PED son: propeno, eteno, trans-2-buteno, propano, isopreno, cis-2-buteno y n-butano. En este caso 4 de las especies reportadas no son de las 10 más abundantes: isopreno, 1,3-butadieno, cis-2-buteno y trans-2-buteno, sin embargo, el valor de su tasa de reacción con el OH es alto y su contribución en la fotoquímica debe ser tomada en cuenta, al analizar la magnitud de ambas estaciones se observa que en la mayoría de las especies registradas en MER su reactividad por OH es el doble de lo que presentan las mismas especies en la estación PED, mostrando la diferencia en las concentraciones que ambas estaciones registran (Tabla 5.6).

De acuerdo a estos resultados, la concentración que registra cada especie es importante como se puede ver en los alcanos (propano y n-butano) que tienen valores bajos de MIR y del coeficiente de OH, por lo que se consideran como no reactivos, sin embargo, las altas concentraciones que se encuentran en la atmósfera de la Ciudad de México, los convierte en especies importantes para reducir la formación de O₃ (Velasco et al., 2007; Sosa et al., 2009). En las mediciones realizadas por Shirley et al (2006), encontró que del 72% de reactividad de los COV, el promedio de la tasa de reactividad del OH por ppbC de COV es de $\sim 0.02\text{s}^{-1}\text{ ppbC}^{-1}$, y se debe a la gran abundancia de alcanos menos reactivos, principalmente al propano registrado en la Ciudad de México, en comparación con ciudades de Estados Unidos como Nueva York que presenta $\sim 0.07\text{s}^{-1}\text{ ppbC}^{-1}$, donde este tipo de compuestos no son tan abundantes.

Con base en la concentración de volumen por átomos de carbón (ppbC) los alcanos registran los valores más altos. Sin embargo, con base en el potencial de formación de ozono y la velocidad de reacción en la producción fotoquímica los alquenos presentan la mayor contribución. A pesar de que los alcanos tienen la mayor presencia en la atmósfera, por su baja reactividad contribuyen menos en el potencial de formación de ozono. Al contrario, los alquenos presentan bajas concentraciones, pero debido a su alta reactividad tienen la mayor contribución en la formación de ozono, lo cual es consistente con lo encontrado en otras ciudades (Russell, 1995; NESCAUM, 1995; Wert et al., 2003; Zou et al., 2015).

Al evaluar la evolución de la reactividad con el radical hidroxilo (OH), y comparando lo obtenido en esta campaña con las mediciones realizadas en 2003 por Velasco et al. (2007) y utilizando la información de la Tabla 5.6, las mediciones de los 7 alcanos en ambas campañas durante el pico de emisión matutino muestran una reactividad de 40% y 46% menor en MER y PED en 2012; de la misma manera la reactividad de OH en las 6 especies de aromáticos decrece un 67% en ambos sitios. En contraste las seis olefinas evaluadas

en ambas campañas reportan un incremento del 38% y 63% respectivamente, son el único grupo que presenta incremento que puede deberse al incremento del parque vehicular. El isopreno, 1,3-butadieno y propeno muestran el mayor incremento, mientras los aromáticos de 8- y 9- carbonos muestran un decremento menor. La reactividad de OH de m,p-xileno y 1,2,4-trimetilbenceno decrece en más del 70%.

5.2.6 Envejecimiento de las masas de aire utilizando los datos de la campaña piloto

Para mostrar el efecto de agotamiento o envejecimiento de las masas de aire, con la finalidad de evaluar que la selección de los sitios de precursores de O_3 es adecuada y cumplen con los objetivos de monitoreo, se compararon la relación de ciertas especies de aromáticos, benceno, tolueno y m,p-xileno, estas tres especies tienen relación con fuentes vehiculares, aunque en diferente proporción y el tolueno que muestra aporte de otras fuentes de emisión como industrial y de servicios. Estos tres compuestos presentan una variedad considerable en cuanto a su reactividad relativa (MIR) y OH (Tabla 5.7), además que su tiempo de vida en la atmósfera estimado presenta un periodo de una semana (benceno) a dos días (tolueno) o de 15 horas (m,p-xileno). Por lo tanto, estas especies proveen de información que permite distinguir los diferentes tipos de fuentes e identificar la influencia de emisiones frescas contra las envejecidas. En la estación MER (Tipo 2), se espera la influencia de las emisiones frescas, la correlación entre estas especies es significativa ($p < 0.05$) entre benceno y tolueno es de 0.74 y entre m,p-xileno y tolueno es de 0.84, por otro lado, la relación entre benceno y tolueno (B/T) es de 0.16 y la relación de m,p-xileno y tolueno (X/T) es de 0.17, considerando todos los datos horarios para el periodo de marzo a junio de 2012. En la estación PED (Tipo 3) viento abajo, se espera una influencia de las emisiones envejecidas debidas al transporte y actividad fotolítica de las especies. Se encontró un ligero incremento en la correlación entre especies de 0.81 entre benceno y tolueno, y de 0.87 entre tolueno y m,p-xileno, al igual que en MER la relación entre tolueno y m,p-xileno es mayor. En cuanto a su relación se encontró un ligero incremento entre B/T de 0.22 debido a la remoción del tolueno durante el transporte y un ligero decremento entre X/T de 0.13, en este caso la remoción del xileno es mayor que la del tolueno durante el transporte, este comportamiento es el que se esperaba debido a la remoción diferenciada de las especies reactivas durante el transporte y el hecho de que la estación PED se ubique a 14 km viento abajo de la estación MER permite observar el efecto del envejecimiento de las masas de aire, durante el transporte de los compuestos. En la Figura 5.10 se observa el comportamiento debido al efecto de envejecimiento de las masas, ya que la relación entre las especies cambia, cuando hay emisiones frescas, la relación X/T (línea punteada) está por encima de la relación B/T (línea continua), y cuando la relación X/T está por abajo de la relación B/T, se distingue una disminución de la concentración debida al transporte, el cual, algunos autores como Parrish mencionan que presenta un grado de envejecimiento

que depende de factores como la dirección y velocidad del viento, radiación solar, concentración de OH, NO_x, etc. (NESCAUM, 1995; US-EPA, 1996; Parrish et.al., 2007).

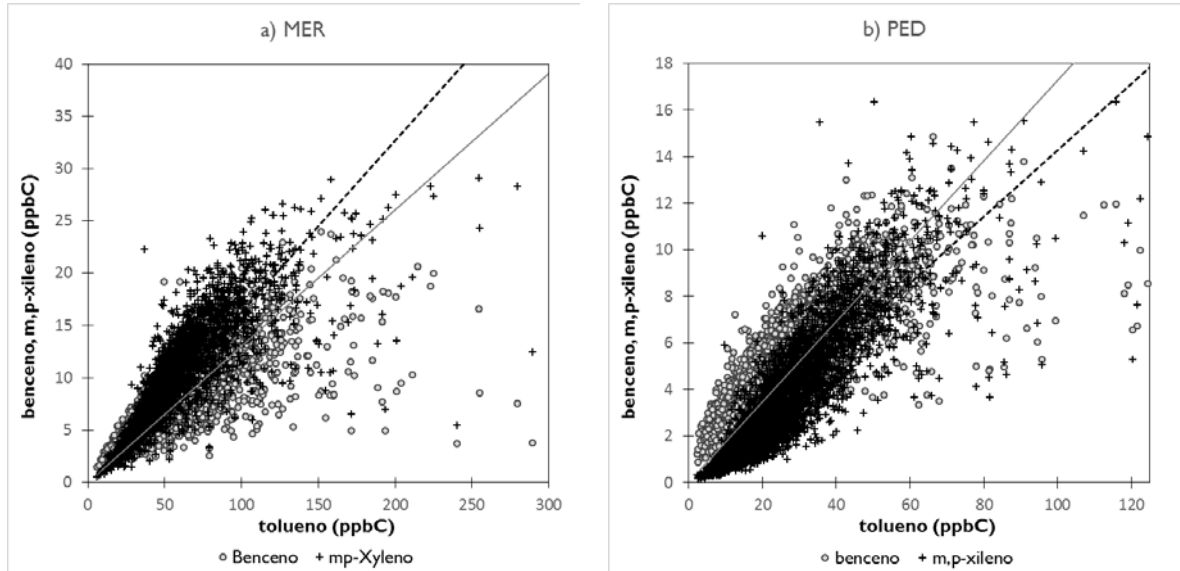


Figure 5.10. Relación de las mediciones horarias para el periodo marzo a junio de 2012 de B/T y X/T para a) la estación MER (Tipo 2) y b) la estación PED (Tipo 3).

De acuerdo a los resultados obtenidos en ésta sección, la estación MER que es tipo 2, captura adecuadamente la concentración de los precursores de ozono emitidos en la zona urbana, ya que presenta altas concentraciones de emisiones frescas y concentraciones más bajas de ozono que la estación Tipo 3 debido a una mayor abundancia de NO que provoca la remoción del O₃, se registran altas concentraciones de COV y NO_x, por lo tanto, se espera que en este sitio se pueda evaluar la magnitud y tipo de emisiones de los precursores.

6

Principales fuentes de emisión de COV en la Ciudad de México y su área metropolitana

Las principales fuentes de emisión de los alcanos, olefinas y aromáticos no han cambiado en los últimos 20 años, en cuanto a tipo de fuente, en cantidad si se han modificado, por ejemplo, el tamaño del parque vehicular ha tenido un incremento significativo llegando a 5 millones de vehículos en 2015. El tráfico vehicular, las emisiones evaporativas de los combustibles fósiles y solventes, así como el consumo de gas LP, siguen siendo las principales fuentes de emisión de los COV en la Ciudad de México y su área metropolitana.

En la Tabla 6.1 se muestran las fuentes primarias de COV reportados por Vega et al. (2000) y Múgica et al. (2002) para la Ciudad de México, donde definieron los perfiles de emisión de las principales fuentes de emisión para COV y son lo únicos con los que se cuenta de forma tan detallada.

Tabla 6.1. Fuentes de emisión de COV en la Ciudad de México (Vega et al., 2000; Múgica et al., 2002).

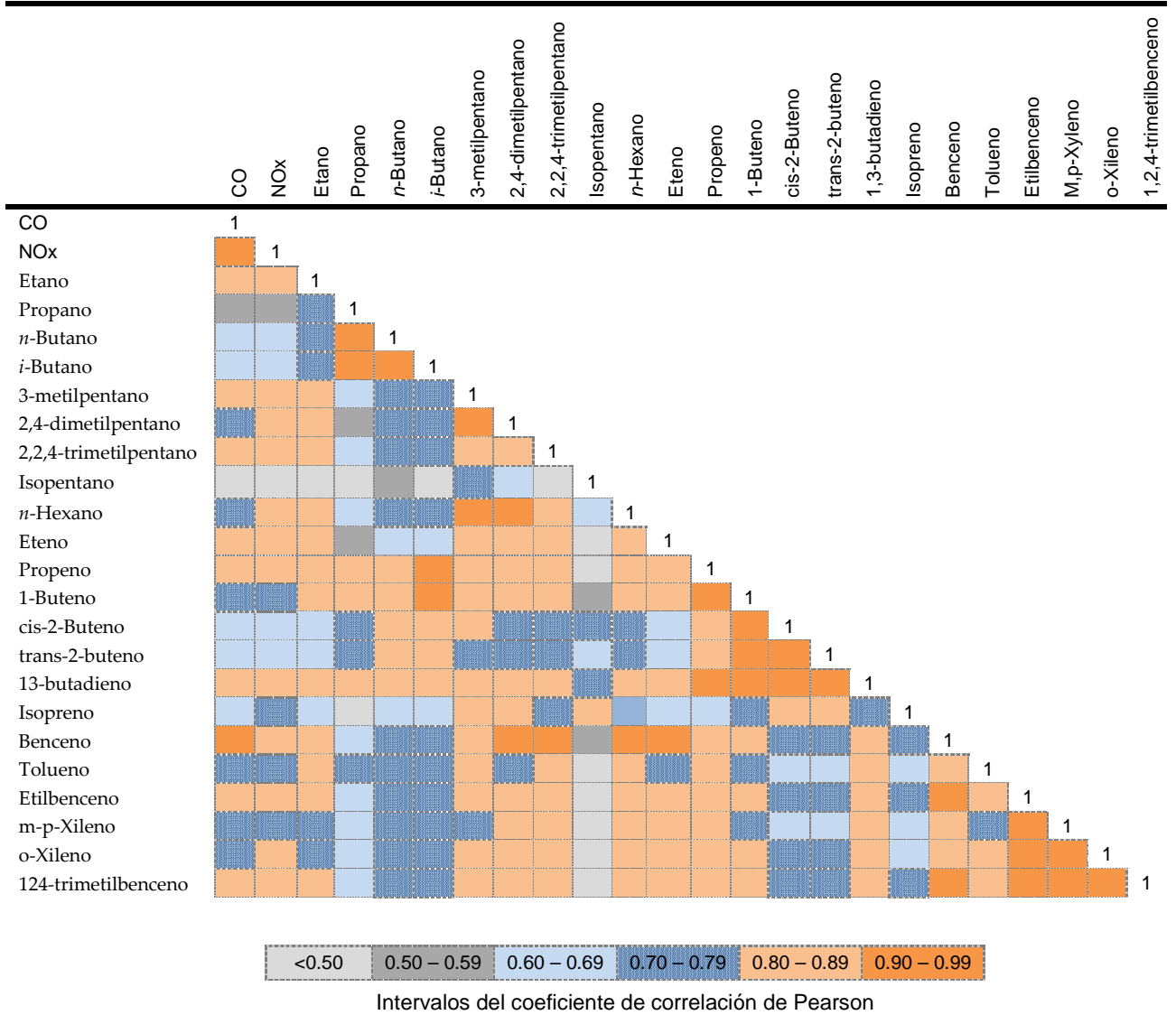
	Vehículos a gasolina	Vehículos a Diésel	Distribución y almacenaje de	Combustión GLP	Combustión de madera y carbón	Uso de solventes	Desengrasado y procesos	Lavado en seco	Relleno sanitario	Asfaltado	Preparación de comida	Vegetación
ALCANOS												
Etano	X	X		X	X		X			X	X	
Propano	X	X	X	X	X		X	X	X	X	X	
<i>n</i> -Butano	X	X	X	X	X		X	X	X	X	X	
<i>i</i> -Butano	X	X	X	X	X		X	X	X	X	X	
3-metilpentano	X	X	X					X		X	X	
2,4-dimetilpentano	X	X	X				X	X		X		
2,2,4-trimetilpentano	X	X	X	X			X	X	X	X	X	
Isopentano	X	X	X	X			X	X	X	X	X	
<i>n</i> -Hexano	X	X	X	X			X	X	X	X	X	
ALQUENOS												
Eteno	X	X			X		X		X	X	X	
Propeno	X	X		X	X		X		X	X	X	
1-Buteno		X	X	X	X					X		
cis-2-Buteno	X	X		X							X	
trans-2-buteno	X	X		X							X	
1,3-butadieno	X											
Isopreno	X							X				X
AROMÁTICOS												
Benceno	X	X	X		X	X	X	X	X	X	X	
Tolueno	X	X	X		X	X	X	X	X	X	X	
Etilbenceno	X	X	X		X	X	X	X	X	X		
m-p-Xileno	X	X	X		X	X	X	X	X	X		
o-Xileno	X	X	X		X	X	X	X	X	X		
1,2,4-trimetilbenceno	X	X				X	X	X	X			

6.1 Emisiones vehiculares

En esta sección se analizan las características de las mediciones de los compuestos en términos de su fuente de emisión potencial. Primeramente, se obtuvieron las correlaciones de las 22 especies con CO y NO_x para determinar la relación de cada especie con respecto

a su contribución con las fuentes móviles. De acuerdo con el inventario de emisiones de la Ciudad de México más del 98% del CO es emitido por las fuentes móviles (SMA-GDF, 2012a) y puede ser utilizado como trazador de éste tipo de fuente.

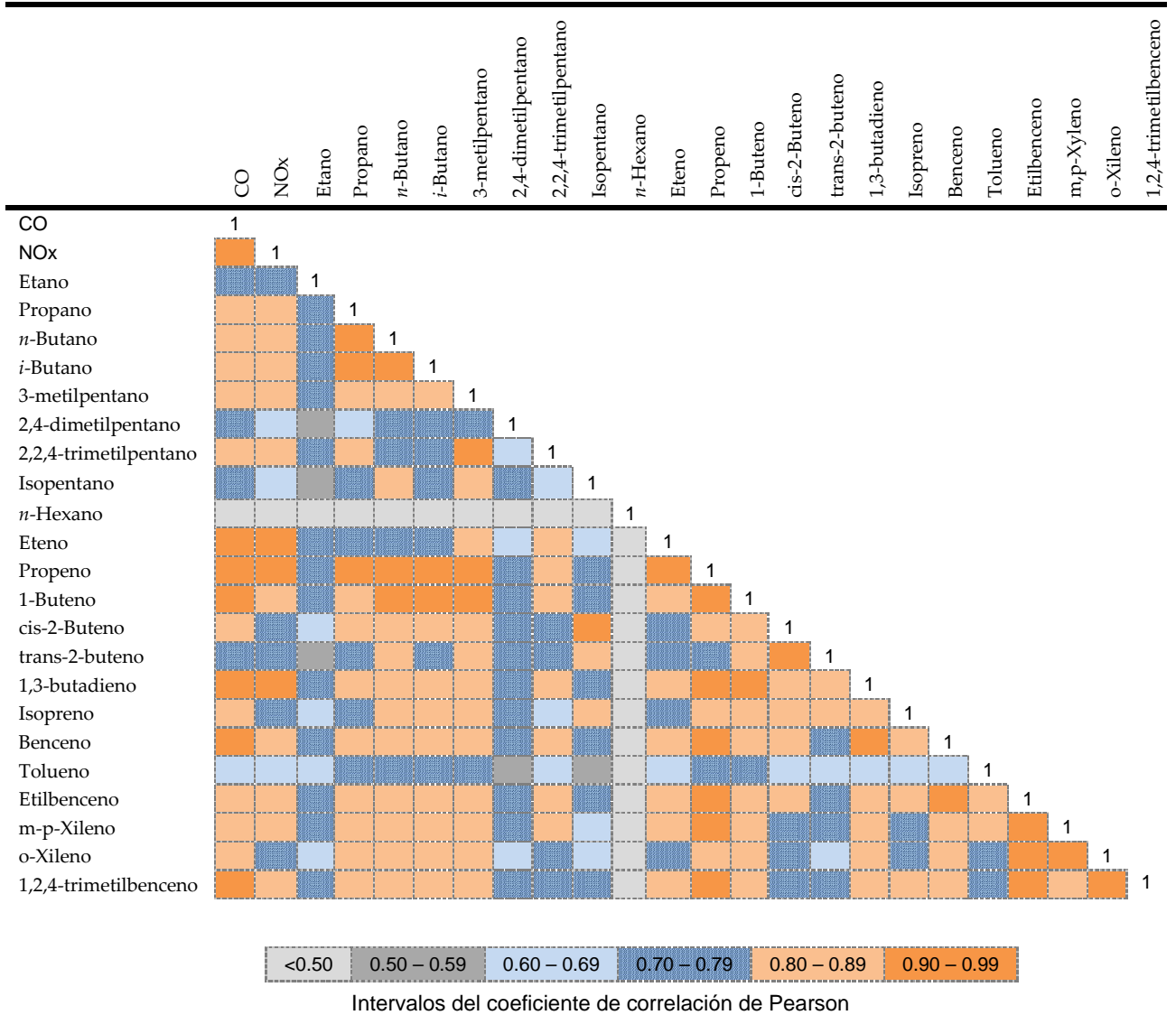
Tabla 6.2. Correlaciones entre las concentraciones de los COV, CO y NOx medidos durante el periodo de 6:00 a 9:00 h en Pedregal, de marzo a junio de 2012. El color de las celdas se relaciona con el intervalo de correlación. Todas las correlaciones son significativas con un $\alpha = 0.01$.



En la Tabla 6.2 y 6.3 se muestran las correlaciones de Pearson para los COV, de los cuales la mayoría tiene un coeficiente de correlación de moderado a alto con el CO y NOx durante

las horas pico de las primeras horas de la mañana. Con excepción de los alcanos ligeros y el isopentano en PED, todas las especies muestran coeficientes de correlación (r^2) significativos con un valor por arriba de 0.5.

Tabla 6.3. Correlaciones entre las concentraciones de los COV, CO y NOx medidos durante el periodo de 6:00 a 9:00 h en Merced, de marzo a junio de 2012. El color de las celdas se relaciona con el intervalo de correlación. Todas las correlaciones son significativas con un $\alpha = 0.01$.



La correlación de MER presenta valores más altos que PED, y esto confirma la selección del sitio como tipo 2 que representa las emisiones frescas de COV. Se encontró que la pobre correlación del isopentano en la estación PED se debe a 18 registros altos durante

la campaña, los cuales pueden estar relacionados con otro tipo de fuente de emisión, diferente al tránsito vehicular, por lo que al removerlos se encontró una $r^2=0.68$ con CO, este mismo comportamiento se encontró en la estación MER para el caso del n-Hexano con una $r^2<0.5$, al remover 21 registros que tenían otro patrón, que puede relacionarse con otro tipo de fuente, mejoró la $r^2=0.61$. La buena correlación de la mayoría de los COV es comparable con lo reportado en algunas ciudades de Estados Unidos por Baker et al. (2008) y un número de ciudades en países en vías de desarrollo reportado por Schneidemesser et al. (2010). Estos dos estudios concluyen que la fuerte correlación muestra que la mayoría de los COV en estas ciudades son originados por las emisiones de los vehículos automotores, en la CMAM los vehículos son la segunda fuente dominante de COV, siendo las fuentes de área las más relevantes (SMA, 2010b).

Las especies como propeno, 1,3-butadieno, o-xileno, m,p-xileno, benceno, etilbenceno y 3-metilpentano, muestran un perfil muy semejante al CO, incluyendo el pico matutino. En la Figura 6.1 se muestra el perfil diurno de concentración para algunos COV. Durante las primeras horas, los remanentes de los contaminantes del día anterior se encuentran atrapados en la capa de inversión nocturna y dan origen a las concentraciones iniciales, sumadas a las emisiones del tránsito vehicular de la noche. Las reacciones en ausencia de luz no son lo suficientemente fuertes para removerlos. Los máximos de concentración se alcanzan entre una y dos horas después del amanecer durante la hora pico de circulación (8:00-9:00 h). En este periodo se inicia el incremento paulatino de la formación del O₃. El O₃ presenta las menores concentraciones alrededor de las 7:00 h con una duración de dos horas. Los NO_x atrapados en la capa límite nocturna, más las emisiones frescas de NO emitidas por el tránsito vehicular, provocan el retraso del incremento de las concentraciones de O₃ por cerca de dos horas. En las siguientes dos a tres horas, las concentraciones de todas las emisiones primarias de los COV decrecen rápidamente por la combinación de la dilución por la expansión de la capa límite y la intensa oxidación fotoquímica. Compuestos con tiempo de vida corto (debido a la reactividad con el OH) como 1,3-butadieno, trans-2-buteno, cis-2-buteno y propeno alcanzan sus concentraciones mínimas rápidamente, llegando a concentraciones cercanas a cero. A través de un estudio realizado sobre la fotoquímica en la Ciudad de México por Shirley et al. (2006) y Volkamer et al. (2007) determinaron que las emisiones del tránsito vehicular de COV y NO_x eran la principal causa de la formación del smog fotoquímico. Sus resultados sugieren que los COV contribuyen con el 72% de la reactividad del OH, siendo las olefinas las responsables del inicio de la fotoquímica. Al medio día, durante las siguientes tres horas, las emisiones primarias de COV mantienen concentraciones mínimas, contrario a lo que ocurre con los radicales OH y HO₂, O₃ y contaminantes secundarios, los cuales alcanzan su máximo en concentración. Por la tarde, la producción de O₃ decrece paulatinamente como resultado del decremento de la reactividad del OH, la pérdida de NO_x a nitrato de peroxiacilo (PAN) y otros nitratos orgánicos, así como la reducción de la radiación solar. La reducción de la

reactividad en la atmósfera contribuye al incremento de las concentraciones de COV al atardecer. Durante este tiempo la capa límite baja y la nueva capa límite nocturna comienza a acumular COV dando lugar a un nuevo ciclo.

6.2 El Gas Licuado de Petróleo (GLP)

El propano, i-butano y n-butano son los tres alcanos de bajo peso molecular asociados con el uso y fuga del GLP. El patrón diurno de su concentración es similar al patrón descrito con anterioridad para otros COV, pero con una mayor amplitud y picos más altos por la mañana como se muestra en el perfil del propano en la Figura 5.7. La amplitud de la duración del pico es una consecuencia de su tiempo de vida largo (debido a su reactividad con el OH) de estas especies y su origen de emisión. Como es la flota de vehículos adaptados a GLP (<1% del total de la flota vehicular) compuesta principalmente por camiones y microbuses ligeros y pesados, pero con gran circulación durante todo el día. Las altas concentraciones de estos alcanos han sido atribuidas al amplio uso del GLP en zonas residenciales para la preparación de alimentos y uso de calentadores de agua desde hace más de 20 años (Blake y Rowland, 1995; Gamas et al., 2000; Gasca et al., 2004; Velasco et al., 2007; Bon et al., 2011). La reducción de las concentraciones de estas especies que se encontró en la comparación con la campaña de 2003, sugiere que las fugas de GLP durante el manejo, distribución y almacenaje han decrecido. Sin embargo, las acciones para mejorar la quema eficiente de las estufas y calentadores deben continuarse, así como medidas para controlar y minimizar las fugas. La composición del GLP (61.4% propano, 26.4% n-butano, 12.0% i-butano y 0.2% de otras especies; Secretaria de Energía 2012 - Figura 6.1-) es similar a la proporción de estas especies en las muestras colectadas a través del día en MER y PED, lo que confirma que sigue existiendo un problema de fugas. La contribución individual del propano, n-butano e i-butano, en la suma de todas las muestras tiene un promedio de 59.5%, 30.6% y 9.9% en MER y 61.7%, 27.5% y 10.8% en PED.

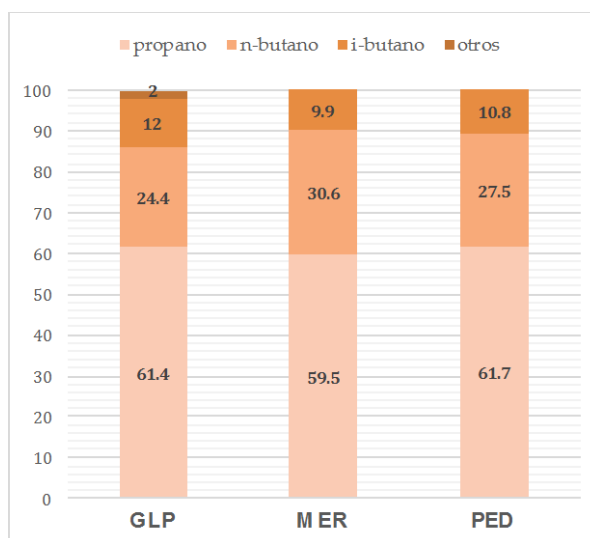


Figura 6.1. Relación de la composición de GLP y la proporción de las especies colectadas en MER y PED, en porcentaje, de marzo a junio de 2012.

6.3 Evaporación de combustibles fósiles y solventes

La evaporación de combustibles fósiles de los tanques de almacenamiento y especialmente de las estaciones de servicio en el llenado de gasolina es una fuente importante de COV en la atmósfera. Así mismo, la evaporación de los compuestos asociados con los solventes en la limpieza y en los productos desengrasantes, pinturas, adhesivos, secado e impresión pueden tener una contribución importante en las concentraciones en la atmósfera de algunos COV aromáticos y oxigenados, como el tolueno y el metanol (Velasco et al., 2009).

Las altas concentraciones de tolueno registradas en MER y PED, se relacionan con lo encontrado en los estudios previos (Múgica et al., 2003; Velasco et al., 2007, Sosa 2009). El tránsito vehicular es uno de los principales emisores del tolueno, aunado a otras fuentes que son evidentes a través del patrón diurno (Figura 5.5) con un amplio pico durante la mañana que comienza en las primeras horas del día y menos intenso durante el día, comparado con otras especies (Bueno et al., 2009). La relación de la dispersión entre el tolueno con otras especies de COV (Figura 6.2) muestra la presencia de evaporación de combustibles fósiles y solventes. Se observa una mayor relación en MER debido a la abundancia de comercios y establecimientos a los alrededores de la estación, incluyendo uno de los más importantes mercados públicos de la Ciudad (“La Merced”). La correlación menor entre el tolueno y CO ($r^2 < 0.70$) comparado con el benceno y CO ($r^2 > 0.90$) en ambos sitios sugiere una contribución importante de otras fuentes adicionales a las vehiculares para el caso del tolueno como es el uso de solventes.

Las gasolineras en la ciudad de México cuentan con un sistema de recuperación de vapores, Sosa et al. (2009) encontró que la evaporación por combustible en una estación de servicio es el mayor proveedor de tolueno en la atmósfera. A pesar de los programas para reducir el uso negligente de los solventes, desengrasantes y pinturas al aire libre, en muchos hogares, talleres y establecimientos comerciales sigue siendo una práctica común y, por lo tanto, una fuente importante de emisión del tolueno. Las altas concentraciones de tolueno por la noche pueden estar relacionadas con actividades industriales y aplicación de asfalto.

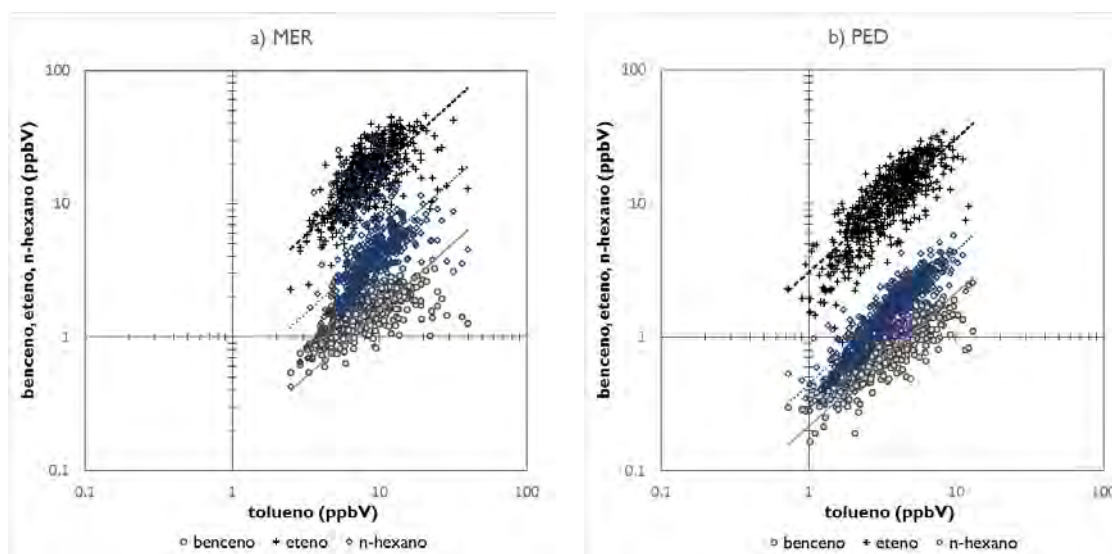


Figure 6.2. Relación entre las concentraciones de eteno (C_2H_4), n-hexano (C_6H_{14}) y benceno (C_6H_6) con tolueno (C_7H_8) medidos en MER y PED de marzo a junio de 2012, de 6:00 a 9:00 h.

6.4 Contribuciones biogénicas

El aporte potencial de la vegetación urbana y forestal de las sierras que rodean la cuenca del Valle de México en su contribución total de COV, ha sido evaluado utilizando modelos y la caracterización de los COV (Velasco et al., 2003; Velasco et al., 2007), pero la contribución biogénica registrada en las mediciones atmosféricas no habían sido observadas hasta este estudio. Durante las campañas previas de monitoreo (Molina et al 2007; 2010), donde se realizó la caracterización química de los COV, no se encontró un aporte significativo de las fuentes biogénicas en la composición de los COV dentro de la Ciudad. Debido a la gran duración de la campaña de monitoreo de este estudio, permitió observar el patrón diurno del isopreno, identificando lo que ocurre durante las primeras

horas de la tarde, lo cual no fue posible observar en los estudios realizados por Velasco et al. en 2003, 2006 y 2007 y por Bon et al. en 2011. Estos estudios concluyen que el isopreno observado en las muestras está asociado a las emisiones de tránsito vehicular y no de la vegetación. Esto como resultado de la duración de las muestras obtenidas en las campañas anteriores. Sin embargo, los cambios en la fotoquímica provocados por la reducción e incremento de algunos COV discutidos anteriormente son aceptables.

El pico de isopreno durante la tarde fue observado en MER y PED. La Figura 6.3 muestra el perfil diurno del isopreno en MER de forma mensual. El patrón responde a las condiciones cálidas y soleadas de la ubicación subtropical de la Ciudad de México. Diferentes variables ambientales controlan la emisión biogénica del isopreno como la temperatura y la radiación solar. Velasco et al. (2003) utilizando como referencia el modelo de Guenther et al. (1993) encontró que la mayor emisión del isopreno biogénico en el Valle de México ocurría entre las 13:00 y 15:00 h, cuando se presenta el pico de radiación solar y la temperatura ambiente está cerca de alcanzar el máximo. Sin embargo, los estudios recientes sugieren que la síntesis de isopreno proporciona tolerancia térmica a las hojas, por lo tanto, la variable que regula la emisión de isopreno es la temperatura (Sharkey et al., 2008). La emisión de isopreno como un mecanismo de tolerancia al calor de las plantas permite explicar la coincidencia entre el pico de temperatura y la concentración de isopreno durante las primeras horas de la tarde, como se muestra en la Figura 6.3.

El patrón de concentración del isopreno de forma mensual muestra, como a partir de marzo el pico vespertino se va haciendo más evidente, llegando al máximo en mayo, tanto en MER como en PED. Velasco et al. (2003) pronosticó a mayo como el mes con la mayor emisión de isopreno como resultado de la alta radiación solar que se presenta al final de la época seca-caliente en el Valle de México y coincide con lo encontrado en este estudio. De forma similar, Domínguez-Taylor et al. (2007), utilizando un sistema cerrado, determinó la tasa neta de emisión del isopreno de las hojas del roble, los cuales son comunes en los bosques que rodean la Ciudad de México, encontrando los picos en mayo. El mes de junio marca el principio de la época de lluvias, el aire es un poco más frío y se reduce la radiación solar, originando una disminución en la contribución biogénica del isopreno.

Estudios previos han demostrado que el isopreno es clave en la producción de O₃ (Wiedinmyer et al., 2006). Las fuentes antropogénicas de NO_x, como las móviles, con fuentes biogénicas de isopreno y otros COV reactivos pueden generar cantidades significativas de O₃ en los ambientes urbanos, en función del tipo de vegetación, condiciones climáticas y otras contribuciones antropogénicas. Por ejemplo, Chameides et al. (1988) en un estudio realizado en Atlanta, encontró que el isopreno biogénico tenía una contribución significativa en la formación del O₃. En contraste, en un estudio más reciente realizado por von Schneidmesser et al. (2011) concluyó que la reducción de los COV con

origen antropogénico en las ciudades templadas de Londres y París, no daban origen a una mayor participación del isopreno biogénico en la formación del O_3 , a través de su reactividad con el OH. En la Ciudad de México debido al clima cálido y soleado, sobre todo durante la época seca-caliente, el aporte biogénico puede ser importante, si las emisiones de COV de otro tipo de fuentes disminuyen. Por lo que, la relevancia de las fuentes biogénicas debe ser analizada, mediante la evaluación de la producción de O_3 , debida a la sensibilidad en los cambios de las emisiones de NO_x y COV.

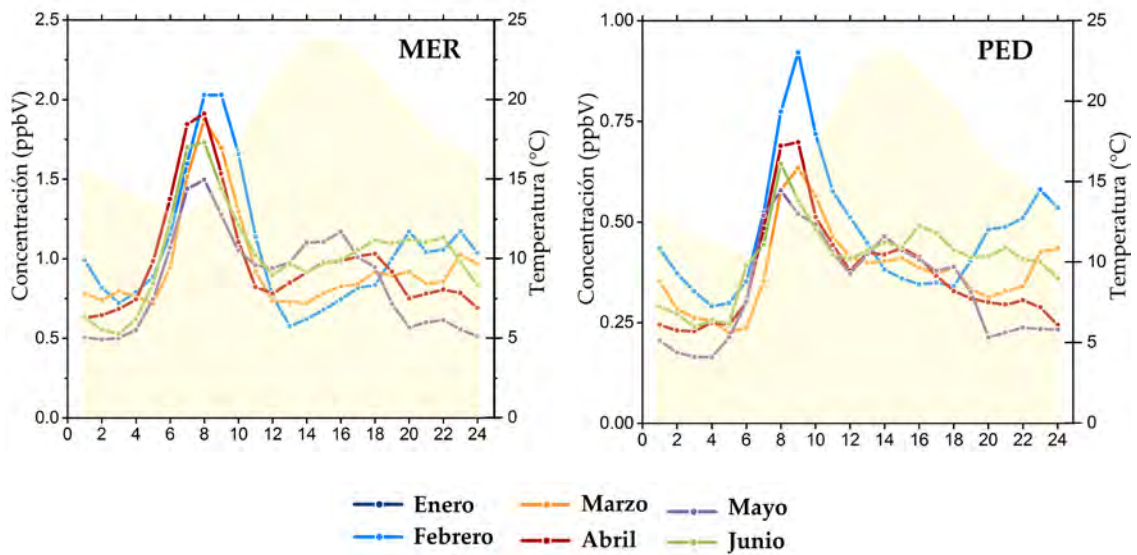


Figure 6.3. Perfil horario de la media mensual del isopreno y la temperatura, para la estación PED y MER, de febrero a junio de 2012 (escala izquierda isopreno, escala derecha temperatura).

7

Control de la formación de ozono a través de un caso de uso

En este capítulo se evalúa el beneficio de contar con los datos del monitoreo continuo de los precursores de ozono obtenidos en la campaña piloto de 2012, se muestra un ejemplo para la gestión de la calidad del aire, a través de un caso de uso, utilizando un modelo de trayectoria que simula el proceso químico y físico que ocurre en una atmósfera urbana y es una aproximación utilizada por la US-EPA para determinar estrategias de control relacionando la emisión de contaminantes y la producción del smog fotoquímico, es el Modelo Empírico con Enfoque Cinético (“Empirical Kinetic Modeling Approach” –EKMA– por sus siglas en inglés) que relaciona la concentración de los máximos de ozono que se forman en un periodo de tiempo, a partir de las concentraciones iniciales de COV y NO_x en condiciones favorables.

Las altas concentraciones de ozono en la atmósfera, es uno de los mayores problemas de calidad del aire en algunas áreas urbanas, lo que hace prioritario su control. Dicho control involucra dos aspectos, primero determinar la relación entre la emisión de los COV y NO_x, mientras que el segundo es identificar las medidas de control disponibles sobre las emisiones de sus precursores.

7.1 Modelo Empírico con Enfoque Cinético (EKMA)

El modelo EKMA (Dodge, 1977) que fue desarrollado con el propósito de regulación, se fundamenta en una parcela de aire que contiene COV y NO_x con una concentración específica inicial. La dilución ocurre durante la simulación, en la cual, las reacciones químicas se convierten de COV y NO_x a O₃ y otros contaminantes secundarios. Durante la simulación se consideran: los contaminantes atmosféricos (ozono y sus precursores), la variación de la altura de la capa de mezcla a través del día, el arrastre de los contaminantes de la capa superior conforme la capa de mezcla se incrementa, la variación diurna de tasas

de fotólisis, la temperatura y la humedad relativa. El modelo genera una serie de gráficas de isopletas para O_3 , las cuales representan sus concentraciones máximas de O_3 , que dependen de las concentraciones iniciales de COV y NOx, esto permite observar de forma concisa los efectos sobre la concentración de O_3 a partir de la reducción de las concentraciones iniciales de COV y NOx (Dodge, 1977). Actualmente existe un paquete informático "OZIPR" (Ozone Isopleth Plotting Package Research, Paquete de graficación de las Isopletas de Ozono con fines de Investigación) que se puede utilizar con este fin. El "modelo cinético" como se le llama también al EKMA, se debe a la incorporación de submodelos cinéticos en él. El término "empírico", se debe al uso de datos observados de las concentraciones máximas de O_3 y de las concentraciones de sus precursores, en combinación con las isopletas obtenidas de la concentración del O_3 simulado, para desarrollar estrategias de control. Por lo tanto, el enfoque histórico era instrumentar el modelo para desarrollar una serie de isopletas de ozono mediante condiciones específicas para la zona de estudio. Usando datos de calidad del aire en la región de interés, se puede identificar el porcentaje de cambio en las emisiones de COV y/o NOx, que se requieren para alcanzar el valor límite de la Norma de Calidad del aire para O_3 , al evaluarlo a través del diagrama de las isopletas.

El modelo EKMA en los años 80 y 90 fue muy utilizado como la primera aproximación para incorporar la química compleja que enlaza los contaminantes primarios y secundarios en algunas ciudades de Estados Unidos como Los Ángeles, y debe ser utilizado con precaución, porque representa una descripción empírica simplificada de un fenómeno complejo no lineal y no está considerando la complejidad de la meteorología, ni la mezcla entre la superficie y las capas superiores o el efecto del transporte de largo plazo, los cuales representan factores que son importantes en las simulaciones de múltiples episodios y que generalmente impactan en la producción de altos niveles de concentración de los contaminantes.

Se seleccionó un día para aplicar el modelos y mostrar el uso de los datos obtenidos en la red de precursores de ozono y utilizar el modelo EKMA, se seleccionó el sábado 3 de marzo, cuando se alcanzó un valor más alto del año con 177 ppb de O_3 en la estación UAM-Xochimilco (UAX) al sur de la Ciudad, que de acuerdo a las condiciones meteorológicas que caracterizan los episodios de O_3 en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México y a la clasificación realizada por de Foy et al. (2005), este día fue un episodio " O_3 -Sur", el cual se caracteriza por un sistema sinóptico débil, de alta presión, con estabilidad en los vientos de superficie, los cuales no permiten la dispersión de los contaminantes y cielos despejados, lo que favorece las altas concentraciones de O_3 . El flujo de aire de la cuenca se rige por un flujo del norte impulsado térmicamente desde el altiplano mexicano durante el día, y por la tarde entra del sureste por la brecha que se hace entre las dos sierras al sureste de la Ciudad, conformando una convergencia, lo que ocasiona que se presenten los

niveles altos de concentración por O₃ en la parte sur de la Ciudad. Además, el episodio “O₃-Sur” es un fenómeno meteorológico característico en la CMAM, que ha sido estudiado ampliamente (Fast y Zhong, 1998; Whiteman et al., 2000; de Foy et al., 2005).

7.2 Modelo EKMA para la Ciudad de México y su área metropolitana

Las ventajas del modelo EKMA es su simplicidad. Se utilizó el OZIPR (Paquete de graficación de las Isopletas de Ozono con fines de Investigación), su descripción a detalle se encuentra en Gery M.W. y Crouse R.R., 1990. En general OZIPR permite la simulación de procesos físicos y químicos que se presentan en una atmósfera urbana usando un modelo de trayectoria. Los datos de entrada que requiere el modelo son: especiación de los COV; concentraciones iniciales de NO, NO₂, NO_x, COV y CO; datos de meteorología con una temporalidad horaria para temperatura, presión, humedad y capa de mezcla; emisiones primarias locales y fecha de la simulación (para calcular el flujo solar); coeficientes de depósito seco y húmedo, así como el mecanismo de reacción seleccionado. Los datos de salida que se obtienen son las concentraciones del promedio horario de las especies químicas y las isopletas para los contaminantes secundarios, estableciendo valores para COV y NO_x.

Al realizar el ejercicio para el caso de la CMAM se seleccionó el mecanismo de reacción de California versión 97 (SAPRC97, por sus siglas en inglés), desarrollado por el Centro de Investigación Estatal de Contaminación del Aire de la Universidad de California (Carter et al. 1997). Este mecanismo incluye reacciones térmicas y fotoquímicas y trabaja con aproximadamente 139 reacciones y 54 especies. Como no es factible representar todas las especies, este esquema combina todos los compuestos orgánicos en 14 grupos, los cuales son similares en características químicas y sobre todo en la tasa de reacción. Los grupos se describen a continuación:

ALK4 – Hidrocarburos de bajo peso molecular y es la suma de la concentración de isobutano, *n*-butano, isopentano y *n*-pentano.

ALK7 – Hidrocarburos con alto peso molecular y representan la suma de la concentración de las parafinas con excepción del etano, propano, isobutano, *n*-butano, Isopentano y *n*-pentano. Además, aquí se agregan la mitad de los hidrocarburos no identificados.

ETHE – La concentración del eteno.

PRPE – La concentración del propeno.

BDIE – La concentración del 1,3-butadieno.

TBUT – La suma de las concentraciones de los alquenos de alto peso molecular ($>C_3$), con excepción del eteno, propeno y 1,3-butadieno. El isopreno se considera en esta clasificación.

TOLU – Representa la suma de las concentraciones de los aromáticos con bajo peso molecular, como el tolueno y etilbenceno. El etilbenceno se considera en esta clasificación debido a que la tasa constante de OH es más parecida a la del tolueno que a la de los isómeros de los xilenos.

XYLE – Representa la suma de los hidrocarburos aromáticos de peso molecular intermedio, incluye ($m+p$) xileno y el *o*-xileno.

TMBZ – Es la suma de los hidrocarburos aromáticos de alto peso molecular y se considera la suma total de los hidrocarburos aromáticos, con excepción del benceno, tolueno, etilbenceno, ($m+p$) xileno y el *o*-xileno. En este se agrega la otra mitad de los hidrocarburos desconocidos.

HCHO – La concentración del formaldehído representa la fracción del 2% del total de los hidrocarburos.

ALD2 – La concentración del acetaldehído representa la fracción del 2% del total de los hidrocarburos.

RCHO – La concentración de los carbonilos de alto peso molecular ($>C_2$) representan la fracción del 0.9% del total de los hidrocarburos.

ACRO – La concentración de la acroleína representa la fracción del 0.1% del total de los hidrocarburos.

NRHC – Representan la suma de las concentraciones de los hidrocarburos no reactivos, como acetileno, etano, propano y benceno. Estos compuestos tienen tasas constantes de velocidad de reacción del OH en el orden de $1 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ o menos.

Es importante mencionar, que en caso de que se cuente con mediciones de carbonilos se deben sustituir por el porcentaje recomendado en el listado anterior.

7.2.1 Datos de emisión para el EKMA.

La información que se utilizó fue la obtenida del inventario de emisiones de 2012 de la Zona Metropolitana del Valle de México (SEDEMA, 2013), debido a que la fecha a simular corresponde al 3 de marzo de ese año, con la información de CO, NO_x y COV utilizando las unidades $\text{kg km}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Para obtener estos valores se realizó una estimación considerando un área de $2,721 \text{ km}^2$ (SEDEMA, 2013), 313 días (sin incluir los domingos), 18 horas de circulación efectiva de los vehículos, la fórmula para CO quedó como sigue:

$$1,606,048 \frac{\text{ton CO}}{\text{año}} \times 1000 \frac{\text{kg}}{\text{ton}} \times \frac{1}{2,721 \text{ km}^2} \times \frac{1 \text{ año}}{313 \text{ días}} \times \frac{1 \text{ día}}{18 \text{ h}} = 105 \text{ kg CO km}^{-2} \text{ h}^{-1}$$

Se realizó un ajuste de las emisiones para obtener los valores horarios considerando la relación entre CO, NOx y COV obtenidas de las mediciones de la red de monitoreo atmosférico y su patrón de comportamiento horario, con el fin de tener datos más precisos de lo que ocurre en el sitio de interés. Para la relación entre estos contaminantes se consideró el promedio de concentración entre las 6:00 y las 9:00 hr del muestreo realizado durante la campaña piloto de 2012. Se asume que durante las primeras horas de la mañana los procesos fotoquímicos no interfieren significativamente con la concentración de estos contaminantes, por lo que se considera que está relacionado con su emisión.

De acuerdo a la relación de la concentración de NOx/CO de 0.085, el promedio de emisión fue de 9 kg NOx km⁻² h⁻¹, si evaluamos la misma relación con la información del inventario obtenemos un valor de 0.15, que es casi el doble. Para la relación de la concentración entre COV/CO fue de 0.555, dando un promedio de emisión de 58 kg COV km⁻² h⁻¹, a diferencia de la obtenida con los datos de emisión de 0.39, realizando el análisis de esta manera se puede reducir la incertidumbre causada por los cálculos a través de las emisiones. Para obtener el perfil horario se realizó el ajuste considerando la relación de los datos observados de concentración de CO, NOx y la suma de los COV para la estación Merced el día 3 de marzo de 2012.

7.2.3 Datos de calidad del aire y meteorología para el modelo EKMA.

El modelo requiere de concentraciones iniciales para CO, NOx y COV, así como las concentraciones para los grupos que conforman los COV y la información de calidad del aire para O₃, NOx y CO para comparar los datos observados contra los obtenidos por el modelo, con la finalidad de realizar su ajuste. Los datos meteorológicos que se requieren son datos horarios para temperatura (°C), humedad relativa (%) y altura de la capa de mezcla (m), la información de estos parámetros fue generada por el SIMAT y se utilizó la información de la estación MER y la capa límite fue proporcionada por la subdirección de meteorología de la Dirección de Monitoreo Atmosférico del Gobierno de la Ciudad de México.

Los datos iniciales que se utilizaron fueron de la estación MER de las 8:00 h para los tres contaminantes (CO = 2.17 ppm, NOx = 0.169 ppm y COV = 1.298 ppmC), la proporción de las concentraciones de los grupos que conforman los COV, se obtuvo con base en las concentraciones registradas el 3 de marzo para el periodo de las 6:00 – 9:00 en la estación MER (Tabla 7.1).

Tabla 7.1. Grupos que conforman los COV de acuerdo al mecanismo de reacción SAPRC97, considerando la información del 3 de marzo de 2012.

Grupos	Descripción	ppbC	Fracción
ALK4	Alcanos de bajo peso molecular < C ₅	1,593.40	0.292
ALK7	Alcanos de alto peso molecular > C ₅	350.25	0.064
ETHE	Eteno	208.74	0.038
PRPE	Propeno	187.83	0.034
TBUT	Alquenos de alto peso molecular > C ₃	110-18	0.020
TOLU	Aromáticos de bajo peso molecular	358.67	0.066
XYLE	Aromáticos de peso molecular intermedio	111.44	0.020
TMBZ	Aromáticos de alto peso molecular	40.73	0.007
RCHO	Carbonilos de alto peso molecular > C ₂	46.72	0.009
BDIE	1,3-butadieno	67.44	0.012
HCHO	Formaldehído	103.82	0.020
ALD2	Acetaldehído	103.82	0.020
ACRO	Acroleína	5.19	0.001
NRHC	Hidrocarburos no reactivos	2,162.31	0.397

Se realizaron los ajustes de los perfiles horarios de emisión, con base en los perfiles obtenidos de concentración, encontrando valores que difieren en aproximadamente 15% con los observados.

Una vez aplicados los ajustes, se realizó la corrida del escenario modificando el porcentaje de decremento para NO_x y COV, esto debido a la importancia que tiene para identificar las estrategias de control más adecuadas, además que las isopletras son sensibles a las concentraciones de COV, NO_x y O₃, así como a la composición de los COV, sobre todo cuando la relación entre COV/NO_x es baja (menor a 8). Es importante mencionar que no

se puede considerar una relación de COV/NO_x, para toda la zona urbana, debido a que la variación de esta relación es significativa de sitio a sitio de monitoreo, ya que depende de las fuentes de emisión cercanas, el transporte y la meteorología, por lo que el uso de estos diagramas y el proponer estrategias de control para toda una zona metropolitana, es limitado. El escenario consideró una relación de COV/NO_x cercana a 3 de acuerdo a la relación de COV/NO_x del Inventario de Emisiones de 2012, este ajuste es coherente con la información encontrada en los estudios recientes sobre la producción de O₃ en la Ciudad de México, los cuales indican que dentro de la Ciudad se está en un régimen limitado por COV (Tie et al., 2007; Lei et al., 2008; Stephens et al., 2008; Sillman y West, 2009; Zavala et al., 2009; Zhang y Bubey, 2009; Song et al., 2010) por lo que la relación entre COV/NO_x debe ser mucho menor a ocho, para hacer más cercano a lo que ocurre en la Ciudad se consideró una relación de COV/NO_x de 3.4 de acuerdo al ajuste realizado con los datos observados y el inventario de emisiones.

7.2.4 Resultados y discusión del EKMA para el caso del día 3 de marzo de 2012.

El análisis de los resultados se realizó con los archivos de salida y la gráfica de isopletras de O₃, generados por el OZIPR, con la finalidad de entender la formación de O₃, debida a la relación de COV y NO_x en la estación MER.

Los resultados de la simulación del día 3 de marzo de 2012, muestran que la relación entre COV/NO_x de los datos observados fue de 7.78 (para el periodo de 6:00 a 9:00 h), con esta relación se obtienen la ubicación del valor máximo alcanzado y se pueden obtener los porcentajes de reducción o incremento en el comportamiento del O₃ sobre esta línea que es la que se obtuvo en la relación de COV/NO_x para este día (Figura 7.1).

Los resultados para el caso de NO_x muestran que la reducción de este contaminante no es una estrategia efectiva para reducir los niveles de O₃; ya que la reducción puede resultar en un incremento de O₃. Por ejemplo, la reducción del 20%, representa un incremento en los niveles de concentración del O₃ en un 20%, o una reducción del 50% de NO_x, resulta en un incremento de concentración del 32% de los niveles de O₃. Esto se puede explicar, debido a que en la atmósfera cuando la relación de las emisiones de COV/NO_x es menor a 8, el NO₂ compite con los COV para reaccionar con el radical hidroxilo, el cual forma HNO₃, con lo que se da fin al ciclo de oxidación de los COV, disminuyendo la producción de radicales HO₂ y RO₂, con la reducción de NO_x los radicales OH se encuentran disponibles para reaccionar con los COV, lo que da una mayor formación de O₃, por lo tanto, un decremento en NO_x incrementa la formación del O₃. Analizando la Figura 7.2 es posible observar que la reducción en las emisiones de COV es más eficiente para reducir el O₃, debido a que se encuentran en la zona limitada por COV, ya que una fuente adicional de radicales libres para la conversión de NO a NO₂ es el aldehído (RCHO) producto de la

oxidación de los COV, por lo tanto, reduciendo los COV se reduce la producción de aldehídos, resultando en una concentración menor de radicales RO_2 y HO_2 , los cuales disminuyen la tasa de conversión de NO a NO_2 , reduciendo la formación del O_3 . Para el caso del 3 de marzo una reducción de las emisiones de COV del 20%, corresponden a un decremento de O_3 del 26%, con un 50% de decremento del COV, llega a un 62% de reducción de los niveles de concentración del O_3 .

En términos generales para las condiciones de la Ciudad de México, es más eficiente reducir los COV, debido a la sensibilidad de la atmósfera que está limitada por éstos compuestos.

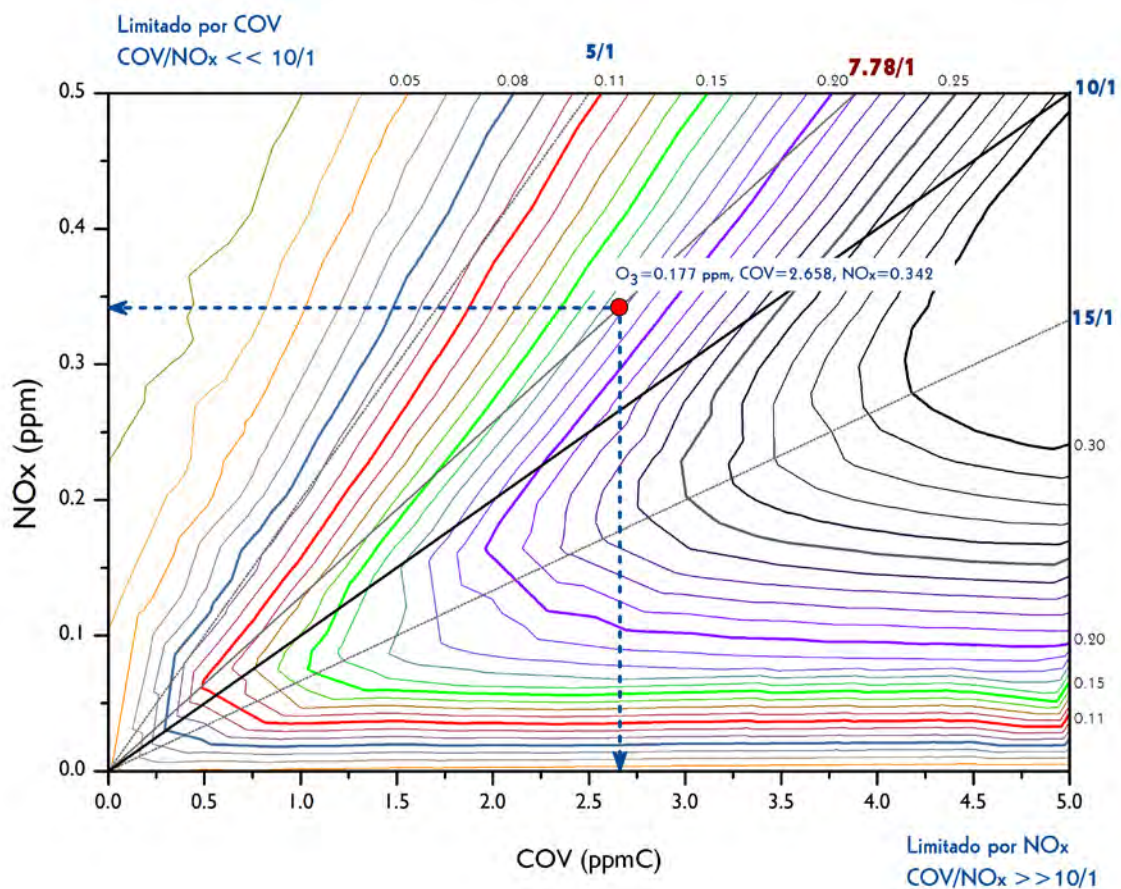


Figura 7.1. Isopletas de concentraciones de O_3 (ppm) para el 3 de marzo de 2012. El círculo rojo representa el valor de la concentración máxima del 3 de marzo de 2012 (0.177 ppm), las flechas azules muestran la trayectoria de reducción de COV o NO_x de acuerdo al eje del gráfico. Las líneas grises indican la trayectoria de acuerdo a la relación COV/ NO_x con números azules.

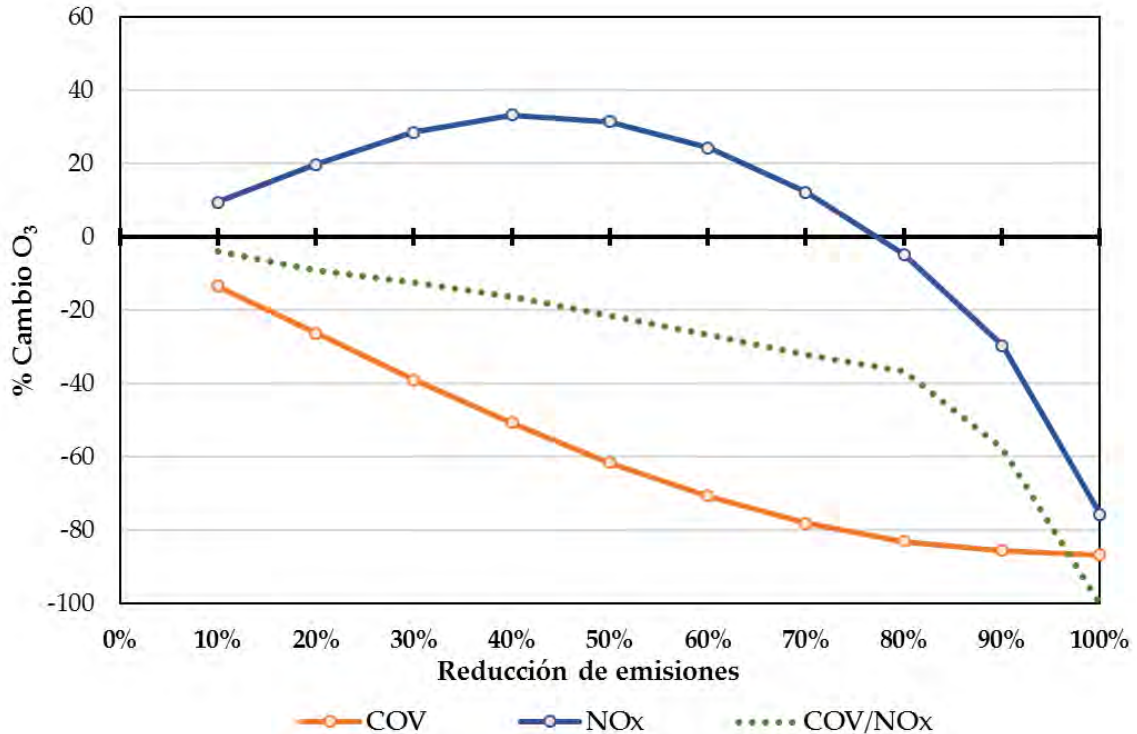


Figura 7.2. Porcentaje de cambio de O₃ en función de la reducción de NO_x, COV y COV-NO_x para el 3 de marzo de 2012, en función de la reducción del valor máximo de 0.177 ppm.

Al analizar un punto en particular de concentración de O₃ en el diagrama de las isopletras, su comportamiento con respecto a la relación de COV/NO_x y la reducción que se requiere para alcanzar el valor límite de las NOM de una hora (0.110 ppm y 0.095 ppm) de las emisiones de COV y NO_x, se eligió el valor máximo alcanzado el 3 de marzo de 2012, que fue 0.177 ppm. Lo primero es ubicarlo en el diagrama de acuerdo a las concentraciones de COV y NO_x que dieron origen al valor máximo de concentración de O₃, de acuerdo a la relación de COV/NO_x y a la simulación del modelo EKMA.

Como se observa en la Figura 7.1, hay varias líneas diagonales que muestran la relación de COV/NO_x para distintas relaciones (5/1, 10/1 y 15/1), así como la relación que se obtuvo en ese día de acuerdo a los COV y NO_x de las concentraciones horarias del monitoreo, con 7.78/1, en el cual se ubicó el punto de la concentración máxima de O₃ de 0.177 ppm. El máximo se localiza en la zona limitada por COV. En el diagrama se observa claramente qué contaminante debe ser reducido para alcanzar los valores límite de la NOM de 0.110 ppm o 0.095 ppm de manera más eficiente. Con una reducción del 25% y del 33% de emisiones de COV se alcanza la concentración para O₃ de 0.110 y 0.095 ppm

respectivamente, en comparación con el 85% y 89% de reducción de NOx para alcanzar los valores de las NOM respectivamente.

De acuerdo al análisis se observa como la relación de COV/NOx es fundamental para proponer estrategias de control utilizando este método, es importante mencionar que la determinación de las isopletras tiene un grado de incertidumbre debido a varios factores como son: los datos que se utilizan para alimentar al modelo, el error que existe en el cálculo de los inventarios de emisiones, el mecanismo químico utilizado en el modelo, la composición inicial de los COV. Otro punto en el uso de las isopletras son las limitantes del modelo, como por ejemplo que solo es válido para un día de simulación, el cual es sensible a las condiciones iniciales utilizadas, así como la selección correcta de la relación de COV/NOx, ya que esta relación en el aire ambiente no solo varía de un sitio a otro y durante el día.

Se puede concluir que una relación simple de COV/NOx para un área urbana tiene grandes limitaciones para ser utilizado cuantitativamente en la evaluación de estrategias de control, ya que no es adecuado representar toda una región donde la relación de COV/NOx puede variar significativamente de forma temporal y espacial. Es más representativo utilizar modelos matemáticos de tres dimensiones que simulan mejor la influencia de la meteorología a diferentes capas, además de considerar todo el perfil diario y no solo las primeras horas de la mañana como en el modelo EKMA, así como la iteración entre especies a través del mecanismo químico seleccionado y que incluyen todas las especies, etc. Sillman y West (2009), realizaron un estudio sobre las relaciones de los precursores de O₃ y su sensibilidad en la Ciudad de México, utilizando un modelo fotoquímico de tres dimensiones, analizando la relación entre el nitrógeno reactivo y la sensibilidad de los precursores de O₃ resultando que el modelo predice un patrón mixto de sensibilidad del O₃ en la Ciudad de México, por la mañana se presentan condiciones sensibles a COV y por la tarde las condiciones son sensibles a NOx, sin embargo explican que puede deberse a los cambios de emisiones de 1997 a 2003 o a ciertas incertidumbres debidas a las tasas de emisión utilizadas. Por lo anterior sugirieron realizar mediciones de largo plazo de NOx y NOy que son muy útiles para caracterizar la relación de los precursores de O₃ en la Ciudad de México. Por otro lado, el estudio realizado por Song (2009), muestra como la reducción de las emisiones de COV tienen un impacto eficiente en la reducción de las concentraciones de O₃, mientras que las reducciones de las emisiones de NOx provocan un incremento en las concentraciones de O₃, que es coherente con el día 3 de marzo, y confirma que la Ciudad de México es sensible a COV y más cercano a lo que ocurre en la zona urbana de la Ciudad.

El concepto de usar la relación de COV/NOx para explorar cuantitativamente las implicaciones de las estrategias de control es de mucha utilidad, con base en el conocimiento de la química que lleva a la formación de ozono.

Al igual que las parcelas de aire van envejeciendo durante el transporte, así es el cambio de la relación de COV/NOx, por ejemplo, de un régimen limitado por COV se transforma en uno limitado por NOx. La razón de esta situación se debe a que los NOx son removidos de la atmósfera más rápido y al mismo tiempo las emisiones biogénicas contribuyen a las concentraciones de COV (las emisiones biogénicas de NOx son menores comparadas con las antropogénicas de las áreas urbanas). Como resultado, la eficiencia relativa del control de COV vs. NOx se espera que cambie como la parcela de aire es transportada viento abajo y se vaya envejeciendo. El uso de herramientas simples como el EKMA son de gran utilidad como primera instancia en la toma de decisiones.

En la Ciudad de México y su área metropolitana es importante considerar la información existente, así en este capítulo se muestra los beneficios de utilizar la información obtenida del monitoreo continuo de la red de precursores de ozono, con la cual se pueda proporcionar información a los tomadores de decisiones, para plantear y tomar mejores decisiones en el establecimiento de medidas de control.

8

Estrategias de control

El ozono fotoquímico en principio puede ser reducido controlando las emisiones de COV y NOx. Sin embargo, el desarrollo de estrategias efectivas para reducir la producción de O₃ controlando las emisiones antropogénicas de sus precursores es una gran problemática. Esto no es de sorprenderse, dado que la dependencia de producción de O₃ no es lineal sobre las emisiones de COV y NOx.

8.1 Programas de control en la Ciudad de México y su Área Metropolitana (CMAM)

La herramienta más importante para identificar si hay problemas de contaminación del aire en los centros urbanos, es el monitoreo de la calidad del aire. El Dr. Bravo de la UNAM y sus colaboradores fueron los pioneros en el monitoreo atmosférico en la Ciudad de México y gracias a esto, desde finales de los años 50 detectaron el ciclo fotoquímico del O₃, en la CMAM. Además, de acuerdo a sus estudios de monitoreo realizados en los años 70 hasta mediados de los años 80, señalaban que los niveles de concentración por O₃ no representaban problema de contaminación atmosférica, en comparación con las partículas, plomo y dióxido de azufre (Bravo et al., 1978; Bravo y Torres, 1985).

En 1986, cuando se estableció la Red Automática de Monitoreo Atmosférico (RAMA) en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México, dio comienzo a los registros continuos de los contaminantes criterio, con lo cual, las autoridades se dieron cuenta de la magnitud del problema de contaminación y debido a las presiones tanto de la población como de investigadores y agencias internacionales, en 1986 y 1987 se pusieron en marcha los primeros programas de control denominados “21 acciones para reducir la contaminación del aire” y las “100 medidas necesarias”, con estos programas se buscaba reducir los niveles de concentración de plomo y del dióxido de azufre (SO₂). La sociedad civil en 1988, respondió con el programa “Un día sin Auto” iniciativa ciudadana voluntaria con bastante éxito en su implementación temporal, posteriormente fue retomado por las autoridades,

debido a la presión de grupos “ecologistas”, estableciéndolo como un programa obligatorio y permanente llamado “Hoy No Circula” en 1989, que en los primeros meses de su implementación dio resultados positivos, al sacar de circulación 500 mil vehículos al día, para posteriormente revertir su resultado, al promover un incremento en la adquisición de autos de 1987 a 1990 (Bravo et al., 1991).

En 1990 se aplicó el “Programa Integral contra la Contaminación Atmosférica en el Valle de México” (PICCA). Este programa se enfocó principalmente a la reducción de las emisiones de plomo (Pb), dióxido de azufre (SO₂), monóxido de carbono, hidrocarburos, óxidos de nitrógeno y partículas, participaron dependencias federales y gobiernos locales como el entonces Distrito Federal y Estado de México.

Los logros más importantes fueron la introducción de convertidores catalíticos de dos vías a partir de los modelos 1991, se introdujo el suministro de gasolina sin plomo. Se restringió el contenido de compuestos reactivos y tóxicos en la gasolina. Así mismo, en 1993 se inició la venta de diésel de bajo azufre (0.05% en peso), se instrumentaron medidas para el control de las emisiones evaporativas en las terminales de distribución de las gasolinas, se introdujeron los convertidores catalíticos de tres vías, se disminuyó el Tetraetilo de Plomo (TEP) en la formulación de las gasolinas, se incorporó un compuesto oxigenante el éter metil terbutílico (MTBE). Este compuesto de acuerdo a Bravo et al., (1990) ocasionó una atmósfera más reactiva, ya que la combustión de MTBE produce principalmente formaldehído (HCHO), el cual es uno de los precursores más importantes del O₃, lo que ocasionó un incremento significativo en el número de horas de O₃ por arriba del valor límite a principios de los años 90.

El último logro importante de este programa fue el cierre de la Refinería 18 de marzo en Azcapotzalco. Las mejoras en la calidad del aire que se reflejaron a partir de este programa fueron en Pb y SO₂, debido a que sus niveles de concentración llegaron por debajo de los límites de las NOM de salud (SMA-GDF, 2009).

En 1996, con la finalidad de reforzar, ampliar y mejorar las medidas iniciadas en el PICCA se instrumentó el primer “Programa para Mejorar la Calidad del Aire en el Valle de México 1995-2000” (PROAIRE). El objetivo principal de este programa era la reducción de concentraciones máximas y promedio del O₃. Para lograr este objetivo las medidas se dirigieron hacia la reducción de las emisiones de sus precursores NO_x y COV. Algunas medidas importantes fue la introducción de la gasolina PREMIUM, la cual fue 5% menos reactiva en la formación de O₃, se reformuló la gasolina MAGNA-SIN y se eliminó completamente el Tetraetilo de Plomo (TEP) de las gasolinas, lo que ayudó a reducir las concentraciones de Pb en 99%. Se modernizó el programa de verificación vehicular, se

exentó del programa “Doble hoy No Circula” a los automóviles con una emisión menor a 200 ppm de NOx. Al término de este programa, los resultados indicaron un decremento del número de días con concentraciones críticas de O₃ que denotaban la aplicación del Programa de Contingencias Ambientales, logrando reducir el número de precontingencias de 147 en 1995 a 24 en el año 2000. Sin embargo, la NOM para O₃ en el año 2000 se rebasó el 88% de los días del año.

Al finalizar el año 2000 y con un conocimiento mayor sobre el impacto a la salud de la contaminación, se desarrolló el PROAIRE 2002-2010, dirigiendo el diseño de las estrategias y acciones a metas específicas, que debía alcanzar cada contaminante en su reducción de concentración, para ello, se establecieron seis temas principales: dos dirigidas a reducción de emisiones, dos a la prevención y cuidado de los recursos naturales y salud de la población y dos al fortalecimiento de instituciones y educación ambiental. Al evaluar los resultados de este programa, se logró eliminar las concentraciones superiores a 200 puntos de IMECA para el O₃ y partículas, se inició la medición de las partículas menores a 2.5 micrómetros, se redujo la concentración de CO en un 40%. A pesar de estas medidas de control, los niveles de concentración del O₃ siguieron rebasando el valor del límite de la NOM y en 2010 se presentaron 41% de días del año con valores mayores a la NOM.

El PROAIRE 2011-2020 que está en vigor en éste momento propuso 116 acciones, agrupadas en 81 medidas, clasificadas en 8 estrategias.

Estrategia 1: “Ampliación y refuerzo de la protección a la salud”. Esta estrategia no cuenta con ninguna acción dirigida a reducción de emisiones, sino protección de la salud con normatividad y monitoreo principalmente.

Estrategia 2: “Disminución estructural del consumo energético de la ZMVM”. Al igual que la anterior, se enfoca al desarrollo de criterios y argumentos técnicos normativos para minimizar el consumo de energía en la distribución de agua potable y el ciclo de residuos sólidos.

Estrategia 3: “Calidad y eficiencia energéticas en todas las fuentes”. Aquí se encuentra el mayor número de acciones dirigidas a reducción de emisiones, sobre todo de fuentes móviles.

Estrategia 4: “Movilidad y Regulación del consumo energético del parque vehicular”. Las acciones van dirigidas a mejorar la movilidad de la circulación vehicular, promoviendo el uso de transporte escolar, de personal y el uso de la bicicleta.

Estrategia 5: “Cambio tecnológico y control de emisiones”. Las acciones van enfocadas a la elaboración de normas, vigilancia, regulación y programas dirigidos a la reducción de emisiones en corredores industriales, comercios y servicios.

Estrategia 6: “Educación ambiental, cultura de la sustentabilidad y participación ciudadana”. Acciones dirigidas al diseño, promoción y fomento de programas para la educación ambiental y participación ciudadana.

Estrategia 7: “Manejo de áreas verdes, reforestación y áreas naturales”. Acciones para recuperar, restaurar y conservar las áreas verdes, forestales y naturales en la ZMVM.

Estrategia 8: “Fortalecimiento institucional e investigación científica”. Va enfocado a la elaboración de programas, y fomentar la participación de la comunidad científica para profundizar en los temas sobre la contaminación.

En resumen, solo 18 acciones descritas dentro de la Estrategia 3 (11 acciones), Estrategia 4 (5 acciones) y Estrategia 5 (2 acciones), presentan un beneficio medible en la reducción de las emisiones de los precursores de O_3 , que son los de interés del presente trabajo. Realizando un cálculo de la reducción de emisiones de CO, NOx y COV propuesto en el PROAIRE, y el costo aproximado al aplicar estas acciones, obtenemos una reducción de 363,196 ton/año de CO; 35,628 ton/año de NOx, y 57,064 ton/año de COV, con un costo aproximado de 47,209 millones de pesos (para el periodo de la aplicación del PROAIRE en 10 años) (PROAIRE 2011-2020).

Actualmente no se cuenta con ningún instrumento publicado, con el que se pueda evaluar la aplicación de estas acciones y sus resultados de este PROAIRE, por lo que no se puede conocer que tan eficaces son las acciones propuestas y si se han llevado acabo. Sin embargo, utilizando la información de calidad del aire podemos observar el comportamiento del promedio geométrico del O_3 , para 3 estaciones históricas de la CMAM, a partir de la aplicación de los diferentes programas para mejorar la calidad del aire a través del tiempo (Figura 8.1).

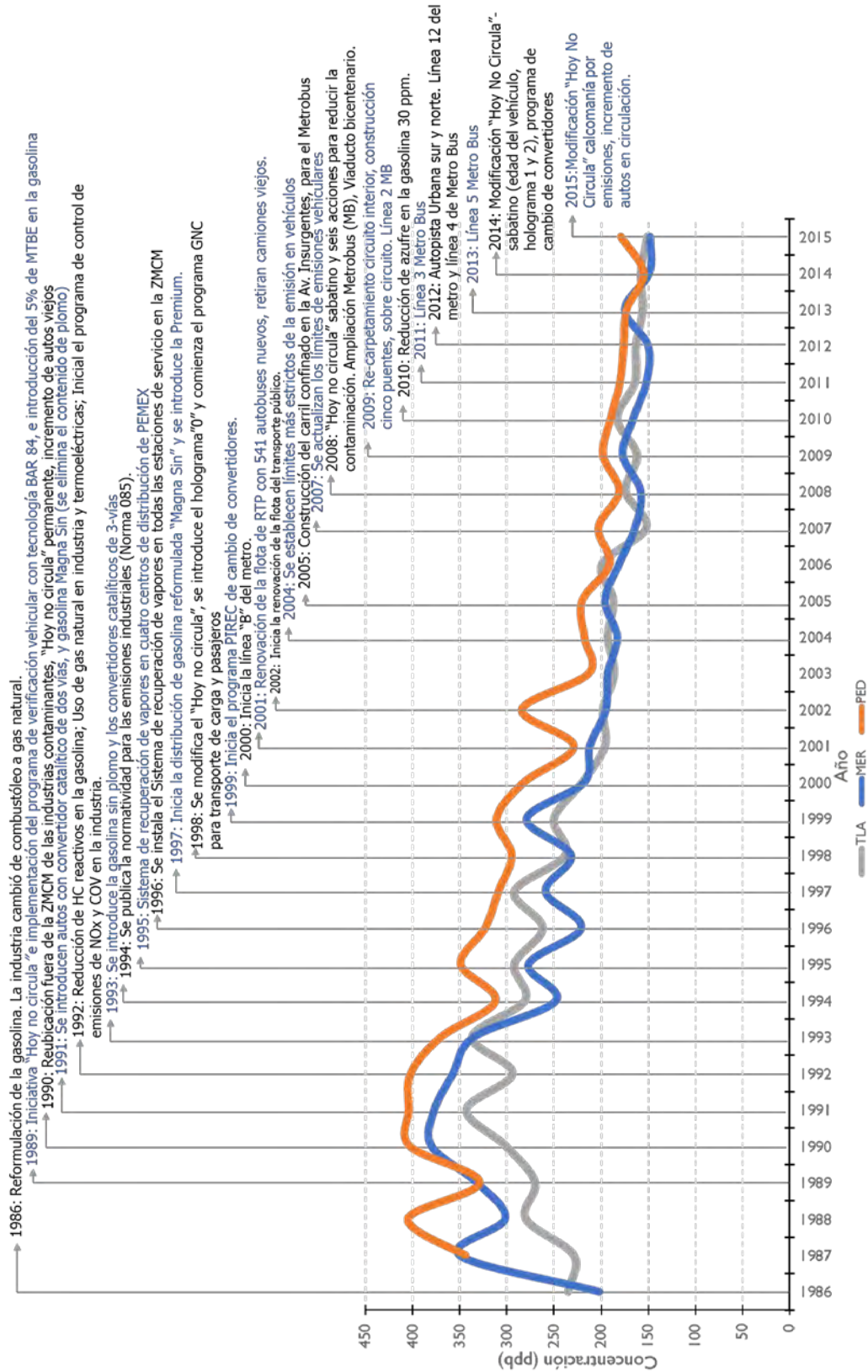


Figura 8.1. Acciones aplicadas en los diferentes programas de control a través de los años y el comportamiento de la media geométrica de las concentraciones diarias de O₃ para la estación TLA, MER y PED.

8.2 Estrategias de control con un enfoque a la reactividad de los COV en los Estados Unidos

La US-EPA fue la primera agencia de protección del ambiente que publicó políticas de control dirigidas a reducir la formación de ozono con el concepto de reactividad en 1976. El siguiente año publicó la primera clasificación de los COV por su reactividad, en ese momento se clasificaron como especies de “reactividad insignificante” y los de “baja reactividad”. En 1992, se publicó una nueva definición de “compuestos orgánicos volátiles”, excluyendo de la definición las especies de reactividad insignificante. La política de reactividad se trata únicamente de la distinción entre los COV “reactivos” (sujetos a los reglamentos y regulación) y los COV de reactividad insignificante los cuales están exentos de regulación, la cual sigue en vigor. Con la promulgación de la Ley de Aire Limpio de 1990, se presentó la necesidad de nuevas aplicaciones al concepto de reactividad, indicada en la sección 183 (e) que solicita que la administración de la EPA desarrolle estrategias de control enfocadas a las emisiones de COV de los productos de consumo y comerciales, considerando la reactividad de dichas emisiones.

Un ejemplo de la aplicación de un programa de estrategias de control considerando la reactividad, fue el Plan Estatal de Implementación (SIP) de 2002, que identificó varias especies como de alta reactividad de COV (HRVOCs) y que contribuían en forma desproporcional en la formación de ozono en Houston, Galveston y Brazoria (HGB). La emisión de estas especies de alta reactividad, resulta en el mayor aporte en el potencial de formación de ozono. Como resultado el etileno, propileno, isómeros de buteno y 1,3-butadieno fueron designadas como “HRVOCs” y el objeto de su reducción. La fuente más importante de estas especies fueron las refinerías y las plantas químicas, por lo que la Comisión de Calidad Ambiental de Texas (TCEQ) desarrolló un paquete de regulaciones diseñadas para reducir la emisión de estas fuentes y mejorar la información sobre la naturaleza y magnitud de estas especies (Stoeckenius & Russell, 2005).

El control de las emisiones de COV con base en su contribución individual en la formación de O₃ ha sido discutido ampliamente en diversos estudios (Costanza V. & Seinfeld J., 1982; Wolff G & Korsog P., 1992; Avery R., 2006; Derwent et al., 2007; Luecken D. & Mebust M., 2008) y el concepto logró gran aceptación en la comunidad que estudia la contaminación del aire para ciertas categorías y operaciones industriales. Sin embargo, existen varios factores que deben considerarse para diseñar estrategias de control para COV con base en su reactividad.

Lo primero es definir la reactividad. La US-EPA ha manejado varias escalas de clasificación de reactividad como la Máxima reactividad incremental (MIR), Máxima

reactividad incremental de O₃ (MOIR), y beneficio igual de reactividad incremental (EBIR). El MIR representa las condiciones cuando el O₃ es más sensible a concentraciones de COV, está en un régimen limitado por COV; el MOIR representa las condiciones cuando el O₃ es maximizado y el EBIR representa las condiciones cuando el O₃ es sensible por igual a los cambios de COV o NO_x. Es importante mencionar que el MIR fue calculado bajo una relación de COV/NO_x de 3.1 ppbC/ppb (Carter W., 2000). Se debe conocer bajo qué régimen está la atmósfera que estamos evaluando, para seleccionar adecuadamente la escala. Es importante considerar la variación espacial de las escalas de reactividad, porque la producción de O₃ depende de condiciones físicas y químicas, los COV producen diferente cantidad de O₃ de acuerdo al tiempo y área donde se encuentren. Una vez que se obtuvieron las escalas de reactividad, también se debe evaluar el efecto que se va a obtener de reemplazar especies altamente reactivas con especies menos reactivas, ya que, si la sustitución no es correcta de acuerdo a la sensibilidad de la atmósfera, podemos producir menos O₃ cerca de la fuente, pero un incremento significativo en producción de O₃ viento abajo de la fuente (Carter et al., 2003).

Es necesario para el desarrollo de estrategias de control, evaluar a través de modelos de caja o de tres dimensiones la respuesta a episodios de múltiples días, el transporte y la formación de O₃ en grandes centros urbanos. Para contar con un buen modelo se requiere dos aspectos críticos: Primero contar con un Inventario de Emisiones para las emisiones totales de COV dividido en especies y por sectores y subsectores con un alto grado de desagregación. Segundo contar con un mecanismo químico que sea capaz de explicar con precisión el potencial de formación de O₃ para cada especie de COV (Derwent et al., 2007).

Los beneficios de diseñar estrategias de control de COV con base en su reactividad, es la reducción masica equivalente de ciertos COV, dando como resultado que la mezcla total se reduzca, con lo cual se obtiene un potencial de formación del O₃ menor, por lo tanto las estrategias son más eficaces, sin embargo deben considerarse otros aspectos en la sustitución de las especies propuestas como es la toxicidad, o potencial para formar contaminantes peligrosos (HAPs) o el aporte en el calentamiento global, ya que pueden ser adversos los efectos para la salud humana y los ecosistemas.

En conclusión, las instituciones Federales y locales que desarrollan estrategias de control para COV, tienen una buena opción al considerar la reactividad para su diseño. Lo anterior debido a que la regulación con base a la reactividad, puede ser más efectiva y eficiente que la regulación con base en la masa de los COV. Es necesario que todos los involucrados en la regulación como las autoridades, industriales y demás partes interesadas, trabajen juntos para lograr el control de los COV, centrando su atención en el potencial de formación del O₃ de las emisiones de COV, en lugar de la masa emitida de éstos compuestos.

8.3 Consideraciones para el diseño de estrategias de control de contaminantes fotoquímicos

El control de emisiones que conduce al decremento de las concentraciones de los contaminantes fotoquímicos, no puede ser diseñada únicamente desde el punto de vista de un proceso físico-químico, se deben incluir otros aspectos como, el tecnológico, el económico y el social. La gestión de la calidad del aire es un proceso complejo que incluye diversos temas y debe ser tratada de una manera inter y multidisciplinaria. Por lo tanto, es necesario que especialistas de cada tema trabajen en colaboración, con la finalidad de diseñar y seleccionar estrategias de control aceptables, tomando en cuenta los aspectos técnico, económico y social. En la Figura 8.2 se muestra el proceso sobre el diseño y prueba de las estrategias de control considerando todos los aspectos, es un proceso de retroalimentación que termina cuando se cumple con la meta propuesta de reducción de concentración del contaminante de interés, en este caso el O_3 .

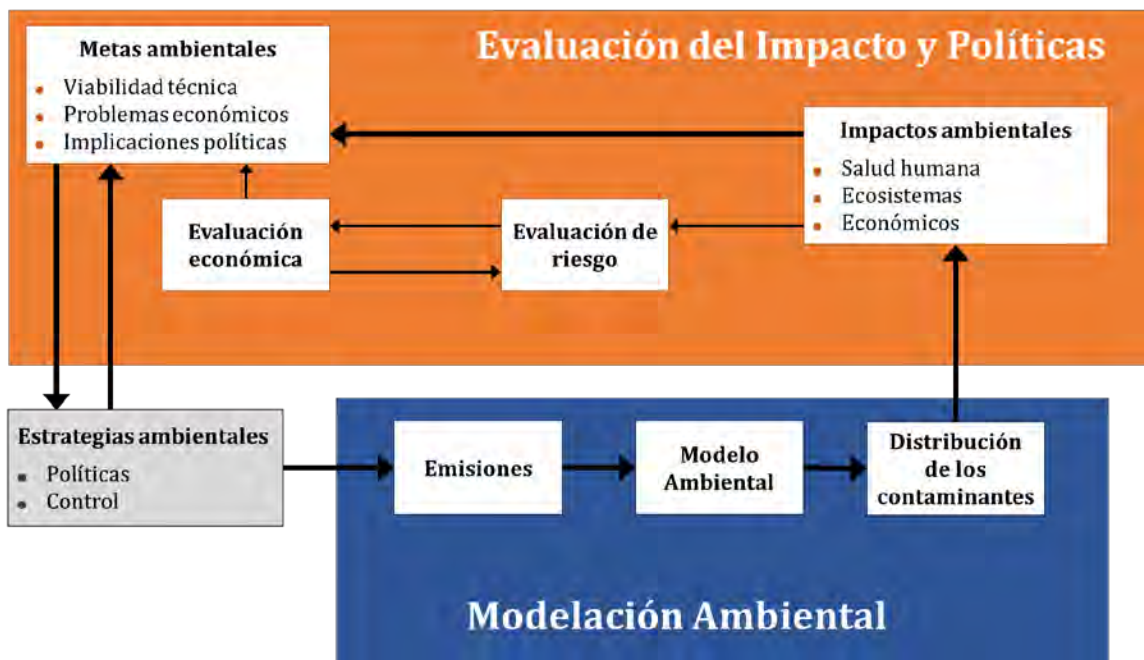


Figura 8.2. Proceso interactivo del desarrollo y prueba de las estrategias de control (adaptado de Kübler J., 2001).

De acuerdo al diagrama anterior se presenta un ejemplo con las emisiones de COV y NOx. Lo primero que se tiene que realizar es la estimación del inventario de emisiones tanto temporal como espacial de NOx y COV en el área de interés. El modelo ambiental (modelo de calidad del aire), se utiliza para convertir la distribución de las emisiones en una

distribución de contaminantes, para simular la transformación química y el transporte físico de las especies con base en la meteorología de episodios seleccionados. Los resultados de la distribución de los contaminantes se evalúan, y si no cumplen con el objetivo ambiental deseado, el diseño de la estrategia de control se cambia considerando la viabilidad tecno-económica y las implicaciones políticas, se hacen modificaciones al inventario de acuerdo a las nuevas propuestas de estrategias de control y se prueba en el modelo ambiental. Este proceso es continuo hasta satisfacer las metas de calidad del aire, que normalmente están relacionadas con los valores límite propuestos por las NOM de salud ambiental, así se va modificando el inventario para cumplir con la reducción de emisiones que se requiera, para lograr alcanzar el objetivo establecido durante el análisis de las estrategias de control. No debe olvidarse, que la meta del control de los contaminantes del aire, es la protección de la salud humana y el ambiente de los efectos nocivos de los contaminantes atmosféricos.

8.4 Posibles estrategias de control de contaminantes fotoquímicos con base en los resultados obtenidos

Los resultados de la campaña piloto, muestran la importancia de la información para evaluar los cambios en la química atmosférica y la respuesta a los esfuerzos continuos para mejorar la calidad del aire desde hace 20 años, a través de diversos programas que han propuesto acciones y medidas para reducir las emisiones de los contaminantes atmosféricos, tal y como se mostró en este capítulo, algunos han tenido un impacto importante en la reducción de los niveles de concentración de los contaminantes primarios como SO₂, Pb y CO, así como la reducción de las concentraciones máximas de los contaminantes fotoquímicos como el O₃. Sin embargo, aún no se ha cumplido con el objetivo de llegar a niveles de concentración que no tengan impacto en la salud de los habitantes de la Ciudad de México y su área metropolitana (CMAM).

El inventario de emisiones de 2012 de la Secretaría del Medio Ambiente del Gobierno de la Ciudad de México, indica que los procesos que mayor impacto tienen en las emisiones de los precursores de O₃, son la combustión, fugas de gas LP y el uso de solventes. Los vehículos automotores son los que emiten más contaminantes en total, con el 88% de emisiones de NO_x, 98% de CO y 32% de COV. Los resultados obtenidos de la campaña piloto de las 22 especies confirman que estas fuentes de emisión siguen presentes y aunque se han aplicado diferentes acciones de control, aún siguen siendo un problema.

La información de la campaña piloto de los precursores del O₃, y su relación con las fuentes de emisión, muestran como el 77% de las 22 especies durante las primeras horas de la mañana tienen una correlación significativa (α : 0.01) con el CO y NO_x, que pueden

considerarse indicadores de emisiones vehiculares, el coeficiente de correlación (r^2) con valores cercanos a uno son: eteno, propeno, 1,3-butadieno, benceno, 1,2,4-trimetilbenceno y 1-buteno seguidos por el etilbenceno, n-butano, i-butano, 3-metilpentano, xilenos e isopreno. La mayoría de los COV que se registraron durante las primeras horas de la mañana, son generados por las fuentes móviles, sin embargo, hay otras fuentes que se van incorporando a lo largo del día, que también aportan emisiones a la atmósfera de COV, y en su mayoría son fuentes de área o industrias, por ejemplo, las industrias químicas, los talleres de hojalatería y pintura, uso de recubrimientos industriales, entre otros.

Al analizar la información histórica de los inventarios de emisión para la CMAM, se observa que en 2002 el consumo energético de gasolina y Diésel fue de 285 PJ con 3,489,178 de vehículos registrados, en 2012 tenemos un incremento del 44% de vehículos con 5,012,750 y un consumo energético de 311 PJ, una diferencia de 26 PJ, que equivale al 9% de incremento. Las nuevas tecnologías en los motores de los vehículos, ha sido una de las acciones que tienen un mayor aporte en la reducción de las emisiones de los precursores del O₃, sin embargo, la cantidad de vehículos va en aumento y la reducción en la velocidad promedio se ha reducido a 17 Km/h, aumentando el impacto de las emisiones (SEDEMA-GDF, 2013).

Las estrategias de control no han sido tan eficientes como se esperaba, debido a otros factores que han influido en el incremento de las emisiones de los precursores, como es el incremento de infraestructura para el tránsito vehicular que se ha desarrollado en los últimos 5 años y que ha motivado el crecimiento del parque vehicular, así como la inseguridad y falta de opciones en el transporte público no se han reducido los COV en la proporción adecuada, o no se conoce a fondo las especies más reactivas que pudieran ser reducidas selectivamente. Algunas estrategias que se proponen son:

- a) El incremento de transporte público masivo y eficiente como el metrobus, líneas de trenes troncales y líneas del metro.
- b) El ordenamiento de las paradas del transporte público de menor capacidad.
- c) Incentivos fiscales en el uso de transporte escolar y de personal.
- d) Promover carriles especiales o confinados para autos particulares que transporten más de 2 pasajeros, así como el cobro por utilizar el auto en ciertas zonas de la Ciudad como el ingreso al centro.
- e) Promover horarios escalonados de oficina, escuelas y servicios.

Es una realidad que mientras el transporte público no mejore, sea más seguro y ofrezca más opciones, los usuarios de vehículos particulares no dejarán el uso del automóvil, incrementando su uso y reduciendo aún más la velocidad promedio.

Muchas de las estrategias propuestas están dentro de las acciones de los PROAIRES, sin embargo, algunas no se han instrumentado y otras no han sido eficientes porque no existe un sistema de vigilancia y seguimiento, además que no hay voluntad política de los diferentes gobiernos que conforman la CMAM (Estado de México y Ciudad de México), mientras no haya una decisión firme de llevar a cabo las estrategias propuestas y ejecutarlas de forma precisa, es imposible alcanzar las metas de calidad del aire para la CMAM.

Las emisiones vehiculares de COV, están influenciadas por la composición de los combustibles y productos de la combustión, los cuales están relacionados con algunas de las especies más reactivas y tóxicas, por lo tanto, es urgente el control de sus emisiones, así como buscar combustibles alternos o reformulación de combustibles menos reactivos y sin especies tóxicas para los seres vivos.

Para el caso del Gas L.P., los resultados de la campaña piloto para COV mostraron como la proporción de propano, n-butano e i-butano registrada es similar a la composición del Gas LP (61.4% propano, 26.4% n-butano, 12% i-butano y 0.2% otras especies), lo cual confirma la existencia de fugas, y combustión deficiente de calentadores, estufas, vehículos a gas, etc. De acuerdo al Inventario de Emisiones de 2012 (SEDEMA-GDF, 2013) el consumo energético del Gas LP es de 99.1 PJ, el cual se distribuye: el 65% lo consume el sector residencial; el 15% el sector transporte; el 12% los comercios y servicios y el 8% el sector industrial.

Las especies que componen el Gas L.P. son en su mayoría alcanos ligeros que de acuerdo a las escalas de reactividad son valores bajos, lo que significa que prácticamente no son reactivos, sin embargo por la alta concentración encontrada, es suficiente para considerarlo como un riesgo, como lo menciona Sosa et al. (2009), por lo que no debe tomarse a la ligera y las estrategias de control deben ir dirigidas al mantenimiento y supervisión tanto del transporte y almacenamiento del Gas LP como al control de fugas residenciales. Actualmente, se ofrece el uso de gas natural, que trae otro tipo de riesgos, por la ineficiente instalación en las zonas residenciales. La estrategia en las fugas domésticas debe ir enfocada a un incentivo económico por contar con un mantenimiento continuo de las instalaciones de gas en los hogares al reducir el consumo. Elaborar normatividad para los valores límite de emisión por la actividad industrial, comercial y de servicios. La creación de sanciones por emitir por arriba de los límites permitidos y un

programa de mantenimiento para la infraestructura por Gas L.P. Ofrecer diferentes tipos de combustibles para el uso doméstico que sean más eficientes, promover el uso de calentadores solares.

Las emisiones de solventes y evaporativas también fueron identificadas como un problema, de acuerdo al Inventario de Emisiones de la CMAM de 2012 el uso de solventes en la limpieza y en los productos desengrasantes, pinturas, adhesivos, secado e impresión, se estima que se utilizan alrededor de 930 mil toneladas de solventes, encontrándose entre los principales compuestos contenidos: tolueno, xilenos, etanol, benceno, aldehídos, alcoholes y cetonas. La importancia de las especies que componen los solventes y las emisiones evaporativas, radica en que muchos de ellos están clasificados como tóxicos, siendo el más abundante el tolueno que representa el 25% de las emisiones totales de contaminantes tóxicos, seguido por el 14% que aportan los isómeros de xileno. En cuanto a las evaporativas Sosa et al. (2009) encontró que la evaporación por combustible en las gasolineras es también el mayor proveedor de tolueno en la atmósfera. Es importante mencionar que el tolueno y los isómeros de xileno tienen valores de reactividad altos, por lo que su contribución en la formación del O_3 es importante. Las estrategias de control deben ir dirigidas a la normatividad de las emisiones de solventes, así como promover el uso de pinturas con nulo contenido de COV y reducir el contenido de compuestos tóxicos en los solventes, prohibir el uso de pinturas o solventes con altos contenidos de especies tóxicas y reactivas como el tolueno. Buscar nuevas tecnologías para la reducción de las emisiones evaporativas en todos los centros de servicio.

Al revisar los PROAIRE se identificaron acciones relacionadas con el manejo de solventes y reducción de emisiones evaporativas, sin embargo, continua la emisión de estas fuentes sin ningún control, debido a que no es eficiente la aplicación de la normatividad, la vigilancia y seguimiento, por lo tanto, para que se tenga éxito en este tipo de estrategias es importante la participación ciudadana y la voluntad de las autoridades para aplicar la normatividad y las sanciones correspondientes.

La CMAM tiene un gran reto para el diseño de estrategias de control efectivas, a pesar que en la última década se han realizado campañas que aportaron información importante, aún falta establecer el enlace entre el conocimiento científico y su aplicación en acciones concretas que logren reducir significativamente las emisiones de los precursores del O_3 , como se dijo anteriormente es el trabajo de grupos interdisciplinarios y de voluntad política con el costo político que esto signifique. El éxito de los programas depende de la participación de todos los sectores involucrados como son los tres niveles de gobierno, federal, estatal y municipal, industrias, comercios, ciudadanía, etc., A través del tiempo, los resultados lo muestran, al no existir actualmente una calidad del aire satisfactoria.

Al contar con un monitoreo continuo de COV, se pueden realizar mejoras en los inventarios de emisiones al hacer ajustes de la distribución de las especies. Es necesario contar con los perfiles de emisión actualizados para poder diseñar estrategias de control considerando la reactividad de las especies de COV es necesario aplicar modelos para identificar con mayor precisión la sensibilidad de la atmósfera en la CMAM con la correspondiente validación a través de las mediciones obtenidas en los distintos sitios de monitoreo continuo.

9

Conclusión

A partir de la hipótesis propuesta se definieron las características para la implementación de un programa para el monitoreo de compuestos precursores del ozono troposférico, a través de la instalación de una red capaz de generar información confiable para realizar la evaluación fotoquímica utilizando las recomendaciones de la US EPA. La red aprovecha la infraestructura actual del Sistema de Monitoreo Atmosférico. Con el apoyo de la Dirección de Monitoreo Atmosférico se realizaron mediciones de ozono troposférico, óxidos de nitrógeno y de un conjunto de hidrocarburos precursores del ozono. Durante 2012 se realizó una campaña de monitoreo para evaluar el diseño de la red y su capacidad de generar información confiable para caracterizar la producción fotoquímica del ozono. Además, se realizó un ejercicio para demostrar que la información generada por esta red puede emplearse en el diseño de políticas públicas para el control de la contaminación por ozono.

9.1 Conclusiones

De acuerdo a los objetivos propuestos en este trabajo:

La Ciudad de México presenta un problema severo de contaminación por ozono, con implicaciones importantes en términos de salud pública y el medio ambiente. Por lo tanto, existe la necesidad de contar con un programa de monitoreo para la evaluación fotoquímica del ozono con los siguientes objetivos:

- Proporcionar una base de datos representativa y útil para determinar los perfiles ambientales y distinguir entre varios COV individuales.
- Proporcionar datos meteorológicos y ambientales locales y actuales que sean útiles como datos de entrada de modelos fotoquímicos, así como para su evaluación.
- Proporcionar una base de datos representativa y especializada para caracterizar los impactos de las fuentes de emisión. Estos datos pueden ser útiles para analizar los problemas del inventario de emisiones y evaluar el progreso de las acciones de control.

- Proporcionar mediciones de datos ambientales que permitan la preparación posterior de informes de tendencias de contaminantes no ajustados y ajustados.
- Proporcionar mediciones adicionales de contaminantes criterio y no criterio.

La propuesta de los sitios más adecuados para la evaluación fotoquímica del ozono, considerando la infraestructura disponible de la red de monitoreo de la calidad del aire de la Ciudad de México y las recomendaciones de la US EPA, incluye las siguientes estaciones: Acolman (ACO) que es la estación que caracteriza las concentraciones de fondo y de transporte del ozono y sus precursores y su equipamiento incluye las mediciones de O₃, NO_x, NO, NO₂ y CO, así como de parámetros meteorológicos; Merced (MER) su papel es evaluar la magnitud y tipo de emisiones de los precursores en el área de máxima concentraciones, el equipamiento que requiere es el equipo para determinar COV, O₃, NO_x, NO, NO₂, CO y meteorología; Pedregal (PED) su objetivo es registrar las concentraciones máximas de O₃ y el comportamiento de los COV viento debajo de la zona de mayor emisión, por lo que su equipamiento consta de equipo para determinar COV, O₃, CO, NO_x, NO y NO₂, así como partículas PM_{2.5}, para observar la formación de aerosoles, parámetros meteorológicos y por último Ajusco (AJU) para caracterizar el transporte del ozono y el impacto del transporte del O₃, el equipamiento recomendado es para medir O₃, PM_{2.5} por la formación de aerosoles secundarios que están relacionados con la fotoquímica y parámetros meteorológicos. La configuración no es estática y está sujeta a la evaluación de los resultados del monitoreo.

Es importante mencionar que además de la selección de los sitios, el éxito del programa de monitoreo dependerá de la representatividad de los sitios, los métodos de medición, la capacitación del personal técnico, la validación periódica de los datos, los recursos disponibles para la operación de los equipos y la distribución oportuna de la información a la comunidad científica y a los tomadores de decisiones.

De la campaña de monitoreo realizada en 2012 se observó que la estación ACO presentó las menores concentraciones, hasta un 50% menos que MER, confirmando su comportamiento como estación de fondo de los precursores de ozono. La estación MER (Tipo 2), captura adecuadamente la concentración de los precursores de ozono emitidos en la zona urbana, ya que presenta altas concentraciones de emisiones frescas. La estación PED (Tipo 3), ubicada viento abajo de las principales fuentes de emisión, muestra la influencia de las emisiones envejecidas debidas al transporte y actividad fotoquímica. En cuanto a las estaciones PED y AJU se ubican viento abajo de las principales fuentes de emisión, y a una distancia que permite la reacción de sus precursores a través de la fotoquímica, dando origen a la producción del ozono, lo que da como resultado que registren las mayores concentraciones de O₃. A partir de los resultados se concluye que las cuatro estaciones cumplen con las características recomendadas de acuerdo a su clasificación y se asegura el cumplimiento de los objetivos de monitoreo.

Utilizando la información del día 3 de marzo de 2012, cuando se registró la concentración de O_3 máxima del año, se realizó una simulación computacional del modelo de trayectoria OZIPR y se construyeron las isopletras de ozono para evaluar su formación y determinar el potencial de formación de ozono a partir de las emisiones iniciales de COV y NO_x . Se comprobó que en una atmósfera limitada por COV, la reducción de NO_x no es una estrategia efectiva para reducir los niveles de O_3 , ya que esto tendría un impacto mínimo o incluso podría resultar en un incremento de O_3 . Por ejemplo, la reducción del 50% de NO_x , resulta en un incremento del 32% en la concentración pico de O_3 . En cambio, una reducción de las emisiones de COV del 50% podría reducir hasta en 62% la concentración pico de O_3 . Estos resultados son congruentes con los hallazgos de otros estudios similares. En términos generales en la Ciudad de México el diseño de estrategias de control para reducir las concentraciones pico de O_3 de forma eficiente, deben orientarse principalmente a la reducción de los COV, principalmente los más reactivos; la reducción de NO_x no aportaría beneficios significativos a la reducción de las concentraciones pico de ozono. Las principales fuentes de emisión de COV son los vehículos, las fugas de gas L.P., las emisiones evaporativas y de solventes. Las olefinas son las especies que contribuyen con la mayor producción de ozono, por lo que las acciones de control del ozono deben dar prioridad a estas especies. Durante la campaña se observó también que la contribución biogénica de hidrocarburos podría desempeñar un rol importante en la producción de ozono.

En conclusión, el contar con un programa de monitoreo enfocado en cuantificar las concentraciones de los compuestos precursores del ozono en la atmósfera, permite obtener información confiable que puede ser aplicada para incrementar el conocimiento sobre la formación del ozono en la Ciudad de México, y contribuir al diseño de acciones de control para mejorar la calidad del aire.

9.2 Recomendaciones

Aplicar los modelos de receptor para los COV y estimar su contribución por fuente de emisión, así como actualizar los perfiles de emisión que fueron realizados en el año 2000.

Incluir dentro del programa de monitoreo la medición de compuestos orgánicos volátiles oxigenados, como los carbonilos. También instalar analizadores de NO_y en el sitio tipo 3, para identificar con mayor precisión la sensibilidad de la atmósfera en su relación de COV/ NO_x .

Realizar una evaluación de la distribución de las especies que componen los grupos de COV incluidas en el inventario de emisiones de la CMAM, esto mejorará la contribución de las fuentes de emisión y permitirá contar con un inventario con mayor confiabilidad para el cálculo de las emisiones de COV, así como su uso en modelo de transporte fotoquímico.

Implementar modelos de tres dimensiones como el CMAQ, CMAx o WRFchem para el diseño y evaluación de estrategias de control tomando en consideración mecanismos que incluyan la reactividad de las especies precursoras del ozono.

Realizar una evaluación periódica del desempeño de la red de monitoreo de compuestos precursores del ozono.

Referencias

- Ali S., Chen G., Zhang H., Ying Q., Cureño I., Marin A., Bravo H. Sosa R. (2010). 9th Annual CMAS Conference: “*High Resolution Air Quality Modeling for the Mexico City Metropolitan Zone using a Source-Oriented CMAQ model -Part I: Emission Inventory and Base case Model Results*”, Chapel Hill, NC, USA. http://www.cmascenter.org/conference/2010/abstracts/ying_high_resolution_2010.pdf. Accessed 09 January 2011.
- Apel, E. C., Emmons, L. K., Karl, T., Flocke, F., Hills, A. J., Madronich, S., Lee-Taylor, J., Fried, A., et al. (2010). *Chemical evolution of volatile organic compounds in the outflow of the Mexico City Metropolitan area*, Atmos. Chem. Phys., 10, 2353-2375.
- Arriaga, J. L., Escalona, S., Cervantes A., Ordúñez, R.. (1997). *Seguimiento de COV en el aire urbano de la ZMCM, 1992-1996 (Tracking of VOC in urban air of Mexico City Metropolitan zone, 1992-1996)*. In García C. & Varela J. (Ed.) Contaminación Atmosférica, Vol. II pp.67-96. Mexico D.F. El Colegio Nacional.
- Arriaga-Colina, J. L., West, J. J., Sosa, G., Escalona, S. S., Orduñez, R. M., and Cervantes, A. D. M. (2004). *Measurements of VOCs in Mexico City (1992-2001) and evaluation of VOCs and CO in the emissions inventory*. Atmospheric Environment, 38, 2523-2533.
- Atkinson, R. (1997). Gas-phase tropospheric chemistry of volatile organic compounds. J. Chem. Ref. Data, 26, 215-290.
- Avery, R. J. (2006). Reactivity-based VOC control for solvent products: more efficient ozone reduction strategies. Environmental Science & Technology, 40(16), 4845-50.
- Baker, A. K., Beyersdorf, A. J., Doezema, L. A., Katzenstein, A., Meinardi, S., Simpson, I. J., Blake, D. R., Rowland, F. S., 2008. Measurements of non-methane hydrocarbons in 28 United States cities. Atmospheric Environment 42, 170-182.
- Blake, D. R., & Rowland, F. S. (1995). Urban leakage of liquefied petroleum gas and its impact on Mexico City air quality. Science, 269(5226), 953-956.
- Bon, D. M., Ulbrich, I. M., de Gouw, J. a., Warneke, C., Kuster, W. C., Alexander, M. L., Vargas, O. (2011). Measurements of volatile organic compounds at a suburban ground site (T1) in Mexico City during the MILAGRO 2006 campaign: measurement comparison, emission ratios, and source attribution. Atmospheric Chemistry and Physics, 11(6), 2399-2421.
- Bravo, A.H., R. Magaña Z., A.C. Lowe, S. Ayanegui J., E. Sigler A. (1978). “Preliminary Study of the Photochemical Process in the Air Pollution of Mexico City”. In:

- Proceedings of the International Clean Air Conference. The Clean Air Society of Australia and New Zealand. Brisbane, Australia. May 15-19. pp. 183-191
- Bravo, A.H., R. Torres J. (1985). "Ozone Monitoring and Night Concentrations Events at the Campus of the University of Mexico". Paper 85-59B.4. 78th Annual Meeting of the Air Pollution Control Association. Detroit, Michigan. June 16-21.
- Bravo, A.H., Sosa E.R., Perrin G.F., Torres J.R. (1988). *Incremento de la Contaminación Atmosférica por Ozono en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (Air Pollution increment by Ozone in the Metropolitan Area of Mexico City)*. Revista de la Sociedad Mexicana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, 1(1), 23-25.
- Bravo A H., Camacho C.R., Sosda E. R., Torres J.R. (1990). "Efectos en la calidad del aire en C.U. por el uso del aditivo MTBE en las gasolinas del Valle de México". En : Memorias. VII Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental A.C. D.. 8-D. 13. Oaxaca, Oax. Sept. 19-21.
- Bravo A. H., Roy-Ocotla R. G, Sánchez A. P, Torres J. R. (1991). "Contaminación atmosférica por ozono en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México. OMNIA 23(7): 39-47.
- Bravo, A.H., Sosa, E.R., Sanchez, A.P., Bueno, L.E., Gonzalez, R.L. (2002). *Concentrations of benzene and toluene in the atmosphere of the southwestern area at the Mexico City Metropolitan Zone*. Atmospheric Environment, 36, 3843–3849.
- Bueno, L.E., Bravo, A.H., Sosa, E.R., Gutierrez, A.V., Sanchez, A.P. (2004). *Simultaneous Measurements of Diurnal Concentrations of Volatile Organic Compounds in the Southeast and Southwest of Mexico City*. In: Proceedings of the 97 Annual Meeting of the Air and Waste Management Association, Indianapolis, Indiana, U.S.A.
- Canadian Council of Ministers of the Environment –CCME– (2003). *Atmospheric Science of Ground-Level Ozone: Update in support of the Canada-wide Standards for particulate matter and Ozone*.
- California Air Resources Board –CARB–(2010). *Ozone trend summary for the South Coast Air Basin*, <http://www.arb.ca.gov/adam/trends/trends2.php>. Accessed 01 December2010.
- Carter, W. P. L. (1991). *Development of Ozone Reactivity Scales for Volatile Organic Compounds*, EPA-600/3-91/050, August.
- Carter, W. P. L. (1994). *Calculation of Reactivity Scales Using an Updated Carbon Bond IV Mechanism*, Systems Applications International for the Auto/Oil Air Quality Improvement Program, April.

- Carter W.P.L., Luo, D. & Malkin, L. (1997). Environmental Chamber Studies for Development of an Update Photochemical Mechanism for Reactivity Assessment. Final Report for California Air Resources Board Contract No. 92-345, Coordinating Research Council, Inc., Project M-9 and National Renewable Energy Laboratory, Contract ZF-2-12252-07.
<http://www.cert.ucr.edu/~carter/pubs/rct3rept.pdf> (Accessed 10 April, 2016).
- Carter, W. P. L. Documentation of the SAPRC-99 chemical mechanism for VOC reactivity assessment; Report to the CA Air Resources Board, Contracts No. 92-329 and 95-308, <http://pah.cert.ucr.edu/~carter/reactdat.htm>, 2000.
- Carter, W.P. L.; Tonnesen, G.; Yarwood, G. (2003). Investigation of VOC Reactivity Effects Using Existing Regional Air Quality Models. Report to American Chemistry Council SC-20.0-UCRVOCRRWG.
- Chameides, W. L., Lindsay, R. W., Richardson, J., & Kiang, C. S. (1988). The role of biogenic hydrocarbons in urban photochemical smog: Atlanta as a case study. *Science*, 241(4872), 1473-1475.
- Chu S-H.(1995). *Meteorological Considerations in Siting Photochemical Pollutant Monitors*. *Atmospheric Environment*, 29(21), 2905-2913.
- Clean Air Act Amendments (1990). P.L. 101-549, 101st Congress, 104 Stat. 2399-2712, November 15, 1990.
- Clean Air Scientific Advisory Committee –CASAC– (2011). Report of Review of EPA’s Photochemical Assessment Monitoring Station (PAMS) Network Re-engineering Project. USA.
- Code of Federal Regulations (1997). Title 40, Part 58, *Appendix D. Network Design for SLAMS, NAMS, and PAMS* .published by United States Government.
- Comisión Ambiental Metropolitana, GDF, GEM. (2001). “Programa para Mejorar la Calidad del Aire en al Zona Metropolitana del Valle de México 2002-2010”, México, D.F.
- Comisión Ambiental Metropolitana, GDF, GEM, SEMARNAT, SS. (2011). “Programa para Mejorar la Calidad del Aire en al Zona Metropolitana del Valle de México 2011-2020”, México, D.F.
- Committee on Tropospheric Ozone Formation and Measurement, Board on Environmental Studies and Toxicology, Board on Atmospheric Sciences and Climate, Commission on Geosciences, Environment, and Resources, National Research Council. " Rethinking the Ozone Problem in Urban and Regional Air Pollution". NATIONAL ACADEMY PRESS. Washington, D.C. 1991

- Consejo Nacional de Población –CONAPO– (2009). *Proyecciones de la Población 2005-2030* (Population Projections 2005-2030). <http://www.conapo.gob.mx/es/CONAPO/Proyecciones>. Accessed 05 April 2009.
- Costanza, V. & Seinfeld J.H. (1982). Optimal Emission Control Strategies for Photochemical Smog. *Environ.Sci.Technol.* 18(2), 98–102.
- Demerjian, K.L. (2000). *A review of national monitoring networks in North America*, *Atmospheric Environment*, 34, 1861-1884.
- Departamento del Distrito Federal –DDF– (1990). Programa Integral contra la Contaminación Atmosférica de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (PICCA). México.D.F.
- Departamento del Distrito Federal –DDF–, SEMARNAP, Secretaria de Salud y Gobierno del Estado de México. (1996). *Programa para Mejorar la Calidad del Aire en el Valle de México, 1995-2000 (Program to Improve Air Quality in the Valley of Mexico 1995-2000)*. pp 265. México.
- Dernie, J., Dumitrean, P. (2013). *UK Hydrocarbon Network Annual Report for 2012, Defra and Developed administrations*, Number 1.(Ricardo-AEA/R/ED47833 and ED46645).
- Dirección de Monitoreo Atmosférico, Secretaria del Medio Ambiente del Gobierno del Distrito Federal –DMA-SMA-GDF– (2010a). *Meteorology Data base*. <http://www.aire.df.gob.mx/default.php?opc=%27aKBhnmM=%27>, last accessed on March 29, 2016.
- Dirección de Monitoreo Atmosférico, Secretaria del Medio Ambiente del Gobierno del Distrito Federal –DMA-SMA-GDF– (2010b). *Air Quality Data base*, <http://www.aire.df.gob.mx/default.php?opc=%27aKBi%27> (last accessed on March 29, 2016).
- Directive 2008/50/EC (2008). *The European Parliament and of the Council of 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe*. Official Journal of the European Union.I.152 11.6.2008.
- Dodge, M.C. (1977). Combined use of modeling techniques and smog chamber data to derive ozone-precursor relationships. Pp. 881-889 in *International Conference on Photochemical Oxidant Pollution and its Control:Proceeding*, Vol. II., B. Dimitriades, ed. EPA/600/3-77-001b. U.S. Environmental Protection Agency, Environmental Sciences Research Laboratory, Research Triangle Park, N.C.
- Dominguez-Taylor, P., Ruiz-Suarez, L. G., Rosas-Perez, I., Hernández-Solis, J. M., & Steinbrecher, R. (2007). Monoterpene and isoprene emissions from typical tree species in forests around Mexico City. *Atmospheric Environment*, 41(13), 2780–2790.

- Dunlea, E. J., Herndon, S. C., Nelson, D. D., Volkamer, R. M., San Martini, F., Sheehy, P. M., Zahniser, M. S., Shorter, J. H., Wormhoudt, J. C., Lamb, B. K., Allwine, E. J., Gaffney, J. S., Marley, N. A., Grutter, M., Marquez, C., Blanco, S., Cardenas, B., Retama, A., Ramos Villegas, C. R., Kolb, C. E., Molina, L. T., and Molina, M. J. (2007). Evaluation of nitrogen dioxide chemiluminescence monitors in a polluted urban environment, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 2691-2704.
- Derwent, R. G., Jenkin, M. E., Passant, N. R., & Pilling, M. J. (2007). Reactivity-based strategies for photochemical ozone control in Europe. *Environmental Science & Policy*, 10(5), 445–453. <http://doi.org/10.1016/j.envsci.2007.01.005>
- Edgerton, S.A., Arriaga, J.L., Archuleta, J., Bian, X., Chow, J.C., Coulter, R.L., Neff, W., Petty, R., et al. (1999). *Particulate air pollution in Mexico City. A Collaborative Research Project*. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 49, 1221–1229.
- Environment Canada (1999). *National Ambient Air Quality Objectives for ground-level ozone*. Science Assessment document. ISBN 0-662-28042-3.
- Environment Canada –EC– (2014). *Canadian Ambient Air Quality Standards*; <http://www.ec.gc.ca/default.asp?lang=En&n=56D4043B-1&news=A4B2C28A-2DFB-4BF4-8777-ADF29B4360BD>. Accessed 15 April 2014.
- Environmental Canada –EC– (2016). Canadian Ambient Air Quality Standard. Environment and Climate Change Canada. <http://www.ec.gc.ca/default.asp?lang=En&n=56D4043B-1&news=A4B2C28A-2DFB-4BF4-8777-ADF29B4360BD> (ultimo acceso 9 abril de 2016).
- Environmental Protection Agency-New England –EPA-NE– and the Ambient Monitoring and Assessment Committee, Northeast States for Coordinated Air Use Management –NESCAUM– . (1995). Preview of 1994 Ozone Precursor Concentrations in the Northeastern U.S.
- ESRI.(2010). *Geostatistical Analyst Tutorial*. 1995-2010 ESRI, Inc.
- European Environmental Agency –EEA– (2012). *Air quality in Europe, 2012 report*. EEA, Copenhagen. ISSN 1725-9177.
- Evans, J., Levy, J., Hammitt, J., Santos-Burgoa, C., Castillejos, M., Caballero-Ramirez, M., et al. (2002). Health benefits of air pollution control, in Molina, L. T. and Molina, M. J.(Ed.), *Air Quality in the Mexico Megacity: an Integrated Assessment* (pp. 103-136). Kluwer Academic Publishers: Springer.
- Fast, J. D. and Zhong, S. (1998). Meteorological factors associated with inhomogeneous ozone concentrations within the Mexico City basin, *J. Geophys. Res.*, 103, 18927–18946.

- Federal Register 73. (2008). *National Ambient Air Quality Standards for Ozone*; Final Rule Federal Register / Vol. 73, No. 60 / Thursday, March 27, 2008 / Rules and Regulations 73 FR 16436, Mar 27.
- Finlayson-Pitts, B. J. and Pitts, J. N.: Chemistry of the upper and lower atmosphere, Academic Press, USA, 2000.
- Fortner, E. C., Zheng, J., Zhang, R., Knighton, W. B., Volkamer, R. M., Sheehy, P., Monila, L., & André, M. (2009). Measurements of volatile organic compounds using proton transfer reaction–mass spectrometry during the MILAGRO 2006 campaign. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(2), 467-481.
- Foy, B., Caetano, E., Magaña, V., Zitácuaro, A., Cárdenas, B., Retama, A., Ramos, R., Molina, L. T., and Molina, M. J. (2005). *Mexico City basin win circulation during the MCMA-2003 field campaign*, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 2267–2288.
- Foy, B. D., Varela, J. R., Molina, L. T., & Molina, M. J. (2006). Rapid ventilation of the Mexico City basin and regional fate of the urban plume. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6(8), 2321-2335.
- Foy, B., Fast, J. D., Paech, S. J., Phillips, D., Walters, J. T., Coulter, R. L., Martin, T. J., Pekour, M. S., Shaw, W. J., Kasten-deuch, P. P., Marley, N. A., Retama, A., and Molina, L. T. (2005). Basin- scale wind transport during the MILAGRO field campaign and comparison to climatology using cluster analysis, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 1209–1224.
- Gamas, E., Magdaleno, M., Díaz, L., Schifter, I., Ontiveros, L., Álvarez-Cansino, G. (2000). Contribution of liquefied petroleum gas to air pollution in the metropolitan area of Mexico City. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 50, 188–198.
- García, A. R., Volkamer, R., Molina, L. T., Molina, M. J., Samuelson, J., Mellqvist, B., Galle, S. C., Herndon, S. C., and Kolb, C. E. (2006). Separation of emitted and photochemical formaldehyde in Mexico City using a statistical analysis and a new pair of gas-phase tracers, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 4545-4557.
- Gasca, J., Castillo, H., Jaimes, J. L., & González, U. (2004). The impact of liquefied petroleum gas usage on air quality in Mexico City. *Atmospheric Environment*, 38(21), 3517–3527.
- Garzón J.P., Huertas J.I., Magaña M., Huertas M.E., Cárdenas B., Watanabe T., Maeda T., Wakamatsu S., Blanco S. (2015). Volatile organic compounds in the atmosphere of Mexico City, *Atmospheric Environment*. 119: 415-429.
- GeryMW, Crouse RR. (1990). User's Guide for Executing OZIPR. Research Triangle Park, N.C. U.S. Environmental Protection Agency. EPA-9D2196NASA.

- Goovaerts P. (2006). *Geostatistical analysis of disease data: accounting for spatial support and population density in the isopleth mapping of cancer mortality risk using area to point Poisson kriging*. *International Journal of Health Geographics*. 2006, 5:52. <http://www.ij-healthgeographics.com/content/5/1/52>. Accessed 06 February 2014.
- de Gouw, J. A., Welsh-Bon, D., Warneke, C., Kuster, W. C., Alexander, L., Baker, A. K., & Zaveri, R. (2009). Emission and chemistry of organic carbon in the gas and aerosol phase at a sub-urban site near Mexico City in March 2006 during the MILAGRO study. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(10).
- Gros, V., Sciare, J., Yu, T. (2007). *Air-quality measurements in megacities: Focus on gaseous organic and particulate pollutants and comparison between two contrasted cities, Paris and Beijing*, *Comptes Rendus Geoscience*, 339 (11–12), 764-774.
- Guenther, A. B., Zimmerman, P. R., Harley, P. C., Monson, R., & Fall, R. (1993). Isoprene and monoterpene emission rate variability: model evaluations and sensitivity analyses. *Journal of Geophysical Research* 98(D7), 12609–12617.
- Hafner H., MacDonald P. C., Brown G.S., Funk H.T. (2004). “Analysis of Photochemical Assessment Monitoring Station (PAMS) Data Final Work Plan”. SoCAB, USA.
- Hibler, M. (2003). *Taking Control of Air Pollution in Mexico City*. Reports (International Development Research Centre. <http://www.idrc.ca/EN/Documents/taking-control-pollution-mexico-city.pdf>. Accessed 28 April 2014.
- Huerta, G., Sansó, B., Stroud, J.R. (2004). A spatiotemporal model for Mexico City ozone levels. *Applied Statistics* 53 (2), 231–248.
- Huerta G. and B. Sansó. (2007). Time-varying models for extreme values. *Environ. Ecol. Stat.* 14, 285-299.
- Instituto Mexicano del Petróleo –IMP– (1998). *Investigación sobre materia particulada y deterioro atmosférico, IMADA-AVER* (Research on particulate matter and atmospheric deterioration). Subdirección de Protección Ambiental. México.
- Instituto Nacional de Estadística Geografía e Informática –INEGI– (2005). *Estadísticas del Medio Ambiente del Distrito Federal y Zona Metropolitana 2002* (Environment Statistics of the Federal District and Metropolitan Area 2002). México.
- Jacobson M. Z. (2012). *Air pollution and global warning: history, science, and solutions*. 2nd edition. Cambridge University Press, Ny, USA. ISBN 978-1-107-69115-5.
- Jaimes P.M., Bravo A.H., Sosa E.R., Sánchez A.P.; Analysis of the Tendency and Comparison of the Atmospheric Pollution for Ozone in Mexico City and Los Angeles.

- (2005). 98th Annual Conference & Exhibition of the Air & Waste Management Association. Minneapolis, Minnesota. June, 2005.
- Jaimes P.M., Bravo A.H., Sosa E.R., Cureño G.I.V., Retama H.A., Granados G.G., Becerra A.E. (2012). "Surface ozone concentration trends in Mexico City Metropolitan Area". 105th Annual Conference & Exhibition of the Air & Waste Management Association. San Antonio, Texas, USA. June.
- Jazcilevich A., García. A. and Ruiz-Suárez L.G. (2003). A study of air flow patterns affecting pollutant concentrations in the central region of México. *Atmos. Environ.* 27, 183-193.
- Karl, T., E. Apel, A. Hodzic, D. D. Riemer, D. R. Blake, and C. Wiedinmyer (2009) Emissions of volatile organic compounds inferred from airborne flux measurements over a megacity, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 271-285.
- Kelly, F.J. (2003). *Oxidative stress: its role in air pollution and adverse health effects*. *Occup Environ Med*, 60, 612–616.
- Kleinman, L. I., Daum, P. H., Lee, Y. N., Nunnermacker, L. J., Springston, S. R., Weinstein-Lloyd, J., and Rudolph, J. (2005). A comparative study of ozone production in five US metropolitan areas, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 110, D02301, doi:10.1029/2004JD005096.
- Kübler J. (2001). *Integrated Assessment of Photochemical Air Pollution Control Strategies: Method Development and Application to the Swiss Plateau*. Tesis de Doctorado. Lausanne, EPFL.
- Lee J.B. *Air quality Monitoring Network in Seoul Metropolitan. Better Air Quality Conference*. Hong Kong, 5-7 dec 2012. <http://www.baq2012.org/assets/Uploads/3.-Air-Quality-Monitoring-System-in-Seoul-Lee3.pdf> . Accessed 08 April 2014.
- Lei, W., de Foy, B., Zavala, M., Volkamer, R., and Molina, L. T. (2007). Characterizing ozone production in the Mexico City Metropolitan Area: a case study using a chemical transport model, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 1347–1366.
- Lei, W., Zavala, M., Foy, B. D., Volkamer, R., & Molina, L. T. (2008). Characterizing ozone production and response under different meteorological conditions in Mexico City. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8(24), 7571-7581.
- Lei, W., M. Zavala, B. de Foy, R. Volkamer, M.J. Molina, and L.T. Molina (2009) Impact of primary formaldehyde on air pollution in the Mexico City Metropolitan Area, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 2607-2618.
- Los Alamos National Laboratory and Instituto Mexicano del Petroleo–LAN/IMP– (1994). *Mexico City Air Quality research Initiative*. Los Alamos, USA.

- Luecken, D. J., & Mebust, M. R. (2008). Technical challenges involved in implementation of VOC reactivity-based control of ozone. *Environmental Science & Technology*, 42(5), 1615-22.
- Lurmann, F.W., and Main, H.H. (1992). *Analysis of the Ambient VOC data Collected in the Southern California Air quality Study*. Final Report, ARB Contract A832-130, California Air Resources Board, Sacramento, CA.
- Mao, J., Ren, X., Chen, S., Brune, W. H., Chen, Z., Martinez, M., Harder, H., Lefer, B., Rappengluck, B., Flynn, J., and Leuchner, M. Atmospheric oxidation capacity in the summer of Houston 2006: comparison with summer measurements in other metropolitan studies. (2010). *Atmos. Environ.* 44(33): 4107-4115.
- 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., 2007. Air quality in North America's most populous city – overview of the MCMA-2003 campaign, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 2447-2473.
- 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. (2010) An overview of the MILAGRO 2006 Campaign: Mexico City emissions and their transport and transformation, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 8697-8760.
- Mudway, I.S & Kelly, F.J. (2000). *Ozone and the lung: a sensitive issue*, *Molecular Aspects of Medicine*, 21(1-2), 1-48.
- Mugica, V., Watson, J., Vega, E., Reyes, E., Ruiz, M. E., & Chow, J. (2002). Receptor model source apportionment of non-methane hydrocarbons in Mexico City. *The Scientific World Journal*, 2, 844-860.
- Mugica, V., Ruiz, M. E., Watson, J., Chow, J., (2003). Volatile aromatic compounds in Mexico City atmosphere: levels and source apportionment. *Atmosfera*, 16, 15–27.
- NARSTO (2000). “*An Assessment of Tropospheric Ozone Pollution*”: A North American Perspective, June.
- Olivotto, C., Bottenheim, J.W. (1998). *Canadian NOx/VOC Science Assessment: science and policy linkages*. *Environmental Pollution* vol. 102 issue 1. p. 619-624.
- Organización Mundial de la Salud –OMS– (2002). “Informe sobre la salud en el mundo 2002. Reducir los riesgos y promover una vida sana”. Ginebra.
- Organización Mundial de la Salud –OMS– (2002). “Informe sobre la salud en el mundo 2002. Reducir los riesgos y promover una vida sana”. Ginebra.

- Organización Mundial de la Salud –OMS– (2006). “Guías de la calidad del aire de la OMS relativas al material particulado, el ozono, el dióxido de nitrógeno y el dióxido de azufre”, actualización mundial 2005, resumen de la evaluación de riesgos. Ginebra.
- Organización Panamericana de la Salud –OPS– (2002). *La salud en las Américas* (Health in the Americas). Publicación Científica N°587, OPS, Washington, D.C., Estados Unidos, vol. 1.
- Parrish, D. D., A. Stohl, C. Forster, E. L. Atlas, D. R. Blake, P. D. Goldan, W. C. Kuster, and J. A. de Gouw (2007), Effects of mixing on evolution of hydrocarbon ratios in the troposphere, *J. Geophys. Res.*, 112.
- PNUMA, SMA, Centro GEO (2003). *Perspectivas del medio ambiente* (Environment Outlook). Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente Oficina Regional para América Latina y el Caribe (ORPALC). México, D. F. <http://www.pnuma.org/geociudades/PDFs/geomexico.pdf>. Accessed 04 February 2009.
- Reyes H., H. Vaquera and J. Villasenor (2009). Estimation of trends in high ozone levels using the quantiles of the distribution GEV. *Environmetrics* 21, 470-481.
- Riveros H.G., Tejeda J., Ortiz L., Julián-Sánchez A., and Riveros-Rosas H. (1995). Hydrocarbons and Carbon Monoxide in the Atmosphere of Mexico City. *Journal of the Air & Waste Management Association*. 45(12):973-980.
- Rodriguez S., Huerta G. & Reyes H. (2016). A study of trends for Mexico City ozone extremes: 2001-2014. *Atmosfera* 29(2), 107-120.
- Ruíz, M.E., J.L. Arriaga J.L., García, I. (1996). *Determinación de compuestos orgánicos volátiles en la atmósfera de la Ciudad de México mediante el uso de sistemas ópticos y métodos convencionales* (Determination of volatile organic compounds in the atmosphere of Mexico City by using methods and optical systems conventional). *Atmósfera*, 9,119-135.
- Russell, A., Milford, J., Bergin, M. S., McBride, S., McNair, L., Yang, Y., Stockwell, W. R., and Croes, B. (2005). Urban ozone control and atmospheric reactivity of organic gases, *Science*, 269, 491– 495.
- Sala O., R. Jackson, H. Mooney, R. Howarth. (2000). *Methods in ecosystem science*. Springer-Verlag, New York, USA. 426 p.
- Secretaría de Salud. (2002). *Norma Oficial Mexicana NOM-020-SSA1-1993* (Mexican Air Quality Standard for Ozone). *Salud Ambiental*. Diario Oficial de la Federación. México, D.F. Tomo DLXXXIX, no.25.pp 47-53.

- Secretaría del Medio Ambiente-Gobierno del Distrito Federal (SMA-GDF). (2009). Calidad del aire en la Ciudad de México, informe 2008. Gobierno del Distrito Federal, México D.F.
- Secretaría del Medio Ambiente del Gobierno del Distrito Federal –SMA-GDF– (2010a). *Calidad del Aire en la Ciudad de México, Informe 2009* (Air Quality Mexico City, 2009 Report). México, D.F.
- Secretaría del Medio Ambiente del Gobierno del Distrito Federal –SMA-GDF– (2010b). *Inventario de emisiones de contaminantes criterio de la ZMVM 2008* (Emissions inventory of criteria Pollutants of Mexico City Metropolitan zone, 2008). México, D.F.
- Secretaría del Medio Ambiente del Gobierno del Distrito Federal –SMA-GDF– (2012). *Calidad del Aire en la Ciudad de México, 25 años de monitoreo atmosférico (1986-2011)* (Air Quality Mexico City, 25 year of air Monitoring 1986-2011). México, D.F.
- Secretaría del Medio Ambiente del Gobierno del Distrito Federal –SMA-GDF– (2012a). *Inventario de emisiones de contaminantes criterio de la ZMVM 2010* (Emissions inventory of criteria Pollutants of Mexico City Metropolitan zone, 2010). México, D.F.
- Secretaría del Medio Ambiente del Gobierno del Distrito Federal –SEDEMA-GDF–. (2013). *Inventario de Emisiones Contaminantes y de Efecto Invernadero, Zona Metropolitana del Valle de México*. México, D.F.
<http://www.sedema.df.gob.mx/flippingbook/inventario-emisioneszmvm2012/#p=1>
- Secretaría del Medio Ambiente del Gobierno del Distrito Federal –SEDEMA-GDF–. (2016). Base de datos del SIMAT, de la Red Automática de Monitoreo Atmosférico (RAMA). <http://www.aire.df.gob.mx/default.php> (Accessed 9 April 2016).
- Seguel, R. J., Morales R.G.E., Manuel A. Leiva M.A. (2012). *Ozone weekend effect in Santiago*, Chile. *Environmental Pollution*, 162, 72-79.
- Seinfeld, J., et al., *Rethinking the Ozone Problem in the Urban and Regional Air Pollution*, National Research Council, National Acad. Press, Washington, D. C., 1992.
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 2006. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. Second edition. Wiley, New York.
- Sexto B., Vaquera H., Arnold B. (2013). Use of the Dagum Distribution for Modeling Tropospheric ozone levels. *Journal of Environmental Statistics*. 5(5).
- Sharkey, T. D., Wiberley, A. E., & Donohue, A. R. (2008). Isoprene emission from plants: why and how. *Annals of Botany*, 101(1), 5–18.

- Sheehy, P. M., Volkamer, R., Molina, L. T., & Molina, M. J. (2010). Oxidative capacity of the Mexico City atmosphere: Part 2: A ROx radical cycling perspective. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 6993-7008.
- Shirley, T. R., Brune, W. H., Ren, X., Mao, J., Leshner, R., Cardenas, B., Volkamer, R., Molina, L. T., Molina, M. J., Lamb, B., Velasco, E., Jobson, T., and Alexander, M. (2006). Atmospheric oxidation in the Mexico City Metropolitan Area (MCMA) during April 2003, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 2753–2765.
- Sillman, S. and West, J. J. (2009). Reactive nitrogen in Mexico City and its relation to ozone-precursor sensitivity: results from photochemical models, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 3477-3489, doi:10.5194/acp-9-3477-2009.
- Sistema de Información Nacional de Calidad del Aire –SINCA– (2014). *Ministerio del Medio Ambiente, Chile*. <http://sinca.mma.gob.cl/index.php/region/index/id/M>. Accessed 04 April 2014.
- Sistema Meteorológico Nacional –SMN– (2010). *Meteorological National Data base*. February 2010.
- Song, J., Lei, W., Bei, N., Zavala, M., Foy, B. D., Volkamer, R., & Molina, L. T. (2010). Ozone response to emission changes: a modeling study during the MCMA-2006/MILAGRO Campaign. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(8), 3827-3846.
- Sosa, E.R., Bravo, A. H., Mugica, A. Y., Sanchez, L. P., Bueno, E., Krupa, S. (2009). *Levels and source apportionment of volatile organic compounds in southwestern area of Mexico City*. *Environmental Pollution*, 157, 1038–1044.
- Stephens, S., Madronich, S., Wu, F., Olson, J. B., Ramos, R., Retama, A., & Munoz, R. (2008). Weekly patterns of México City's surface concentrations of CO, NOx, PM10 and O3 during 1986–2007. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8(17), 5313-5325.
- Stoeckenius, T., & Russell, J. (2005). Survey of HRVOC Regulations. ENVIRON International Corporation. USA, California.
- Synspec BV, Groningen, Holanda. (2006). GC955-611-811 POCP Product Datasheet.pdf.<http://www.et.co.uk/docs/GC955-611-811%20POCP%20Product%20Datasheet.pdf> (Accessed 9 april, 2016)
- The National Commission for Knowledge and Use of Biodiversity –CONABIO– (2010). *Vegetación y Uso de Suelo 1:500000, 250 metros 2005*. <http://www.conabio.gob.mx/informacion/gis/>. Accessed 15 January 2010.
- Tie, X., Madronich, S., Li, G., Ying, Z., Zhang, R., Garcia, A. R., Lee-Taylor, J., & Liu, Y. (2007). Characterizations of chemical oxidants in Mexico City: A regional chemical dynamical model (WRF-Chem) study. *Atmospheric Environment*, 41(9), 1989-2008.

- Tsai, D-H. Wang J-L., Wang, Ch-H., Chan, Ch-Ch. (2008). A study of ground-level ozone pollution, ozone precursors and meteorological conditions in central Taiwan. *Journal of Environmental Monitoring*. 10:109-118.
- Turco, R.P. *Earth Under Siege: From Air Pollution to Global Change*. 2nd Edition. Oxford University Press, USA, 2002.
- UK-Air (2016). *Air Quality Monitoring Network*. Available at: <http://uk-air.defra.gov.uk/networks/network-info?view=hc> (last accessed on March 29, 2016).
- UNEP y OMS. *Integrated Assessment of Black Carbon and Tropospheric Ozone: Summary for Decision Makers.*, ed. Bart Ullstein. Banson, UK. 2011.
- United Nations Environment Programme –UNEP–. (1992). *World Health Organization. Urban Air Pollution in Megacities of the World*, p. 230. Blackwell Publishers, ISBN 0-631-18404.
- U.S. Environmental Protection Agency –US-EPA– (1978). Site Selection for the Monitoring of Photochemical Air Pollutants. EPA-450/3.78-013. Office of Air Quality Planning and Standards, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC.
- U.S. Environmental Protection Agency –US-EPA– (1994). *Photochemical Assessment Monitoring Stations Implementation Manual*. Office of Air Quality Planning and Standards. Research Triangle Park, NC. EPA-454/B-93-051.
- U.S. Environmental Protection Agency –US-EPA– (1996). Photochemical Assessment Monitoring Stations – 1996 Data Analysis Results Report. EPA-454/R-96-006.
- U.S. Environmental Protection Agency –US-EPA– (1997). Network design for SLAMS, NAMS, and PAMS. Code of Federal Regulations, Title 40, Part 58, Appendix D. U.S. Environmental Protection Agency.
- U.S. Environmental Protection Agency –US-EPA– (1998). *SLAMS/NAMS/PAMS Network Review Guidance*, Office of Air Quality Planning and Standards, Research Triangle Park, North Carolina, EPA-454/R-98-003.
- U.S. Environmental Protection Agency –US-EPA– (2013). *Integrated Science Assessment for Ozone and Related Photochemical Oxidant*. National Center for Environmental Assessment-RTP Division Office of Research and Development. Research Triangle Park, NC. EPA 600/R-10/076F.
- U.S. Environmental Protection Agency –US-EPA– (2014a). *PAMS Network and Sites*. <http://www.epa.gov/ttnamti1/pamssites.html>. Accessed 02 February 2014.

- U.S. Environmental Protection Agency –US-EPA– (2014b). *green book*. <http://www.epa.gov/airquality/greenbook/define.html>. Accessed 01 April 2014.
- Vega, E., Mugica, V., Carmona, R., & Valencia, E. (2000). Hydrocarbon source apportionment in Mexico City using the chemical mass balance receptor model. *Atmospheric Environment* 34, 4121-4129.
- Velasco, E., Lamb, B., Westberg, H., Allwine, E., Sosa, G., Arriaga-Colina, J. L., Jobson, B. T., et al. (2007). *Distribution, magnitudes, reactivities, ratios and diurnal patterns of volatile organic compounds in the Valley of Mexico during the MCMA 2002 & 2003 field campaigns*. *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 329-353.
- Velasco, E., Márquez, C., Bueno, E., Bernabé, R. M., Sánchez, A., Fentanes, O., Wöhrnschimmel, H., Cárdenas, B., Kamilla, A., Wakamatsu, S., and Molina, L. T. (2008). Vertical distribution of ozone and VOCs in the low boundary layer of Mexico City. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8(12), 3061–3079.
- Velasco, E., Pressley, S., Grivicke, R., Allwine, E., Coons, T., Foster, W., Jobson, B. T., Westberg, H., Ramos, R., Hernández, F., Molina, L. T., and Lamb, B. (2009). Eddy covariance flux measurements of pollutant gases in urban Mexico City. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(19), 7325-7342.
- Velasco, E., Pressley, S., Grivicke, R., Allwine, E., Coons, T., Foster, W., Jobson, B.T., et al. (2009). Eddy covariance flux measurements of pollutant gases in urban Mexico City. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(19), 7325-7342.
- Velasco, E., Perrusquia, R., Jiménez, E., Hernández, F., Camacho, P., Rodríguez, S., Reatama, A. & Molina, L. T. (2014). Sources and sinks of carbon dioxide in a neighborhood of Mexico City. *Atmospheric Environment*, 97, 226-238.
- Volkamer, R., San Martini, F., Molina, L. T., Salcedo, D., Jimenez, J. L., Molina, M. J. (2007). A Missing Sink for Gas-Phase Glyoxal in Mexico City: Formation of Secondary Organic Aerosol, *Geophys. Res. Lett.*, 34.
- Volkamer, R., Sheehy, P., Molina, L. T., and Molina, M. J.: Oxidative capacity of the Mexico City atmosphere – Part 1: A radical source perspective. (2010). *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 6969–6991, doi:10.5194/acp-10-6969-2010.
- von Schneidmesser, E., Monks, P. S., & Plass-Duelmer, C. (2010). Global comparison of VOC and CO observations in urban areas. *Atmospheric Environment*, 44(39), 5053–5064.
- Wakamatsu, S., Ohara, T., Uno, I. (1996). *Recent trends in precursor concentrations and oxidant distributions in the Tokyo and Osaka areas*. *Atmospheric Environment* 30, 715–721.

- Wert, B. P., Trainer, M., Fried, A., Ryerson, T.B., Henry, B., Potter, W., Angevine, W.M., Atlas, E., Donnelly, S.G., Fehsenfeld, F.C., Frost, G.J., Goldan, P.D., Hansel, A., Holloway, J.S., Hubler, G., Kuster, W.C., Nicks D.K., Neuman, J.A., Parrish D.D., Schauffler, S., Stutz, J., Sueper, D.T., Wiedinmyer, C., Wisthaler. (2003). Signatures of terminal alkene oxidation in airborne formaldehyde measurements during TexAQS 2000, *J. Geophys. Res.*, 108, 4104
- Wöhrensimmel, H., Magaña, M., Stahel, W. A., Blanco, S., Acuña, S., Pérez, J. M., González, S., et al. (2010). Measurements and receptor modeling of volatile organic compounds in Southeastern Mexico City, 2000–2007. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(18), 9027–9037.
- Wiedinmyer, C., Tie, X., Guenther, A., Neilson, R., & Granier, C. (2006). Future changes in biogenic isoprene emissions: how might they affect regional and global atmospheric chemistry?. *Earth Interactions*, 10(3), 1-19.
- Winer, A. M., Peters, J. W., Smith, J. P., and James N. Pitts, J. (1974). Response of Commercial Comiluminescent NO-NO₂ Analyzers to Other Nitrogen-Containing Compounds, *Environ. Sci. Technol.*, 8, 13, 1118–1121.
- Whiteman, C. D., Zhong, S., Bian, X., Fast, J. D., and Doran, J. C. (2000). Boundary layer evolution and regional-scale diurnal circulations over the Mexico Basin and Mexican Plateau, *J. Geophys. Res.- Atmos.*, 105, 10 081–10 102.
- Wolff, G. T., & Korsog, P. E. (1992). Ozone control strategies based on the ratio of volatile organic compounds to nitrogen oxides. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 42(9), 1173–1177.
- Wood, E. C., Herndon, S. C., Onasch, T. B., Kroll, J. H., Canagaratna, M. R., Kolb, C. E., Worsnop, D. R., Neuman, J. A., Seila, R., Zavala, M., and Knighton, W. B.: A case study of ozone production, nitrogen oxides, and the radical budget in Mexico City. (2009). *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 2499–2516, doi:10.5194/acp-9-2499-2009,
- World Bank (2002). *Improving Air Quality in Metropolitan Mexico City: An Economic Valuation Quality Air Mexico*. The Management Policy Research Working Papers. http://www-wds.worldbank.org/external/default/WDSContentServer/TW3P/IB/2002/03/08/000094946_02022604025131/Rendered/PDF/multi0page.pdf. Accessed 28 April 2014.
- World Health Organization –WHO– (2006). *WHO Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide. Global update 2005*. WHO Press. Geneva Switzerland.
- World Meteorological Organization and International Global Atmospheric Chemistry – WMO/IGAC–.(2012). *Impacts of Megacities on air pollution and climate*. GAW Report No. 205.

- Yang, K-L., Ting, Ch-Ch., Wang, J-L., Wingenter, O.W., Chan, Ch-Ch. (2005). *Diurnal and seasonal cycles of ozone precursors observed from continuous measurement at an urban site in Taiwan*. Atmospheric Environment, 39 (18), 3221-3230.
- Yoo, E-Ch., Park, O-H.(2010). *A study on the formation of photochemical air pollution and the allocation of a monitoring network in Busan*. Korean J. Chem. Eng., 27(2), 494-503.
- Zavala, M., S. C. Herndon, R. S. Slott, E. J. Dunlea, L. C. Marr, J. H. Shorter, M. Zahniser, W. B. Knighton, T. M. Rogers, C. E. Kolb, L. T. Molina, M. J. Molina (2006). Characterization of On-Road Vehicle Emissions in the Mexico City Metropolitan Area Using a Mobile Laboratory in Chase and Fleet Average Measurement Modes during the MCMA-2003 Field Campaign, Atmos. Chem. Phys., 6, 5129- 5142.
- Zavala, M., Lei, W., Molina, M. J., and Molina, L. T.: Modeled and observed ozone sensitivity to mobile-source emissions in Mexico City, Atmos. Chem. Phys., 9, 39-55, doi:10.5194/acp-9-39-2009, 2009.
- Zhang, Y., & Dubey, M. K. (2009). Comparisons of WRF/Chem simulated O₃ concentrations in Mexico City with ground-based RAMA measurements during the MILAGRO period. Atmospheric Environment, 43(30), 4622-4631.